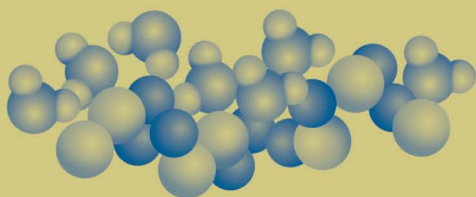


Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

Deuxième édition revue et augmentée



Electrochimie

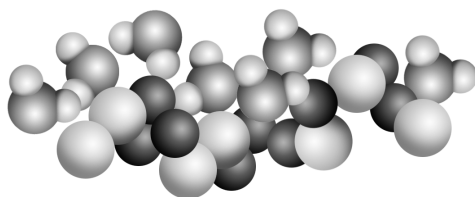
physique et analytique

Electrochimie

physique et analytique

Hubert H. Girault

Deuxième édition revue et augmentée



L'auteur et l'éditeur remercient l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne pour le soutien apporté à la publication de cet ouvrage.

La Fondation des Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR) publie principalement les travaux d'enseignement et de recherche de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), des universités et des hautes écoles francophones.

EPFL – Rolex Learning Center

Station 20

CH-1015 Lausanne

E-Mail : info@epflpress.org,

Tél. : +4121 693 21 30

<http://www.epflpress.org>

Deuxième édition revue et augmentée

© Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007, 2012

ISBN 978-2-88074-673-5, version imprimée

ISBN 978-2-88914-828-8, version ebook (PDF), doi.org/10.55430/3904EPAHG

Ce texte est sous license Creative Commons :



elle vous oblige, si vous utilisez cet écrit, à en citer l'auteur, la source et l'éditeur original, sans modifications du texte ou de l'extrait et sans utilisation commerciale

*A Freya-Merret, Jan-Torben
et Jördis*

AVANT-PROPOS

Pour des raisons historiques, l'électrochimie physique et l'électrochimie analytique sont souvent enseignées séparément. Le but de ce manuel est de rassembler ces deux sujets en un seul ouvrage, afin d'établir les liens entre les fondements physiques et les applications analytiques de l'électrochimie.

La philosophie a été de publier *in extenso* toutes les dérivations mathématiques afin que les lecteurs puissent, s'ils le désirent, suivre les calculs amenant aux résultats principaux. Cette approche rigoureuse a pour but de faire de ce livre un ouvrage de référence partant des principes les plus élémentaires.

A l'occasion de cette publication, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont fait découvrir la recherche en électrochimie :

- De mes années d'études en France, je remercie les enseignants de l'Ecole Nationale d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble (ENSEEG) pour avoir fait germer en moi l'intérêt pour cette science, et bien sûr mes parents pour leur soutien financier et leurs encouragements.
- De mes années en Angleterre, à tout seigneur tout honneur, ma reconnaissance la plus profonde va à Sir Graham Hills pour son approche scientifique et politique de la Science, et pour Lady Hills pour son amitié depuis le début de ma thèse à Southampton. Mon admiration va aussi au Professeur Martin Fleischmann (FRS) dont la force créatrice a toujours été une source d'inspiration et au Professeur Roger Parsons (FRS) dont la rigueur intellectuelle et la maîtrise de la thermodynamique se retrouvent quelque part, j'espère, dans cet ouvrage. Je ne saurais oublier le Professeur David Schiffrin qui m'a tant appris et auprès de qui j'ai passé des années si fructueuses. Grâce à eux, j'ai appris pendant ces années à découvrir l'électrochimie physique classique.
- De mes années en Ecosse date mon intérêt pour la chimie analytique. Je dois beaucoup aux Drs Graham Heath et Lesley Yellowlees qui m'ont fait découvrir un autre type d'électrochimie, et je tiens à faire part de mon admiration la plus sincère au Professeur John Knox (FRS) pour son approche très scientifique de la chromatographie et de l'électrophorèse capillaire.
- De mes années en Suisse, mes remerciements vont à Michael Grätzel pour son soutien lors de mon arrivée à Lausanne.

Bien sûr, un manuel comme celui-ci a été rodé sur quelques volées (expression suisse) ou quelques promotions (expression française) d'étudiants, et je remercie tous ceux, étudiants et assistant-doctorants, qui m'ont fait part de leurs commentaires sur ce texte et surtout sur ces opacités. Je remercie tout particulièrement le Dr Rosaria Ferrigno pour ces remarques toujours opportunes et rigoureuses, les Drs Pierre-François Brevet, Frédéric Reymond, David Fermin et Joël Rossier pour leurs nombreux conseils et le Dr Olivier Bagel pour avoir fait les expériences dont les résultats servent d'illustrations à certaines méthodes.

La recension de cet ouvrage par les Professeurs Jean-Paul Diard (ENSEEG, F) et Roger Parsons (Southampton, UK) fut très détaillée et je les remercie beaucoup pour leur travail. Je remercie aussi l'équipe des PPUR, en particulier Madame Flavia Catella et Monsieur Christophe Borlat, ainsi que Madame Anne Kummli et Monsieur Jean-François Casteu, pour leur coopération des plus cordiales.

Finalement, j'adresse plus qu'un grand merci au Dr Jödis Tietje-Girault pour son infaillible soutien au cours de toutes ces années depuis notre rencontre dans le Laboratoire du Professeur Graham Hills.

Pour cette deuxième édition, j'aimerais aussi remercier le Prof. J. Manzanares pour ses conseils sur l'approche statistique du potentiel rédox standard, le Prof. R. Fawcett pour ses conseils sur les valeurs de solvation des ions. J'aimerais aussi remercier Pierre Infelta, Jacques Josserand, Guillaume Mériquet et Michel Prudent pour leur collaboration.

TABLE DES MATIÈRES

	AVANT-PROPOS	VII
CHAPITRE 1	POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE	
	1.1 Potentiel chimique	1
	1.2 Rappel d'électrostatique	9
	1.3 Potentiel électrochimique d'union.....	23
	1.4 Potentiel électrochimique de l'électron	27
	1.5 Potentiel électrochimique de l'électron en solution	35
	Annexe 1A: Statistique de Fermi-Dirac	48
CHAPITRE 2	ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES	
	2.1 Potentiels rédox	55
	2.2 Piles et accumulateurs	80
	2.3 Diagramme de Pourbaix	86
	2.4 Potentiels standard de transfert.....	88
	2.5 Potentiométrie.....	98
	2.6 Membrane échangeur d'ions	118
	Annexe 2A: Potentiel rédox et orbitales frontières	122
CHAPITRE 3	SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES	
	3.1 Les liquides.....	125
	3.2 Aspects thermodynamiques de la solvation	128
	3.3 Aspects structuraux de la solvation ionique.....	144
	3.4 Interactions ions-ions.....	150
	3.5 Paires d'ions.....	170
	3.6 Méthodes computationnelles	177
	Annexe 3A: Statistique de Boltzmann	179
CHAPITRE 4	TRANSPORT EN SOLUTION	
	4.1 Transport dans les solutions ioniques	183
	4.2 Conductivité des électrolytes	188
	4.3 Influence de la concentration sur la conductivité	197
	4.4 Friction diélectrique.....	205
	4.5 Thermodynamique des systèmes irréversibles	215
	4.6 Aspects statistiques de la diffusion	219
	Annexe 4.A: Éléments de mécanique des fluides	228

CHAPITRE 5	INTERFACES ÉLECTRIFIÉES	
5.1	Tension interfaciale.....	235
5.2	Approche thermodynamique des interfaces.....	240
5.3	Thermodynamique des interfaces électrochimiques.....	244
5.4	Distribution spatiale des charges de polarisation.....	256
5.5	Structure des interfaces électrochimiques	285
CHAPITRE 6	PHÉNOMÈNES ÉLECTROCHIMIQUES ET MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES DE SÉPARATION	
6.1	Phénomènes électrochimiques	291
6.2	Electrophorèse capillaire	299
6.3	Méthodes électrochimiques de séparation analytique ...	310
6.4	Focalisation isoélectrique	323
6.5	Séparation électrochimiques des biopolymères	334
6.6	Chromatographie ionique	345
6.7	Méthodes électrochimiques de séparations industrielles.	349
CHAPITRE 7	AMPÉROMÉTRIE STATIONNAIRE	
7.1	Cinétique électrochimique	353
7.2	Réactions irréversibles – Courant contrôlé par la cinétique de la réaction rédox	356
7.3	Réactions réversibles – Courant limité par la diffusion	364
7.4	Electrodes à épaisseur de couche de diffusion contrôlée.	369
7.5	Réactions quasi réversibles – Courant limité par la diffusion et la cinétique	377
7.6	Réactions irréversibles – courant limité par la cinétique et la diffusion	383
7.7	Réactions quasi réversibles – Courant limité par la diffusion, la migration et la cinétique	384
7.8	Aspects expérimentaux de l'ampérométrie	385
CHAPITRE 8	MÉTHODES AMPÉROMÉTRIQUES D'ÉLECTRO-ANALYSE	
8.1	Ampérométrie transitoire à potentiel constant.....	391
8.2	Polarographie	408
8.3	Voltamétrie par impulsion (<i>pulsed voltammetry</i>)	417
8.4	Voltamétrie inverse (<i>stripping voltammetry</i>)	434
8.5	Voltamétrie en couche mince (<i>thin layer voltammetry</i>)...	435
8.6	Détecteurs ampérométriques pour la chromatographie en phase liquide	440
CHAPITRE 9	IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	
9.1	Fonction de transfert	441
9.2	Circuits élémentaires	446

9.3	Impédance d'un système électrochimique.....	454
9.4	Voltamétrie en tension alternative sinusoïdale surimposée	473
CHAPITRE 10	VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE	
10.1	Réactions réversibles – Diffusion linéaire semi-infinie ...	479
10.2	Réactions limitées par la cinétique électrochimique	488
10.3	Réactions EC	490
10.4	Transfert de charge aux interfaces liquide/liquide	502
10.6	Réactions surfaciques	510
10.7	Réactions réversibles – Diffusion semi-sphérique.....	526
10.8	Voltabsorptométrie.....	530
10.9	Semi-intégration	531
ANNEXE A	ANALYSE VECTORIELLE	
A.1	Systèmes de coordonnées	533
A.2	La circulation du vecteur champ.....	534
A.3	Le vecteur gradient	535
A.4	Le flux du vecteur champ	535
A.5	Théorème de Green-Ostrogradski	536
A.6	Equation de Poisson. Première équation de Maxwell	537
ANNEXE B	CONSTANTES PHYSIQUES	
B.1	Travail d'extraction des métaux.....	539
B.2	Enthalpies et entropies de formation des ions	541
B.3	Enthalpies et entropies d'hydratation des ions dans l'échelle du proton.....	543
B.4	Données physico-chimiques pour des solutions de NaCl.	544
B.5	Coefficients d'activité des sels.....	545
B.6	Enthalpies de formation et entropies standard absolues des ions aqueux.....	552
B.7	Potentiels redox standard.....	553
	LISTE DES SYMBOLES	559
	BIBLIOGRAPHIE RECOMMANDÉE	563
	INDEX THÉMATIQUE	567

POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE

1.1 POTENTIEL CHIMIQUE

Le potentiel chimique est l'outil thermodynamique de base qui permet de traiter les équilibres chimiques. Il permet de prédire si telle ou telle réaction peut s'effectuer spontanément, ou de prédire la composition en réactifs et en produits à l'équilibre. Dans cet ouvrage, nous allons traiter de réactions électrochimiques faisant intervenir des espèces chargées, électrons et ions. Afin de pouvoir faire appel à la méthodologie thermochimique, il convient en premier lieu de définir la notion de potentiel électrochimique qui sera l'outil essentiel utilisé pour caractériser aussi bien les réactions d'électrodes que les équilibres entre phases. Pour ce faire, rappelons d'abord la signification du potentiel chimique, et en particulier dans le cas d'une espèce en solution.

1.1.1 Définition thermodynamique

Considérons une phase composée d'espèces chimiques j . En y ajoutant une mole d'espèce chimique i tout en gardant constantes les valeurs extensives de la phase, c'est-à-dire les valeurs liées à ses dimensions (V, S, n_j), nous augmentons l'énergie interne U de la phase. En effet, nous ajoutons de l'énergie cinétique E_{trans} , de l'énergie de rotation E_{rot} et de l'énergie de vibration E_{vib} si i est une molécule, de l'énergie d'interactions entre les espèces E_{int} , peut-être de l'énergie électronique E_{el} si on a des états électroniques excités et de l'énergie liée à la masse des atomes E_{masse} si on considère les aspects radiochimiques, tel que

$$U = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} + E_{\text{int}} + E_{\text{masse}} \quad (1.1)$$

Ainsi, on définit le **potentiel chimique** de l'espèce i comme cette augmentation d'énergie interne due à l'ajout de cette espèce

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} \quad (1.2)$$

De façon générale, la variation d'énergie interne peut s'écrire sous forme différentielle

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.3)$$

En définissant l'énergie de Gibbs G par

$$G = U + pV - TS \quad (1.4)$$

on voit, en prenant la différentielle de chaque membre de cette équation et en remplaçant dU par l'expression (1.3), que

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

Cette expression nous donne une définition du potentiel chimique qui est en fait plus facile à réaliser expérimentalement.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (1.6)$$

Par définition, le potentiel chimique représente l'énergie de Gibbs partielle molaire \bar{G}_i .

En faisant une intégration à variables intensives constantes (Théorème d'Euler), on trouve

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.7)$$

En d'autres termes, le potentiel chimique μ_i peut être considéré comme le travail qu'il faudrait fournir à T & p constantes et à composition constante pour transférer une mole d'espèce i de l'infini à une phase.

Dans le cas d'un gaz pur, le potentiel chimique est en fait une énergie de Gibbs molaire :

$$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m = \frac{G}{n} \quad (1.8)$$

Avant de traiter le potentiel chimique d'une espèce en phase gazeuse, examinons par voie d'exemple l'influence de la pression sur l'énergie Gibbs molaire.

□ EXEMPLE

Calculons la variation d'énergie de Gibbs associée à la compression isotherme de 1 à 2 bar ($T = 298$ K) de l'eau (1) liquide supposée incompressible et (2) vapeur traitée comme un gaz parfait.

Raisonnons sur une mole, et considérons des quantités molaires

$$\Delta G_m = \int V_m dp$$

Pour l'eau liquide, le volume molaire ($V_m = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est constant si on fait l'hypothèse que l'eau est incompressible. Ainsi, on a

$$\Delta G_m = V_m \Delta p = 18 \cdot 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 10^5 (\text{Pa}) = 1,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour un gaz parfait, le volume molaire dépend de la pression, $V_m = RT/p$ d'où

$$\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = 1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit mille fois plus. □

La question plus générale que l'on peut se poser est de savoir comment varie le potentiel chimique avec la température et la pression. Le plus simple est de considérer un gaz monoatomique parfait, pour lequel la seule énergie à considérer est l'énergie cinétique des molécules. L'influence de la température peut être modélisée par la théorie cinétique des gaz. En effet, on peut montrer que l'énergie cinétique moyenne est $3kT/2$, c'est-à-dire directement proportionnelle à la température.

La variation du potentiel chimique avec la pression est traitée ci-dessous.

1.1.2 Potentiel chimique en phase gazeuse

Pour un gaz parfait ($pV = nRT$), le potentiel chimique μ pour une température donnée à partir d'une valeur standard définie lorsque la pression a la valeur standard p^\ominus de 1 bar (= 100 kPa). Ainsi, par intégration, le potentiel chimique pour une pression donnée p est relié au potentiel chimique standard par

$$\mu(T, p) - \mu^\ominus(T) = \int_{p^\ominus}^p V_m dp = \int_{p^\ominus}^p \frac{RT}{p} dp \quad (1.9)$$

soit

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (1.10)$$

On rappelle qu'un gaz parfait est défini comme un gaz dans lequel les molécules n'ont pas d'énergie d'interaction, et que par conséquent, un gaz réel ne peut être considéré comme parfait qu'à basse pression.

Le potentiel tend vers moins l'infini quand la pression tend vers zéro parce que l'entropie tend vers l'infini et que

$$\mu = G_m = H_m - TS_m \quad (1.11)$$

Lorsque la pression est suffisamment élevée, les interactions ne peuvent plus être négligées. Celles-ci sont attractives aux pressions moyennes et le potentiel chimique du gaz réel est de ce fait inférieur à celui qu'il serait si le gaz se comportait comme un gaz parfait. Par contre, à des pressions élevées, les interactions sont surtout répulsives et, dans ce cas, le potentiel chimique d'un gaz réel est supérieur à celui qu'il aurait si le gaz se comportait comme un gaz parfait.

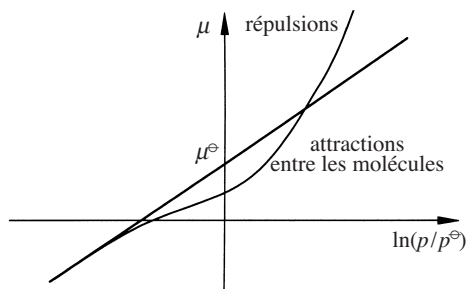


Fig. 1.1 Variation du potentiel chimique avec la pression.

Ces déviations du comportement d'un gaz réel par rapport au cas parfait, illustrées schématiquement sur la figure 1.1, sont prises en compte en ajoutant un terme correcteur à l'expression du potentiel chimique

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + RT \ln \phi = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right) \quad (1.12)$$

où ϕ s'appelle le **coefficient de fugacité** (sans dimension) et $f = \phi p$ la **fugacité**.

Le terme $RT \ln \phi$ représente le travail d'interaction des molécules. Étant donné que les gaz tendent à être parfaits aux basses pressions, on voit que $\phi \rightarrow 1$ quand $p \rightarrow 0$.

Le raisonnement développé ci-dessus pour un gaz pur s'applique également aux mélanges parfaits de gaz parfaits. Le potentiel chimique du constituant i d'un mélange parfait de gaz est donc donné par

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln y_i \quad (1.13)$$

avec p_i la pression partielle du constituant i et y_i la fraction molaire. L'état standard d'un constituant i correspond au gaz pur i considéré parfait et à la **pression standard** de 1 bar.

1.1.3 Potentiel chimique en phase liquide

En phase liquide, la proximité des molécules les unes des autres exclut l'inexistence de forces intermoléculaires comme dans le cas des gaz parfaits. On définit une solution idéale comme une solution dans laquelle les molécules des divers constituants sont si similaires qu'une molécule d'un constituant peut être remplacée par une molécule d'un autre constituant sans altérer la structure spatiale de la solution (e.g le volume) ni l'énergie moyenne des interactions intermoléculaires.

Dans le cas d'un mélange binaire A et B, cela signifie que A et B ont des dimensions similaires, et que les énergies d'interactions A-A, A-B et B-B sont presque égales (par exemple un mélange benzène-toluène).

Lorsqu'une phase liquide est en équilibre avec sa vapeur, le potentiel chimique de chaque espèce chimique est le même dans les deux phases. Si la solution est

idéale, ses constituants obéissent à la loi de Raoult $p_i = x_i p_i^*$ avec p_i la pression partielle du constituant i et p_i^* la pression de vapeur saturante du liquide pur qui est quasiment indépendante de la pression. Par analogie avec les gaz parfaits, une solution est dite idéale si le potentiel chimique de ses constituants s'écrit en fonction de la fraction molaire x_i dans le liquide

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^{\ominus, idéal}(T, p) + RT \ln x_i \quad (1.14)$$

où μ_i^* est le potentiel chimique du liquide pur.

L'égalité des potentiels chimiques entre la phase vapeur et la phase liquide conduit à la définition du potentiel chimique standard pour les solutions idéales qui est aussi quasiment indépendant de la pression

$$\mu_i^{\ominus, idéal}(T) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{p_i^*}{p^{\ominus}} \right) \quad (1.15)$$

Dans le cas du mélange benzène-toluène, la loi de Raoult s'applique pour toutes les valeurs des fractions molaires (solution parfaite).

Autre type de solutions idéales: les mélanges binaires A-B dans lesquels les molécules ne sont pas identiques, mais où un constituant est en excès par rapport à l'autre. Si A est en excès, il devient le solvant et B le soluté. Une telle solution est idéale dans la mesure où le remplacement d'une molécule de A par B ou de B par A a peu d'effets sur les propriétés de la solution, étant donné la dilution de B dans A. On appelle ce type particulier de solutions idéales une **solution idéalement diluée**.

1.1.4 Echelle des fractions molaires

Au niveau moléculaire, on peut dire que dans une solution idéalement diluée, les molécules de solutés n'interagissent pas entre elles, mais interagissent qu'avec les molécules du solvant qui les entourent. On retrouve ici l'analogie avec les gaz parfaits.

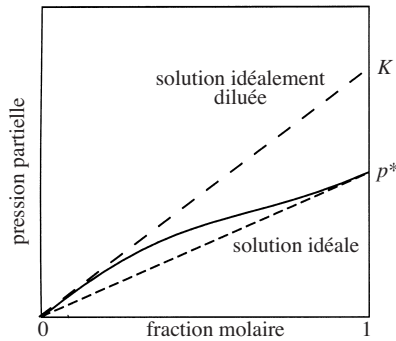


Fig. 1.2 Diagramme de la pression partielle pour un système binaire. Aux fractions molaires faibles (soluté), la pression partielle est proportionnelle à la fraction molaire (loi de Henry). Aux fractions molaires s'approchant de l'unité (solvant), la pression partielle est proportionnelle à la fraction molaire (loi de Raoult).

Dans une solution idéalement diluée, le solvant obéit à la loi de Raoult, c'est-à-dire quand $x_A \rightarrow 1$. Le potentiel chimique du solvant A s'écrit alors

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T, p) + RT \ln x_A \quad (1.16)$$

La déviation par rapport au comportement idéal (par exemple lorsque la concentration de B n'est plus négligeable par rapport à celle de A) peut être prise en compte en ajoutant un terme correcteur à l'expression du potentiel chimique

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^{\ominus, idéal}(T, p) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (1.17)$$

Puisque les solutions deviennent idéales quand $x_A \rightarrow 1$, on voit que dans cette limite $\gamma_A \rightarrow 1$.

En ce qui concerne le soluté, il obéit à la loi de Henry $p_B = x_B K_B$, où p_B est la pression partielle du soluté B, x_B la fraction molaire de B dans le liquide et K_B la constante de Henry qui a la dimension d'une pression et qui est quasiment indépendante de la pression.

Le potentiel chimique du soluté s'écrit alors

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, idéal dil}(T, p) + RT \ln x_B \quad (1.18)$$

avec $\mu_B^{\ominus, idéal dil}$ le potentiel chimique standard dans l'échelle des fractions molaires pour les solutions idéalement diluées. Il est important de remarquer que l'état standard est un état imaginaire que l'on aurait dans la limite $x_B \rightarrow 1$, c'est-à-dire une extrapolation du potentiel chimique du soluté en solution infiniment diluée jusqu'à l'état pur.

En d'autres termes, l'état standard est une solution pure de B qui se comporterait comme une solution idéalement diluée (fig. 1.3), et dans laquelle les molécules n'interagiraient pas entre elles. L'égalité des potentiels chimiques de B entre la phase vapeur et la phase liquide donne une définition du potentiel chimique standard pour les solutions idéalement diluées qui est aussi quasiment indépendant de la pression

$$\mu_B^{\ominus, idéal dil}(T) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT \ln \left(\frac{K_B}{p^{\ominus}} \right) \quad (1.19)$$

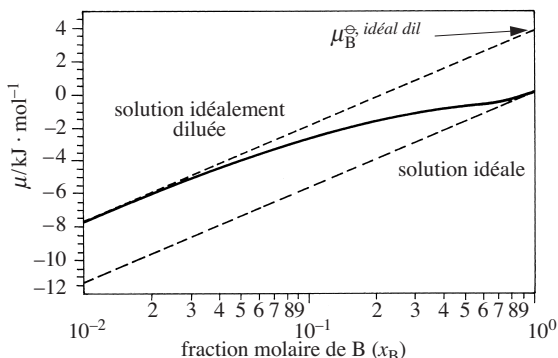


Fig. 1.3 Variation du potentiel chimique et définition du potentiel chimique standard à 25 °C dans l'échelle des fractions molaires pour une solution idéalement diluée (P. Infelta, EPFL).

Les déviations de l'idéalité peuvent aussi être prises en compte en ajoutant un terme correcteur au potentiel chimique

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, \text{idéal dil}}(T) + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \quad (1.20)$$

Le terme $RT \ln \gamma_B$ représente alors le travail d'interaction des molécules de soluté entre elles. Si le soluté est un sel, l'énergie d'interaction prédominante sera l'énergie d'interaction électrostatique. Nous montrerons dans la suite de cet ouvrage qu'il est possible de modéliser ce travail par une approche de mécanique statistique (sect. 3.4, théorie de Debye-Hückel).

Le produit $\gamma_B x_B$ s'appelle **activité** a_B de B et γ_B **coefficient d'activité**. Etant donné que les solutions deviennent idéalement diluées lorsque $x_B \rightarrow 0$, on voit que dans cette limite $\gamma_B \rightarrow 1$. L'activité a_B est en quelque sorte une fraction molaire effective comme l'illustre la figure 1.4.

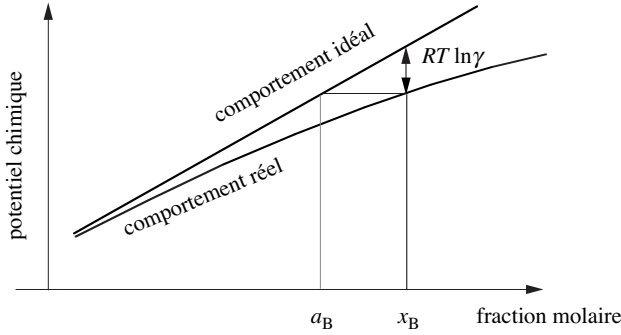


Fig. 1.4 Variation du potentiel chimique et comparaison par rapport au comportement idéal. Le travail d'interaction et l'activité en fonction de la fraction molaire.

1.1.5 Echelle des molalités

Pour les solutions diluées, on utilise fréquemment les échelles de composition de molalité (nombre de moles par kilogramme de solvant) ou de molarité (nombre de moles par litre de solution). Dans le cas des molalités (échelle de composition indépendante de la température) définies par

$$m_B = \frac{n_B}{n_A M_A} \quad (1.21)$$

où M_A est la masse molaire du solvant ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), nous avons

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A M_A m_B}{n_A + n_B} = x_A M_A m_B \quad (1.22)$$

qui, en remplaçant dans l'expression du potentiel chimique (1.20), conduit à

$$\mu_B(T, p) = \left[\mu_B^{\ominus, idéal\ dil}(T) + RT \ln \left(m^{\ominus} M_A \right) \right] + RT \ln \left(\frac{\gamma_B x_A m_B}{m^{\ominus}} \right) \quad (1.23)$$

où m^{\ominus} est la **molarité standard** de valeur $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. En fait, on peut récrire cette équation sous la forme

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, m}(T) + RT \ln \left(\gamma_B^m \frac{m_B}{m^{\ominus}} \right) \quad (1.24)$$

où $\mu_B^{\ominus, m}$ est le potentiel chimique standard dans l'échelle des molalités et $\gamma_B^m = x_A \gamma_B$ le coefficient d'activité dans l'échelle des molalités.

1.1.6 Echelle des molarités

Pour exprimer la fraction molaire d'un constituant en fonction de la molarité définie par

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1.25)$$

où V est le volume de la phase, nous posons

$$m_B = \frac{n_B}{n_A M_A} = \frac{n_B}{(n_A M_A + n_B M_B) - n_B M_B} = \frac{c_B}{d - c_B M_B} \quad (1.26)$$

où d représente la densité de la solution en $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$. En combinant les équations (1.20), (1.22) et (1.26), nous obtenons

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^{\ominus, c}(T) + RT \ln \left(\gamma_B^c \frac{c_B}{c^{\ominus}} \right) \quad (1.27)$$

où c^{\ominus} est la **molarité standard** de $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Le potentiel chimique standard dans l'échelle des molarités est défini en fonction du volume molaire V_{mA} du solvant par

$$\mu_B^{\ominus, c}(T) = \mu_B^{\ominus, idéal\ dil}(T) + RT \ln(V_{mA} c^{\ominus}) \quad (1.28)$$

et le coefficient d'activité par

$$\gamma_B^c = \frac{x_A d_0 \gamma_B}{d - c_B M_B} = \gamma_B^m \frac{d_0 m_B}{c_B} \quad (1.29)$$

où d_0 la densité du solvant pur ($= M_A / V_{mA}$).

Dans le cas des solutions diluées, les coefficients d'activité dans les échelles des molalités et des molarités sont égaux.

Note importante

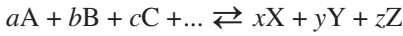
Dans la suite de cet ouvrage, nous traiterons principalement de potentiels chimiques dans l'échelle des molarités, et nous écrirons l'équation (1.27) en négligeant le terme « muet » c^{\ominus} et nous aurons ainsi sous la forme simplifiée suivante

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus + RT \ln(\gamma_B c_B) = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B \quad (1.30)$$

étant entendu que le terme du logarithme est sans dimension, et que le potentiel chimique standard et le coefficient d'activité sont relatifs à l'échelle des molarités.

1.1.7 Application des potentiels chimiques

Les potentiels chimiques sont des outils importants pour étudier le comportement des réactions chimiques. En effet, considérons la réaction



L'énergie de Gibbs de cette réaction sera définie comme la différence de travail pour ajouter les produits moins le travail pour ajouter les réactifs. Ainsi, l'énergie de Gibbs d'une réaction peut s'écrire comme une combinaison linéaire des potentiels chimiques :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = \sum_{\text{produits}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| \mu_i \quad (1.31)$$

où ν_i représentent les coefficients stœchiométriques. Cette définition montre qu'à l'équilibre, l'énergie de Gibbs d'une réaction est nulle car le travail pour ajouter les produits compense le travail pour retirer les réactifs.

A propos d'équilibre chimique, il est peut-être bon de rappeler la différence entre la réversibilité thermodynamique et l'inversabilité (réversibilité chimique) d'une réaction. La première correspond à une transformation infiniment lente où un quasi-équilibre existe à chaque étape infinitésimale de la réaction. La deuxième correspond à la faisabilité de la réaction inverse.

Dans le cas d'espèces chargées, le potentiel chimique représente aussi le travail pour transférer cette espèce du vide vers une phase, mais ce déplacement implique un travail électrostatique si la phase a un potentiel non nul. Afin de pouvoir quantifier ce travail, un bref rappel d'électrostatique élémentaire s'impose.

1.2 RAPPEL D'ÉLECTROSTATIQUE

1.2.1 Potentiel externe

Loi de Coulomb

Soit deux charges q_1 et q_2 dans le vide. La force exercée par q_1 sur q_2 est donnée par la loi de Coulomb qui s'écrit

$$\mathbf{f} = q_2 \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \hat{\mathbf{r}} = q_2 \mathbf{E} \quad (1.32)$$

où ϵ_0 s'appelle la **permittivité du vide** et \hat{r} représente le vecteur unitaire. La constante de proportionnalité $1/4\pi\epsilon_0$ est due au système d'unités SI et a pour unité $V \cdot m \cdot C^{-1}$ ou encore $m \cdot F^{-1}$ ($4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} F \cdot m^{-1}$).

Le champ électrique est défini comme le gradient du potentiel électrique (voir annexe A sur l'analyse vectorielle en fin d'ouvrage)

$$\mathbf{E} = -\text{grad } V \quad (1.33)$$

En coordonnées sphériques centrées sur la charge q_1 , une simple intégration de l'équation (1.32) en substituant l'équation (1.33) montre que le potentiel à la distance r de cette charge est

$$V(r) = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.34)$$

Pour une distribution discontinue de charges ponctuelles, les champs électriques sont additifs et par conséquent, le potentiel total est la somme des potentiels générés par chaque charge q_i :

$$V_{\text{total}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{r_i} \quad (1.35)$$

Théorème de Gauss

Pour calculer le potentiel dû à un objet chargé, un moyen relativement simple est l'application du théorème de Gauss qui stipule que le flux d'un champ sortant d'une surface fermée est égal à la charge contenue à l'intérieur de la surface divisée par la permittivité du milieu.

Dans le cas d'un objet sphérique conducteur de rayon R et de charge totale Q dans le vide (fig. 1.5), le flux sortant d'une sphère concentrique de rayon r est

$$4\pi r^2 \mathbf{E} \cdot \hat{r} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (1.36)$$

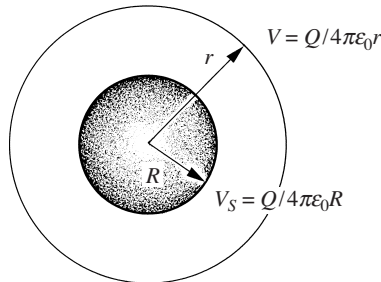


Fig. 1.5 Potentiel électrique autour d'un objet sphérique de rayon R portant une charge Q . La surface de Gauss est définie ici comme la sphère concentrique de rayon r .

Par intégration de l'infini ($V_\infty = 0$) et r , le potentiel à la distance r du centre de l'objet s'écrit:

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ pour } r > R \quad (1.37)$$

Le potentiel à la surface de l'objet est alors V_S .

$$V_S = Q / 4\pi\epsilon_0 R \quad (1.38)$$

Le potentiel et la charge d'un conducteur sont proportionnels

$$Q = CV \quad (1.39)$$

La constante de proportionnalité C s'appelle alors la **capacité** de l'objet.

Une autre façon d'écrire le théorème de Gauss est d'appliquer le théorème de Green-Ostrogradsky pour retrouver ce qui est souvent nommé l'**équation de Poisson** qui relie la divergence du champ électrique sortant d'une surface à la densité de charge volumique ρ contenue dans le volume défini par cette surface

$$\text{div } \mathbf{E} \quad (= \nabla \cdot \mathbf{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.40)$$

Théorème de Coulomb

Dans cet ouvrage, nous allons traiter des conducteurs et des électrodes métalliques. Pour évaluer un champ électrique près d'un conducteur, il est intéressant d'utiliser le théorème de Coulomb qui montre qu'au voisinage d'un conducteur en équilibre, près d'un point où la densité surfacique de charge est σ ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$), le champ électrique est normal à la surface et a pour expression dans le vide

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \hat{\mathbf{n}} \quad (1.41)$$

où $\hat{\mathbf{n}}$ représente le vecteur unitaire normal à l'élément de surface. Cette équation se démontre en prenant une surface de Gauss qui englobe un élément de surface dS

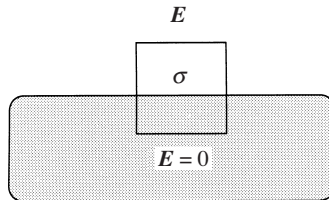


Fig. 1.6 Surface de Gauss englobant un élément de surface d'un conducteur chargé dont la densité surfacique de charge est σ .

comme illustré sur la figure 1.6 et en sachant qu'il n'y a pas de champ électrique à l'intérieur du conducteur à l'équilibre. En effet, s'il y avait un champ à l'intérieur de ce conducteur, des courants y circuleraient.

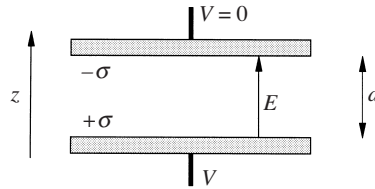
L'application du théorème de Gauss à l'intérieur du conducteur montre que ce dernier est électriquement neutre à l'équilibre.

Attention, le champ électrique près d'un plan uniformément chargé où la charge est répartie sur les deux faces s'écrit, à cause de la symétrie de part et d'autre du plan

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \hat{\mathbf{n}} \quad (1.42)$$

□ EXEMPLE

Calculons la capacité d'un condensateur plan constitué de deux plaques conductrices de surface S dont la densité surfacique de charge sur les faces internes sont respectivement σ et $-\sigma$, et séparées par une distance d .



La projection du champ électrique sur l'axe z est donnée par le théorème de Coulomb. Le champ est constant entre les deux plaques et s'écrit

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{V}{d}$$

où V est la tension aux bornes du condensateur. La charge du condensateur s'écrit ainsi

$$Q = \sigma S = \frac{\epsilon_0 S}{d} V = CV$$

et ainsi la capacité d'un condensateur plan est

$$C = \frac{\epsilon_0 S}{d}$$

□

Pression électrostatique

Considérons une distribution surfacique de charge σ sur un objet conducteur, comme illustrée sur la figure 1.7.

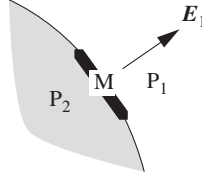


Fig. 1.7 Champ au voisinage d'un conducteur.

Soient deux points P_1 et P_2 infiniment voisins de part et d'autre du point M situé sur la surface. Le champ E_1 au point P_1 est égal à la somme du champ créé par l'élément de surface dS , que l'on peut appeler le champ local e_1 , et de celui créé par toutes les autres charges E . Ce dernier est le même en P_1 , en M et en P_2 vu la proximité infinitésimale de ces points.

$$E_1 = e_1 + E \quad (1.43)$$

et de même, celui au point P_2 est

$$E_2 = e_2 + E \quad (1.44)$$

Si l'intérieur de la phase est conducteur, E_2 est nul.

Par symétrie, le champ créé par l'élément de surface dS est le même en valeur absolue de part et d'autre de cet élément, et ainsi

$$e_1 + e_2 = 0 \quad (1.45)$$

On en déduit que

$$E_1 = 2E \quad (1.46)$$

Le champ E_1 est calculé par le théorème de Gauss et est aussi égal à

$$E_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \hat{n} \quad (1.47)$$

Les équations (1.46) et (1.47) permettent donc de définir le champ E créé par toutes les autres charges extérieures à dS

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \hat{n} \quad (1.48)$$

Ainsi, la force exercée sur l'élément de surface dS est

$$dF = \sigma dS E = \frac{\sigma^2}{2\epsilon_0} dS \hat{n} = p dS \hat{n} \quad (1.49)$$

On définit alors la pression électrostatique par

$$p = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0} \quad (1.50)$$

Potentiel externe et tension de Volta

Par définition, une **tension** représente une différence de potentiel entre deux points. Néanmoins, certains abus de langage tendent à utiliser le terme de potentiel pour désigner une tension.

La tension entre l'extérieur de la surface d'un objet chargé et le vide s'appelle **potentiel externe** et est désignée par la lettre grecque ψ dans la convention de Lange. Le potentiel externe est une quantité mesurable. Si l'objet est chargé positivement, le potentiel externe est positif, tandis que si l'objet est chargé négativement, le potentiel externe est négatif. Dans l'exemple de la figure 1.5, le potentiel externe correspond au potentiel juste à la surface de la sphère soit V_S .

La différence de deux potentiels externes entre deux objets chargés A et B s'appelle différence de potentiel de Volta ou **tension de Volta**.

1.2.2 Potentiel de surface

Pour toute phase condensée, la structure de la surface diffère de la structure interne. En particulier, le nombre de coordination des molécules de surface est moindre et ceci se traduit par le fait que ces molécules ont une énergie potentielle plus élevée que celles qui se trouvent au sein de la phase. Pour compenser cette différence d'énergie potentielle, le système s'organise en surface de façon à minimiser cette différence. Pour traiter des conséquences électrostatiques de cette réorganisation, il est utile au préalable de faire un bref rappel sur la polarisation de la matière et de présenter la notion de permittivité relative.

Polarisation de la matière

Etant donné qu'un atome possède une charge positive sur le noyau entouré d'un nuage d'électrons, l'application d'un champ électrique entraîne un décalage δ du centre de gravité des charges positives q et négatives $-q$. Le moment dipolaire résultant s'écrit

$$p = q\delta \quad (1.51)$$

S'il y a N atomes par unité de volume, le moment dipolaire par unité de volume sera donc égal à $Nq\delta$. Par définition, on appellera ce moment dipolaire volumique le vecteur polarisation \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = Np \quad (1.52)$$

En première approximation, nous faisons l'hypothèse que le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique qui l'induit

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (1.53)$$

où χ s'appelle la **susceptibilité électrique** et exprime la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer, ce qui va bien sûr dépendre des atomes contenus dans le matériau diélectrique.

Le moment dipolaire d'une molécule comprend le cas échéant un moment dipolaire statique et une série de termes de perturbation associés à la présence d'un champ électrique local \mathbf{E}_L

$$\mathbf{p} = \boldsymbol{\mu} + \alpha \mathbf{E}_L + \frac{1}{2} \beta \mathbf{E}_L \mathbf{E}_L + \frac{1}{6} \gamma \mathbf{E}_L \mathbf{E}_L \mathbf{E}_L + \dots \quad (1.54)$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment dipolaire permanent, α est la polarisabilité linéaire (tenseur de rang 2), β est l'hyperpolarisabilité ou polarisabilité de second ordre (tenseur de rang 3), et où γ est la polarisabilité de troisième ordre (tenseur de rang 4).

Le moment dipolaire volumique peut être décomposé en une somme de termes dépendants du champ appliqué \mathbf{E}

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \frac{1}{6} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (1.55)$$

où \mathbf{P}_0 est la polarisation permanente, $\chi^{(1)}$ la susceptibilité électrique linéaire (tenseur de rang 2), $\chi^{(2)}$ la susceptibilité électrique de second ordre (tenseur de rang 3 nul pour les milieux centro-symétriques) et $\chi^{(3)}$ la susceptibilité électrique de troisième ordre (tenseur de rang 4).

Bien que la molécule d'eau ait un moment dipolaire permanent, l'eau liquide a un moment dipolaire volumique nul à cause de l'agitation thermique des molécules.

La permittivité relative

Soit un condensateur plan constitué de deux lames conductrices séparées par un vide. Sa capacité qui relie la charge à la tension du condensateur est donnée par

$$C = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (1.56)$$

Si l'espace entre les lames est maintenant rempli par un matériau diélectrique, nous observons que la capacité est plus élevée, ce qui signifie que la tension est plus faible pour la même charge, ou encore que le champ électrique entre les lames est plus faible.

Si l'on considère les atomes du diélectrique situés près des lames, on peut définir une densité surfacique de charge de polarisation σ_{pol} .

Pour obtenir cette quantité, nous pouvons calculer le moment dipolaire résultant par unité de surface qui est d'une part le produit de la densité surfacique de charge de polarisation et de l'épaisseur du condensateur, et d'autre part est égal au produit du moment dipolaire volumique et du volume ramené à l'unité de surface

$$\sigma_{\text{pol}} d = \frac{PSd}{S} = Pd \quad (1.57)$$

où Sd est le volume entre les lames du condensateur plan. On voit ainsi que la densité surfacique de charge de polarisation est égale à la norme du vecteur moment dipolaire volumique.

σ_{pol} est de signe opposé à la charge libre σ accumulée sur les faces internes des plaques conductrices du condensateur plan. La charge de polarisation est induite par la charge libre. Si on décharge le condensateur, la charge libre disparaîtra par conduction dans les fils de contact, tandis que la charge de polarisation disparaîtra par relaxation.

En appliquant le théorème de Gauss à la surface indiquée en pointillé dans la figure 1.8, le champ électrique dans le diélectrique est alors donné par

$$E = \frac{\sigma_{\text{libre}} - \sigma_{\text{pol}}}{\epsilon_0} \quad (1.58)$$

ou encore en substituant les équations (1.53) et (1.57),

$$E = \frac{\sigma_{\text{libre}} - P}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{libre}}}{\epsilon_0} \frac{1}{1 + \chi} \quad (1.59)$$

Etant donné que le champ électrique est uniforme dans le diélectrique, la tension entre les bornes du diélectrique est simplement

$$V = Ed = \frac{\sigma_{\text{libre}} d}{\epsilon_0 (1 + \chi)} \quad (1.60)$$

et la capacité

$$C = \frac{\sigma_{\text{libre}} S}{V} = \frac{\epsilon_0 (1 + \chi) S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (1.61)$$

où ϵ_r est un facteur de proportionnalité qui relie la capacité d'un condensateur rempli d'un matériau diélectrique à celle du même condensateur dans le vide.

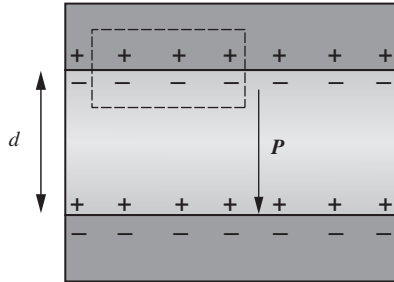


Fig. 1.8 Charges de polarisation à l'intérieur d'un condensateur plan.

ϵ_r s'appelle la **permittivité relative** ou **constante diélectrique** et est définie comme un nombre sans dimension. La terminologie constante diélectrique est à déconseiller car cette «constante» dépend de la fréquence de la tension appliquée aux bornes du condensateur et de la température. Dans le cas des liquides, la permittivité relative varie d'environ 2 pour des solvants non-polaires comme les alcanes, à plus de 100 pour le formamide (CHONH_2).

On définit aussi la **permittivité** du milieu ϵ comme

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \quad (1.62)$$

L'eau a une **permittivité relative statique** d'environ 78,4 à 20 °C. Cette valeur élevée est due aux effets collectifs des molécules dipolaires.

Si on applique un champ sinusoïdal aux bornes du condensateur, la permittivité relative reste égale à la valeur statique lorsque la fréquence augmente jusqu'à des fréquences de l'ordre du MHz. Cela signifie que même à des fréquences radio, les molécules d'eau peuvent se réorienter à la fréquence du champ imposé. A une fréquence d'environ $\nu = 10^8$ Hz, la permittivité relative décroît car les molécules ont trop d'inertie pour pouvoir suivre ces «flip-flop» répétitifs. Les dipôles oscillent dans un mouvement que l'on appelle **libration**. Aux fréquences supérieures, les molécules dipolaires sont comme figées et seuls les atomes de chaque molécule essaient de suivre le champ électrique. Dans cette gamme de fréquence infrarouge où les mouvements vibrationnels dominent, la permittivité relative vaut environ 5,2. A des fréquences encore plus élevées dans la gamme optique des fréquences

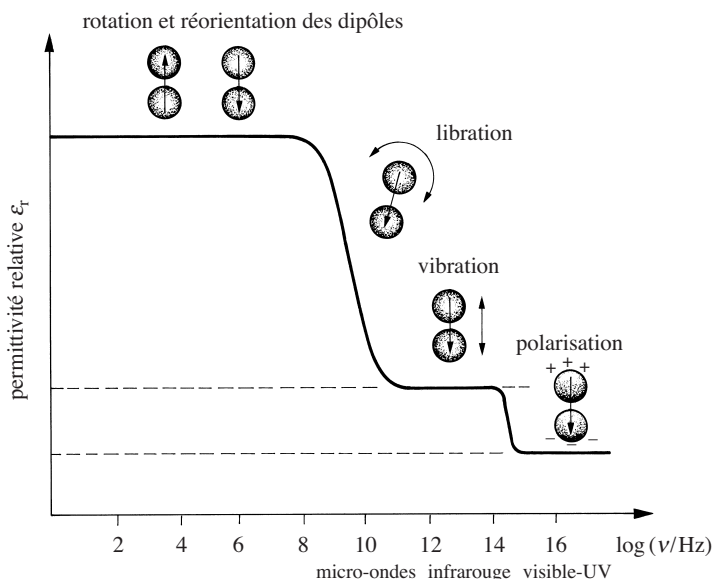


Fig. 1.9 Variation schématique de la permittivité relative de l'eau en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué.

($\nu > 10^{14}$ Hz), les noyaux des atomes «décrochent» et restent à leur tour figés. Seuls les électrons continuent d'osciller avec le champ. La permittivité relative appelée parfois *permittivité relative optique* est alors égale à 1,8. Les variations de la permittivité relative de l'eau avec la fréquence sont schématiquement représentées sur la figure 1.9.

□ EXERCICE

Montrer que le potentiel à la surface d'une sphère conductrice de rayon R portant une charge Q , couverte d'une couche de diélectrique d'épaisseur h et de permittivité relative ϵ_c et placée dans un milieu de permittivité relative ϵ_m est égale à

$$V_S = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_c} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+h} \right) + \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m(R+h)} \quad \square$$

Le vecteur déplacement électrique

En appliquant la première équation de Maxwell, on voit qu'il est possible de différencier la charge à l'intérieur d'une surface de Gauss, entre une charge libre et une charge due à une polarisation non uniforme

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\rho_{\text{libre}} + \rho_{\text{pol}}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0} - \frac{\operatorname{div} \mathbf{P}}{\epsilon_0} \quad (1.63)$$

Dans le cas des systèmes linéaires où le vecteur polarisation est proportionnel au champ électrique, il est possible d'écrire

$$\operatorname{div} \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0} \right) = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0} \quad (1.64)$$

ou encore, en définissant un vecteur déplacement électrique \mathbf{D} ,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.65)$$

nous avons ainsi

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (1.66)$$

La définition du vecteur déplacement électrique est utile pour exprimer ce qui se passe à la surface de contact entre deux matériaux diélectriques. En effet, l'application du théorème de Gauss permet de montrer facilement que la composante normale à la surface du vecteur \mathbf{D} présente une discontinuité à la surface de séparation de deux milieux si celle-ci porte une charge surfacique libre σ

$$\mathbf{D}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}} - \mathbf{D}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}} = \sigma \quad (1.67)$$

Il est également possible de montrer que la composante tangentielle du champ électrique est continue à la surface de séparation de deux milieux.

Ainsi, à une jonction métal | diélectrique, le champ électrique est nul dans le métal et par conséquent, les composantes tangentielles sont également nulles de part et d'autre de la surface. Le champ électrique dans le diélectrique est donc normal à la surface. Ceci est important lorsque l'on considère la distribution du potentiel électrique à la surface d'une électrode en solution.

Surface des liquides polaires

Dans les solvants polaires, les forces intermoléculaires sont, de par l'agitation thermique, en moyenne isotropes et aucune orientation particulière des dipôles n'a lieu.

Lorsqu'une nouvelle surface est créée, les molécules ayant une énergie potentielle fortement négative au sein de la solution doivent être transférées vers l'interface où leur énergie potentielle y est plus élevée (moins d'interactions intermoléculaires). Pour minimiser cet accroissement d'énergie potentielle, les molécules dipolaires à la surface ont tendance à s'aligner. En effet, les interactions dipôle-dipôle sont plus négatives lorsque ceux-ci sont alignés dans la même direction. La différence de potentiel à travers cette couche de dipôles orientés s'appelle le **potentiel de surface**. Celui-ci est désigné par la lettre grecque χ (attention, même symbole que pour la susceptibilité électrique), d'où son nom parfois de "potentiel chi" (convention de Lange). Ce potentiel de surface est considéré comme positif s'il croît de l'extérieur vers l'intérieur de la phase (dipôles orientés vers l'intérieur). Cette quantité ne peut être mesurée de façon absolue, mais peut être estimée par diverses approximations.

La chute de potentiel à travers une couche de dipôles alignés telle que schématisée par la figure 1.10, est celle d'une capacité équivalente

$$\Delta V = \frac{Q}{C} \quad (1.68)$$

avec C la capacité donnée pour un condensateur plan par

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (1.69)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative de la couche de dipôles, S la surface et d la distance de séparation entre les plans chargés, soit la longueur des dipôles.

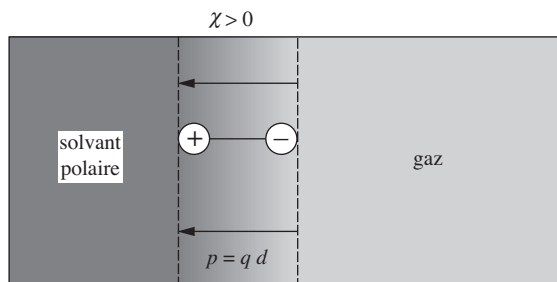


Fig. 1.10 Potentiel de surface de l'eau schématisé par un alignement de dipôles.

Dans le cas de n dipôles parfaitement alignés, le potentiel de surface est ainsi

$$\chi = \frac{n}{S} \frac{qd}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{N_s p}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.70)$$

où N_s est la densité de dipôles par unité de surface et p le moment dipolaire.

Dans le cas de solvants où les liaisons hydrogène existent, les molécules de surface cherchent également à minimiser leur excès d'énergie potentielle en optimisant le nombre de liaisons hydrogène. Dans le cas de l'eau, des études de spectroscopie non linéaire de surface ont montré que les molécules à l'interface air | eau ont une structure très ordonnée avec un renforcement des liaisons hydrogène et un alignement dipolaire.

□ EXEMPLE

Calculons le potentiel de surface χ de l'eau sachant que le moment dipolaire d'une molécule d'eau dans le vide est de 1,85 Debye. Comparer cette valeur à celle déduite à partir de mesures expérimentales et égale à environ 0,13 V.

Nous avons vu que l'eau a une permittivité relative d'environ 78,4 à 20 °C, et que cette haute valeur est due aux effets collectifs des molécules dipolaires. A une fréquence d'environ, $\nu = 10^8$ Hz, cette valeur tombe à 5,2 car les molécules ne peuvent plus suivre et restent avec la même orientation. Pour l'exemple considéré, nous supposons que la permittivité relative d'une monocouche d'eau orientée est donc égale à 5,2.

Le nombre de molécules d'eau par m^2 est le nombre de molécules d'eau par m^3 à la puissance 2/3.

$$N_s = \left[\frac{N_A}{V_{\text{mH}_2\text{O}}} \right]^{2/3} = \left[\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-6}} \right]^{2/3} = 1,03 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$$

où N_A est la constante d'Avogadro (souvent, N_A est appelé par abus de langage nombre d'Avogadro, ce qui est faux, car par définition et contrairement à une constante, un nombre n'a pas d'unités). L'aire moyenne par molécule est donc 10^{-19} m^2 , ce qui est raisonnable étant donné que le diamètre moyen d'une molécule d'eau est environ 300 pm.

Le moment dipolaire de l'eau dans le vide, souvent exprimé en vieilles unités des Debye, est égal à

$$p = 1,85 \text{ Debye} = 1,85 \cdot 3,33564 \cdot 10^{-30} = 6,17 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

On peut noter au passage que le moment dipolaire de l'eau en phase liquide est plus grand, environ égal à 2,6 Debye à cause des interactions entre les molécules. Pour les molécules de surface, cette valeur diminue vers la valeur en phase gazeuse.

En faisant l'hypothèse que nous pouvons en première approximation utiliser la valeur de la phase gazeuse à l'interface, nous pouvons calculer le potentiel de surface d'une monocouche d'eau parfaitement orientée

$$\chi = \frac{N_s p}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{(1,03 \cdot 10^{19}) \cdot (6,17 \cdot 10^{-30})}{(8,8542 \cdot 10^{-12}) \cdot 5,2} = 1,4 \text{ V}$$

C'est environ dix fois plus que mesuré, ce qui illustre que les considérations électrostatiques ne sont pas les seules à prendre en compte, et que outre l'agitation thermique, l'optimisation du nombre de liaisons hydrogène joue aussi un rôle très important à la surface de l'eau. □

Surface des électrolytes tensioactifs

Dans le cas des solutions électrolytiques, la différence de pénétration des cations et des anions dans la couche de surface peut résulter en la formation de «dipôles ioniques» de surface (fig. 1.11) qui génèrent un potentiel de surface. Cette différence de position vis-à-vis de l'interface est grande lorsqu'un des ions est amphiphile (moitié lipophile, moitié hydrophile) tels que les tensioactifs cationiques ou anioniques. Dans ce cas, l'ion amphiphile s'adsorbe en monocouche à la surface. Cette adsorption génère alors un potentiel de surface important.

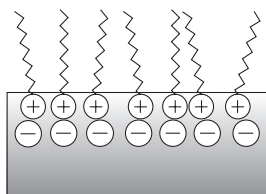


Fig. 1.11 Adsorption spécifique de tensioactifs cationiques conduisant à la formation d'un potentiel de surface négatif.

Surface des métaux

Les électrons libres ou de conduction au sein d'un métal sont soumis à un champ périodique de forces provenant d'ions fixes au sein d'un réseau symétrique. Lorsqu'une nouvelle surface est créée, les électrons et les ions à la surface subissent des forces asymétriques. Les électrons sont attirés vers le vide, car une expansion du gaz d'électrons vers l'extérieur induit un abaissement de leur énergie cinétique, mais deviennent alors soumis à une force coulombienne de rappel. En effet, il est possible de modéliser un métal par une distribution uniforme de charges positives localisées et des électrons mobiles (modèle du Jellium illustré à la figure 1.12). Ce débordement électronique (*spill over*) se traduit par la formation d'une région surfacique dipolaire. Le potentiel de surface qui en résulte est positif.

En conclusion, quelle que soit la nature de la phase considérée, on peut dire que le potentiel de surface dans les phases électrifiées résulte de façon générale de l'anisotropie des forces exercées sur les espèces situées à la surface.

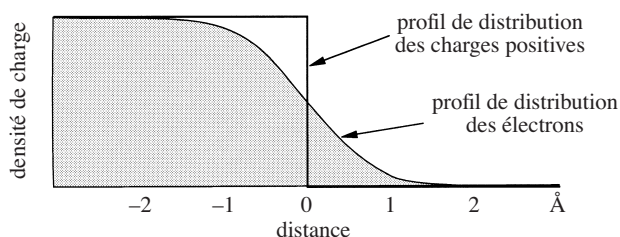


Fig. 1.12 Débordement des électrons à la surface d'un métal suivant le modèle du Jellium.

1.2.3 Potentiel interne ou potentiel de Galvani

Le potentiel de surface et le potentiel externe ont été définis à partir de modèles physiques. Ainsi, le travail pour transférer une mole d'ions de l'infini vers une phase chargée comprend deux termes :

- un terme électrostatique associé à la traversée de la couche de dipôles interfaciaux orientés $z_i F \chi$;
- un terme électrostatique associé à la charge de la phase $z_i F \psi$.

En effet, la charge d'une mole d'ions est $z_i F$, F étant la **constante de Faraday** égale à $N_A e = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, N_A étant la constante d'Avogadro et e la charge élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Ainsi, comme illustré à la figure 1.13, on peut définir le **potentiel interne** d'une phase comme la somme du potentiel de surface et du potentiel externe :

$$\phi = \chi + \psi \quad (1.71)$$

Il est utile d'insister sur le fait que ces potentiels correspondent à des tensions et sont donc des différences de potentiel. Le potentiel interne d'une phase est en fait la différence de potentiel entre le sein de la phase et l'infini.

Pour toute phase condensée conductrice, il est possible de définir un potentiel interne qui est constant dans tout l'intérieur de la phase. Les excès de charges ne peuvent se situer qu'à la surface des phases.

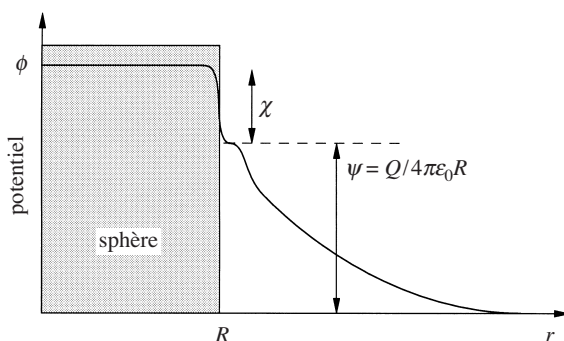


Fig. 1.13 Distribution radiale du potentiel pour une sphère métallique de rayon R portant une charge positive Q illustrant les contributions du potentiel externe ψ et du potentiel de surface χ . Le potentiel interne ϕ est constant à l'intérieur de la sphère.

1.2.4 Tension de Galvani

Si le potentiel de Galvani est constant à l'intérieur de chaque phase, cela suppose que toutes les différences de potentiel de Galvani entre deux phases en contact s'effectuent dans la région interfaciale. Cette distribution fait intervenir des accumulations de charges (positives ou négatives) générant une différence de potentiel $\Delta_{\alpha\beta}^{\beta}g(\text{charge})$ et

des contributions dipolaires générant une différence de potentiel $\Delta_{\alpha}^{\beta}g(\text{dip})$ à ne pas confondre avec les potentiels de surface qui ne sont définis que pour les interfaces entre une phase et un gaz inerte dont la pression peut être très basse (e.g. métal | vide)

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi = \phi^{\beta} - \phi^{\alpha} = \Delta_{\alpha}^{\beta}g(\text{dip}) + \Delta_{\alpha}^{\beta}g(\text{charge}) \quad (1.72)$$

Cette question de la distribution de potentiel entre deux phases en contact sera reprise plus en détail au chapitre 5. La figure 1.14 montre le potentiel de surface pour chaque phase ainsi que les tensions de Volta et de Galvani.

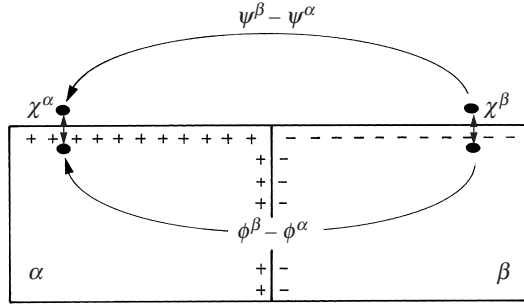


Fig. 1.14 Potentiel de surface χ , tension de Volta $\Delta_{\alpha}^{\beta}\psi$ et tension de Galvani $\Delta_{\alpha}^{\beta}\phi$ pour deux phases en contact.

1.3 POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE D'UNION

1.3.1 Définition thermodynamique

Nous allons maintenant relier ces potentiels électriques à une quantité thermodynamique. Pour cela, considérons le transfert d'une mole d'ions i de l'infini vers une phase. Le travail requis pour ce transfert sera appelé **potentiel électrochimique** et désigné par $\tilde{\mu}_i$. En fait, *stricto sensu*, cette définition du potentiel électrochimique n'est autre que celle du potentiel chimique donnée par l'équation (1.6), le préfixe *électro* nous rappelant seulement que l'on considère des espèces chargées et que le potentiel interne de la phase intervient dans l'accroissement de l'énergie interne lors de l'ajout d'ions dans une phase.

Pour mieux comprendre la notion de potentiel électrochimique, il est plus utile de revenir à la définition initiale de travail pour transférer des ions de l'infini vers une phase. Ce travail comprend 3 termes différents :

- un terme chimique qui inclut toutes les interactions à courtes distances entre l'ion et son environnement (interactions ion-dipôle, ion-dipôle induit, forces de dispersion, etc.);
- un terme électrostatique associé à la traversée de la couche de dipôles interfaciaux orientés $z_i F \chi$;
- un terme électrostatique associé à la charge de la phase $z_i F \psi$.

Au total, dans le cas d'une mole d'ions, le potentiel électrochimique s'écrit

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \chi + z_i F \psi = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (1.73)$$

Dans la mesure où, strictement parlant, le potentiel électrochimique de l'ion est en fait un potentiel chimique, nous devrions appeler μ_i le terme chimique ou contribution chimique du potentiel électrochimique. Bien que cela se fasse souvent par abus de langage, il est incorrect d'appeler μ_i le potentiel chimique de l'ion. Mais étant donné l'absence de vocabulaire officiel pour désigner le terme chimique, nous ferons dans cet ouvrage l'abus de langage et appellerons μ_i le potentiel chimique de l'ion (faute avouée, faute à demi-pardonnée). Le potentiel chimique peut être décomposé comme précédemment en un terme standard et un terme d'activité. Toujours par abus de langage, μ_i^\ominus représente le potentiel chimique standard de l'ion.

Si on reprend l'équation (1.3) relative à l'accroissement d'énergie interne, celle-ci peut s'écrire

$$\begin{aligned} dU &= -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \phi dq_i \\ &= -pdV + TdS + \sum_i (\mu_i + z_i F \phi) dn_i = -pdV + TdS + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i \end{aligned} \quad (1.74)$$

où dq_i représente les variations de charges associées à l'ajout d'espèces i . Le terme ϕdq_i représente le travail électrique relatif à l'ajout de charge à une phase ayant un potentiel interne ϕ . On fait de façon implicite l'hypothèse que la phase est assez large de façon à ce que l'ajout de charges ne modifie pas de façon notable le potentiel interne.

Ayant défini l'énergie de Gibbs G en fonction de l'énergie interne par l'équation (1.4), on voit, en prenant la différentielle de chaque membre de cette équation et en remplaçant dU par l'expression (1.74), que

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i \quad (1.75)$$

Ainsi, la définition générale du potentiel électrochimique est donnée par

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}, \phi} \quad (1.76)$$

Le potentiel électrochimique représente ainsi le travail à fournir pour déplacer une mole d'ions de l'infini vers une phase, ceci à pression, température, composition et potentiel interne constants. Néanmoins, il est impossible d'ajouter des ions à une phase sans en changer sa composition ou sa charge et donc son potentiel externe. Il faut ainsi considérer que la phase est assez grande pour que l'ajout d'une mole d'ions n'altère pas sensiblement ses caractéristiques.

En général, la thermodynamique a pour but d'établir des relations entre des quantités expérimentalement mesurables. On vient de voir que ceci n'est pas le cas pour le potentiel électrochimique qui n'est pas une valeur strictement accessible par l'expérience. La notion de potentiel électrochimique d'une espèce chargée est donc une notion abstraite qui est très utile comme outil mathématique pour traiter les phénomènes électrochimiques, mais ne peut être strictement parlant considérée comme une valeur thermodynamique. Ainsi, la notion de potentiel électrochimique définie par l'équation (1.76) est par conséquent virtuelle.

En conclusion, on définit le potentiel électrochimique d'un ion comme une quantité abstraite parce qu'il n'est pas possible de définir le potentiel chimique d'un ion au sens de l'équation (1.6). Attention à l'abus de langage qui consiste à appeler potentiel chimique, la contribution chimique de l'équation (1.73). Comme pour le potentiel chimique des espèces neutres, le potentiel électrochimique des espèces chargées a comme propriété essentielle d'avoir la même valeur à l'équilibre dans toute phase en contact.

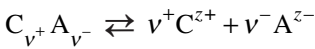
Certains définissent aussi le *potentiel électrochimique standard*, c'est-à-dire le potentiel électrochimique d'une espèce chargée dans un état standard, soit par exemple dans l'échelle des molarités pour différentes valeurs du potentiel interne:

$$\tilde{\mu}_i^\ominus = \mu_i^\ominus + z_i F \phi \quad (1.77)$$

Le potentiel électrochimique standard représente dans une certaine mesure la partie du potentiel électrochimique qui est indépendante de la concentration. Cette définition sera utile au chapitre 7.

1.3.2 Potentiel chimique d'un sel

Dans le cas d'un sel $C_{v^+}A_{v^-}$ dissocié en solution



le potentiel chimique du sel peut être défini à partir du potentiel électrochimique des ions. Si le sel dissous est totalement dissocié, le travail lié à la solvation du sel peut être décrit comme une combinaison linéaire des potentiels électrochimiques des ions le constituant.

$$\mu_{\text{sel}} = v^+ \tilde{\mu}_{C^{z+}} + v^- \tilde{\mu}_{A^{z-}} \quad (1.78)$$

En développant l'équation (1.78), on obtient

$$\mu_{\text{sel}} = v^+ \mu_{C^{z+}}^\ominus + v^- \mu_{A^{z-}}^\ominus + RT \ln \left[\left(a_{C^{z+}} \right)^{v^+} \left(a_{A^{z-}} \right)^{v^-} \right] \quad (1.79)$$

les termes liés au potentiel interne de la phase s'éliminant de par l'électroneutralité du sel $\left[\nu^+ z^+ + \nu^- z^- = 0 \right]$. Les activités du cation et de l'anion peuvent être exprimées comme le produit du coefficient d'activité par la concentration en ions. Considérant les coefficients d'activité dans l'échelle des molarités, nous pouvons définir le coefficient d'activité du sel par

$$\gamma_{\text{sel}} = \gamma_{\text{C}^{z^+}}^{\nu^+} \gamma_{\text{A}^{z^-}}^{\nu^-} \quad (1.80)$$

Le coefficient d'activité ionique moyen peut alors être défini comme la moyenne géométrique des coefficients d'activité ioniques, soit

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{sel}}^{1/\nu} \quad (1.81)$$

avec $\nu = \nu^+ + \nu^-$. Le terme relatif à la molarité est souvent une source d'erreur. En effet, en définissant la concentration stœchiométrique c_{sel} comme le nombre de moles de sel dissous par litre de solvant,

$$c_{\text{sel}} = n_{\text{sel}} / V_{\text{solvant}} \quad (1.82)$$

le terme relatif au produit des concentrations ioniques dans l'équation (1.79) peut être, dans le cas d'une dissociation totale de l'électrolyte, exprimé sous la forme

$$\left(c_{\text{C}^{z^+}} \right)^{\nu^+} \left(c_{\text{A}^{z^-}} \right)^{\nu^-} = \left(\nu^+ c_{\text{sel}} \right)^{\nu^+} \left(\nu^- c_{\text{sel}} \right)^{\nu^-} = (\nu_{\pm} c_{\text{sel}})^{\nu} \quad (1.83)$$

avec

$$\nu_{\pm}^{\nu} = \left(\nu^+ \right)^{\nu^+} \left(\nu^- \right)^{\nu^-} \quad (1.84)$$

En résumé, on peut écrire

$$\mu_{\text{sel}} = \left[\nu^+ \mu_{\text{C}^{z^+}}^{\ominus} + \nu^- \mu_{\text{A}^{z^-}}^{\ominus} \right] + \nu RT \ln (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} c_{\text{sel}}) \quad (1.85)$$

ou encore

$$\mu_{\text{sel}} = \mu_{\text{sel}}^{\ominus} + RT \ln \gamma_{\text{sel}} + \nu RT \ln (\nu_{\pm} c_{\text{sel}}) = \mu_{\text{sel}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{sel}} \quad (1.86)$$

□ EXEMPLE

Le potentiel chimique dans l'échelle des molarités de MgCl_2 est défini par

$$\mu_{\text{MgCl}_2} = \tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}$$

Le coefficient d'activité du sel est donc

$$\gamma_{\text{MgCl}_2} = \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = \gamma_{\pm}^3$$

Le coefficient stœchiométrique moyen est alors

$$\nu_{\pm}^3 = 1 \cdot 2^2 = 4$$

Ainsi, le potentiel chimique sel s'écrit

$$\mu_{\text{MgCl}_2} = \left[\tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}}^{\ominus} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}^{\ominus} \right] + RT \ln \left(4\gamma_{\text{MgCl}_2} c_{\text{MgCl}_2}^3 \right) \quad \square$$

1.3.3 Potentiel chimique réel

Etant donné que le potentiel externe ψ peut être mesuré, certains ont proposé de définir le *potentiel chimique réel* de l'ion i dans la phase comme le potentiel électrochimique dans la phase non chargée, c'est-à-dire

$$\alpha_i = \mu_i + z_i F \chi \quad (1.87)$$

Ainsi, le potentiel électrochimique peut être défini comme la somme du potentiel chimique réel et d'un terme électrostatique lié à la charge de la phase. On peut également définir le potentiel chimique réel standard par

$$\alpha_i^{\ominus} = \mu_i^{\ominus} + z_i F \chi \quad (1.88)$$

1.4 POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉLECTRON

1.4.1 Structure de bandes

Un solide cristallin peut être considéré comme une molécule géante et une approximation de la fonction d'onde électronique peut être obtenue suivant la théorie des orbitales moléculaires (OM). Comme pour une molécule classique, les OM sont obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA). Prenons par exemple le cas du sodium illustré par la figure 1.15, dont la structure électronique est $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ et imaginons que le cristal contienne N atomes. Lorsque deux atomes de sodium sont rapprochés pour former le dimère Na_2 , les deux OAs $1s$ se combinent pour former deux OM $\sigma 1s$ et $\sigma^* 1s$. Pour Na_2 , le recouvrement des orbitales atomiques situées près du noyau est très faible, et par conséquent le niveau d'énergie des OM est presque identique à celui des OAs $1s$ des atomes isolés. Pour les N atomes du cristal, les N OAs $1s$ forment N OM dont les énergies sont à peu près identiques à celles de l'OA $1s$ de l'atome de sodium. De même, les électrons des niveaux $2s$ et $2p$ interagissent peu et forment N OM dont les énergies sont à peu près identiques à celles de l'OA $2s$ et $2p$. Les électrons $3s$, par contre, interagissent et forment des OM délocalisées. La différence d'énergie entre les OM

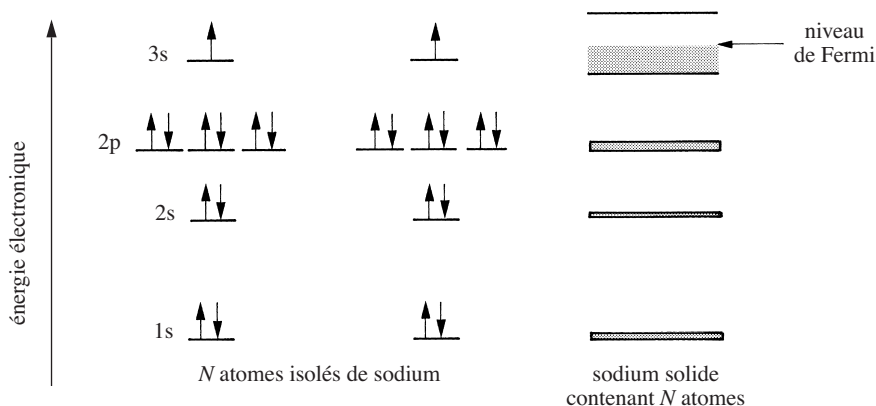


Fig. 1.15 Distribution des niveaux d'énergie pour le sodium.

supérieures et inférieures est à peu près la même que celle qui sépare les OM $\sigma 3s$ et $\sigma^* 3s$ (quelques eV) dans Na_2 . Si le nombre d'atomes dans le cristal N est grand, les niveaux d'énergie des OM seront tellement rapprochés qu'ils formeront une bande continue de niveaux d'énergie.

En résumé, on peut dire qu'un niveau d'énergie atomique donne naissance à une bande large de niveaux d'énergie si il y a recouvrement des orbitales. Dans le cas du cuivre, dont l'atome isolé a la structure $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$ et $4s^1$, seuls les niveaux $3d$ et $4s$ donnent lieu à une telle structure. La structure de bandes dans les solides se traduit dans les spectres d'émission de rayons-X par des lignes assez diffuses, alors que les lignes provenant de transitions faisant intervenir des orbitales internes sont très fines.

Pour qu'un électron soit mobile dans un solide, il faut qu'il y ait des niveaux vacants au sein d'une bande. On appelle **bande de valence** la plus haute bande remplie et **bande de conduction** la plus basse bande non remplie.

Trois cas sont alors possibles selon la position relative des bandes :

- Les bandes de conduction et de valence se recouvrent. Le solide a une conductivité dite métallique, e.g. Na, Cu...
- La bande de conduction est vide à la température 0 K. Les bandes de conduction et de valence sont séparées par une bande dite interdite, dont la largeur est supérieure à quelques eV. Le solide est dit isolant, car une simple excitation thermique ($\approx kT = 0,025$ eV à 300 K) ne peut suffire à promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction.
- Si la largeur de la bande interdite est inférieure à 1 eV, une excitation thermique est alors possible. La conductivité sera faible, mais non nulle, et augmentera avec la température. Le solide est dit semiconducteur.

Il faut noter que la conductivité électrique d'un métal baisse avec une augmentation de la température, alors que celle d'un semiconducteur augmente.

1.4.2 Distribution de Fermi-Dirac

A cause du principe d'exclusion de Pauli, la répartition des électrons entre les différents niveaux d'énergie n'obéit pas à la loi statistique de Boltzmann mais à la loi de distribution de Fermi-Dirac (voir annexe 1A, p. 48). La probabilité $P(E)$ qu'un niveau d'énergie E soit occupé est donnée par

$$P(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - \tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M)}{kT}\right]} \quad (1.89)$$

comme l'illustre la figure 1.16. $\tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M$ est le potentiel électrochimique de l'électron exprimé dans l'échelle où l'état électronique le plus bas (point d'énergie zéro) est pris comme origine (fig. 1.17).

Au zéro absolu ($T = 0$ K), tous les états électroniques sont remplis par ordre séquentiel, et l'énergie qui correspond à l'HOMO à 0 K est appelée **énergie de Fermi** E_f (HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*). Ainsi, la probabilité de remplissage d'un état électronique vaut 1 si $E < E_f$ et 0 si $E > E_f$. A cette température, le potentiel électrochimique de l'électron mesuré à partir du point d'énergie zéro est alors égal à l'énergie de Fermi ($\tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M(0 \text{ K}) = E_f$). Etant donné que pour un métal, le potentiel électrochimique de l'électron ne dépend quasiment pas de la température, le potentiel électrochimique de l'électron est souvent appelé par abus de langage le **niveau de Fermi**, ceci à toutes températures ($\tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M(T) \cong E_f$).

Aux températures supérieures, la courbe de probabilité présente un point d'inflexion pour $E = \tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M(T)$, mais, compte tenu de la faible valeur de kT par rapport à $\tilde{\mu}_{e^-/\text{pze}}^M(T)$ à température ambiante, c'est seulement dans un domaine très étroit d'énergie que la fonction de Fermi-Dirac prend des valeurs nettement différentes de 0 et 1.

Le niveau de Fermi est ainsi défini comme le niveau d'énergie ayant une probabilité d'occupation égale à 1/2.

L'équation de Fermi-Dirac donne la probabilité d'occupation par un électron d'un niveau d'énergie donné. Pour connaître le nombre d'électrons par unité de volume $dn(E)$ possédant une énergie entre E et $E + dE$, il faut multiplier cette probabilité par la densité d'états – occupés ou non – ayant une telle énergie.

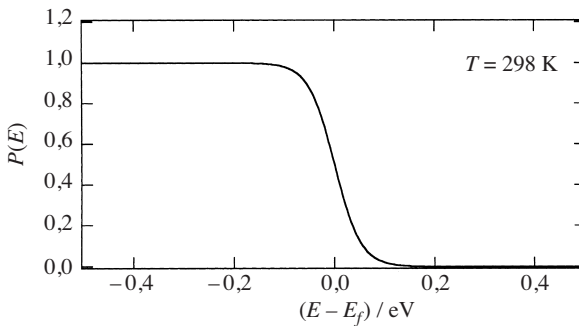


Fig. 1.16 Fonction de distribution de Fermi-Dirac.

1.4.3 Travail d'extraction d'un électron

Le travail pour ajouter une mole d'électrons au métal est par définition le potentiel électrochimique de l'électron

$$\tilde{\mu}_{e^-}^M = \mu_{e^-}^M - F\phi^M = (\mu_{e^-}^M - F\chi^M) - F\psi^M = \alpha_{e^-}^M - F\psi^M \quad (1.90)$$

où dans cette expression, le potentiel électrochimique, le potentiel de surface, le potentiel externe et le potentiel interne sont définis par rapport au vide. Il faut remarquer que le potentiel chimique de l'électron ne fait pas intervenir d'état standard et d'activités (attention à l'abus de langage, § 1.1.6). En effet, le nombre d'électrons d'un métal est lié à la nature de ce dernier, et le terme chimique ne dépend que de la nature du métal.

En physique du solide, on mesure – par exemple par émission photoélectrique – le travail nécessaire pour extraire un électron d'un métal non chargé. Ce **travail d'extraction** de l'électron (*Work function*) est désigné par la lettre capitale grecque Φ (à ne pas confondre avec le potentiel interne ϕ). Par définition, nous voyons que le travail d'extraction est l'opposé du potentiel chimique réel de l'électron comme illustré sur la figure 1.17

$$\Phi_{e^-}^M = -\alpha_{e^-}^M \quad (1.91)$$

Le travail d'extraction est défini comme l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi d'un métal non chargé. En première approximation, on peut dire que le niveau de Fermi ne varie pas avec la température. Il est important de noter que le travail d'extraction dépend de la structure de la surface au niveau atomique et doit par conséquent être défini pour chaque face cristallographique. Le travail d'extraction des métaux varie de 2,3 eV pour le potassium à 5,3 eV pour l'or (voir annexe B1 à la fin de l'ouvrage).

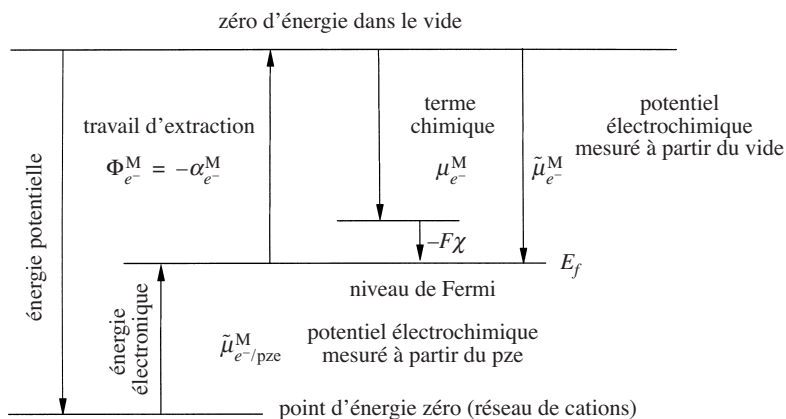


Fig. 1.17 Diagramme d'énergie pour un métal non chargé.

1.4.4 Contact entre deux métaux

Quand deux métaux non chargés sont mis en contact, les électrons iront du métal M^1 au travail d'extraction le plus faible vers le métal M^2 au travail d'extraction le plus élevé, jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient égaux dans chaque métal, ceci étant l'équilibre thermodynamique. Ainsi, à l'équilibre, M^1 devient positivement chargé et M^2 devient négativement chargé, comme illustré à la figure 1.18.

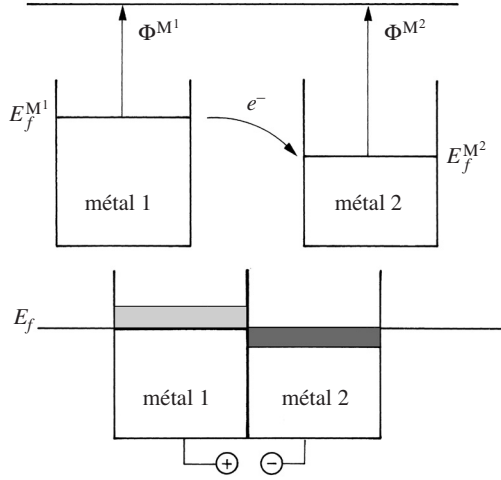


Fig. 1.18 Contact entre deux métaux ayant des travaux d'extraction différents.

L'équilibre électrochimique est décrit par l'égalité des potentiels électrochimiques

$$\tilde{\mu}_e^{M^1} = \tilde{\mu}_e^{M^2} \quad (1.92)$$

En appliquant la définition du potentiel électrochimique (1.90) et en introduisant le travail d'extraction défini par l'équation (1.91), on peut calculer la différence de potentiel de Volta

$$\psi^{M^2} - \psi^{M^1} = -(\Phi^{M^2} - \Phi^{M^1}) / F \quad (1.93)$$

□ EXEMPLE

Calculons la tension de Volta résultant de la mise en contact de pièces en or et en argent sachant le travail d'extraction pour un électron pour ces deux métaux est respectivement 5,32 et 4,30 eV:

$$\psi^{Ag} - \psi^{Au} = -(\Phi^{Ag} - \Phi^{Au}) / F$$

Il est intéressant de s'attarder ici sur les unités. L'eV est une unité d'énergie qui correspond au travail du déplacement d'une charge élémentaire $1,6 \cdot 10^{-19}$ C sous l'action

d'une différence de potentiel de 1 V. Ainsi pour obtenir le travail d'extraction en Joules, il faut le multiplier par $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}$. Dans l'équation (1.93), on raisonne sur une mole d'électrons et le travail d'extraction est à multiplier par la constante d'Avogadro. La constante de Faraday est la charge correspondant à une mole de charge élémentaire. Ainsi, on a simplement

$$\psi^{\text{Ag}} - \psi^{\text{Au}} = - \frac{N_A (\Phi^{\text{Ag}} - \Phi^{\text{Au}})}{N_A e} = 1,02 \text{ V} \quad \square$$

1.4.5 Sonde de Kelvin

La sonde de Kelvin peut être utilisée pour mesurer des tensions de Volta et indirectement des différences de potentiels de surface.

Considérons un métal α et un métal β séparé de quelques millimètres, et reliés entre eux par un circuit électrique comprenant une source de tension et un ampèremètre, comme illustré sur la figure 1.19. Pour mesurer la tension de Volta entre les métaux α et β , la source de tension E est ajustée de façon à ce qu'aucun courant traverse le système assurant ainsi l'égalité des potentiels externes des deux phases α et β .

$$\psi^\alpha = \psi^\beta \quad (1.94)$$

Il existe deux méthodes pour réaliser expérimentalement cette condition.

Dans la première méthode, la pièce β est fixe par rapport au métal α , et une source de radiation γ est utilisée pour ioniser le gaz situé entre les deux métaux α et β . Si ces deux métaux ont des potentiels externes différents, il existe un champ électrique statique entre α et β , et ainsi les cations formés en phase gazeuse par les rayons ionisant iront vers le métal chargé négativement, et inversement les charges

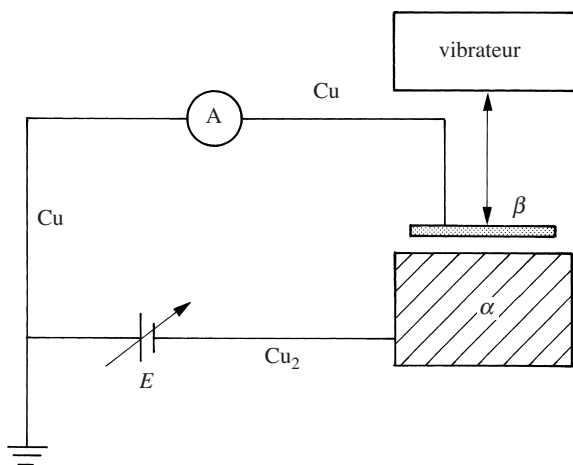


Fig. 1.19 Electrode vibrante pour la mesure des différences de travail d'extraction entre deux métaux.

négatives iront vers le métal chargé positivement. Un courant résulte de ce transport de charges en phase gazeuse. La source de tension est variée de telle sorte que ce courant devienne nul, assurant ainsi l'égalité des potentiels externes des métaux α et β .

Etant donné que les courants alternatifs sont plus faciles à mesurer que des courants continus, la deuxième méthode consiste à relier la phase β à un vibreur comme illustrée sur la figure 1.19, de telle façon à ce que la distance entre les métaux α et β varient à la fréquence ω . De cette manière, le condensateur formé par les métaux α et β aura une capacité qui varie de façon harmonique à la même fréquence que le vibreur. Si les deux métaux α et β ont des potentiels externes différents, un courant capacitif de fréquence ω peut être mesuré dans le circuit. Comme ci-dessus, la source de tension est alors réglée de façon à ce que le courant alternatif ayant la fréquence du vibreur soit nul.

La tension E procurée par la source est une tension de compensation égale qui, par définition, est égale à la différence des potentiels internes des fils de cuivre qui connectent la source aux plaques de métal β et α , fils de cuivre appelés Cu et Cu_2 respectivement. Etant donné que les fils de cuivre ont le même potentiel chimique défini par l'équation (1.90), la tension E s'écrit

$$E = \phi^{\text{Cu}_2} - \phi^{\text{Cu}} = \left(\tilde{\mu}_e^{\text{Cu}} - \tilde{\mu}_e^{\text{Cu}_2} \right) / F \quad (1.95)$$

Pour les métaux en contact, l'égalité du potentiel électrochimique de l'électron conduit à

$$E = \left(\tilde{\mu}_e^{\beta} - \tilde{\mu}_e^{\alpha} \right) / F \quad (1.96)$$

et ainsi de par les équations (1.91) et (1.94)

$$E = \left(\Phi^{\alpha} - \Phi^{\beta} \right) / F \quad (1.97)$$

La tension de compensation est donc égale à la différence des travaux d'extraction, qui correspondrait à la tension de Volta entre les métaux α et β si ces deux métaux étaient en contact.

Cet appareil peut être également utilisé pour mesurer des différences de potentiel de surface. En effet, prenons un échantillon métallique α dont le potentiel de compensation est E_I , et supposons que l'on fasse passer, au-dessus du métal α seulement, un gaz dont les molécules peuvent s'adsorber sur le métal (par exemple, adsorption de monoxyde de carbone sur du platine). Le potentiel de surface de α est alors modifié et une nouvelle valeur du potentiel de compensation E_{II} est mesurée.

$$E_{II} = \left(\Phi^{\alpha_{II}} - \Phi^{\beta} \right) / F \quad (1.98)$$

Si le travail d'extraction sur β n'est modifié, on a ainsi

$$E_{II} - E_I = (\Phi^{\alpha_{II}} - \Phi^{\alpha_I}) / F = \chi^{\alpha_{II}} - \chi^{\alpha_I} \quad (1.99)$$

car le potentiel chimique de l'électron sur α est constant, étant une propriété relative à l'intérieur du métal et non à son état de surface. Si l'électrode vibrante est une pointe très fine, on peut utiliser la sonde de Kelvin pour imager des surfaces avec des motifs de molécules.

La sonde de Kelvin peut aussi être utilisée pour mesurer des variations de potentiel de surface de phases non-métalliques, comme par exemple des solutions. Le montage utilisé est alors celui de la figure 1.20. Comme précédemment, le principe consiste à ajuster la tension de compensation E pour obtenir l'égalité des potentiels externes donnée par l'équation (1.94).

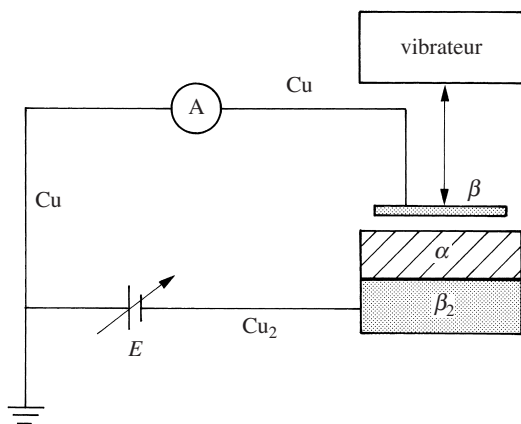


Fig. 1.20 Electrode vibrante pour la mesure des tensions de Volta.

Comme précédemment, l'équilibre électronique entre les fils de cuivre et les plaques de métal nous donne

$$E = \phi^{Cu_2} - \phi^{Cu} = \phi^{\beta_2} - \phi^{\beta} \quad (1.100)$$

Etant donné que les métaux β et β_2 sont de même espèce, leur potentiel de surface, qui ne dépend que de la nature du métal, sont égaux et ainsi de par l'équation (1.94), la tension de compensation est égale à la différence des potentiels externes de α et β_2 .

$$E = \psi^{\beta_2} - \psi^{\alpha} \quad (1.101)$$

L'intérêt de cette deuxième approche est surtout la mesure des variations des potentiels de surface de α , par exemple lors de l'adsorption de surfactants ionisés à la surface d'une solution. En faisant l'hypothèse qu'il y ait un équilibre rédox entre

la phase α et β_2 , on peut écrire l'égalité du potentiel électrochimique de l'électron entre les deux phases

$$\tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - F\chi^\alpha - F\psi^\alpha = \tilde{\mu}_e^{\beta_2} = \mu_e^{\beta_2} - F\chi^{\beta_2} - F\psi^{\beta_2} \quad (1.102)$$

pour obtenir

$$E_{II} - E_I = (\psi^{\beta_2} - \psi^\alpha)_{II} - (\psi^{\beta_2} - \psi^\alpha)_I = \chi_{II}^\alpha - \chi_I^\alpha \quad (1.103)$$

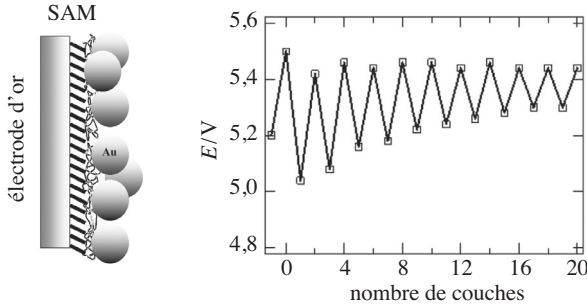
Les sondes de Kelvin sont souvent utilisées en conjonction avec des cuves de Langmuir pour mesurer la compression de monocouches que l'on peut également suivre en mesurant la tension de surface.

□ EXEMPLE :

La sonde de Kelvin a été utilisée pour mesurer l'adsorption de nanoparticules d'or sur une électrode d'or recouverte d'abord d'une monocouche auto assemblée (SAM) d'acide 11-mercapto-undecanoïque, puis d'une couche de poly-lysine positivement chargée. Après l'adsorption d'une couche de nanoparticules d'or de 18 ± 2 nm de diamètre, on obtient un assemblage comme l'illustre le schéma ci-dessous.

Les mesures de la couche -1 correspond à une électrode d'or propre, celle de la couche 0 de l'électrode d'or recouverte de la monocouche auto assemblée, celle de la couche 1 correspond à la première couche de poly-lysine, celle de la couche 2 de la première couche de nanoparticules d'or, celle de la couche 3 de la deuxième couche de poly-lysine, celle de la couche 4 de la deuxième couche de nanoparticules d'or, etc.

Ces données illustrent comment la sonde de Kelvin permet de suivre la construction d'assemblages moléculaires sur des électrodes



(Extrait de la thèse de Joseph Kakkassery, EPFL 2005)

□

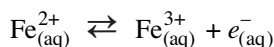
1.5 POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉLECTRON EN SOLUTION

1.5.1 Potentiel électrochimique de l'électron en solution en présence d'un couple rédox

Dans la section 1.4, nous avons traité le potentiel électrochimique de l'électron dans un solide. Vu son extrême réactivité, l'électron ne peut exister en solution

comme espèce solvatée que pour des durées relativement courtes et par conséquent nous ne traiterons pas le cas du potentiel électrochimique de l'électron solvato. Néanmoins, il peut être parfois utile d'utiliser la notion, plutôt abstraite, de potentiel électrochimique ou même la notion de niveau de Fermi de l'électron en solution sachant que ce dernier réside sur une espèce réduite. Pour mieux comprendre ce concept de niveau de Fermi pour un couple rédox en solution, nous allons considérer l'exemple du couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pour définir le potentiel chimique réel de l'électron en solution, considérons l'oxydation de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ en $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ en solution et considérons l'électron comme espèce à part entière



D'un point de vue thermodynamique, nous pouvons traiter cet équilibre virtuel comme nous le ferons au chapitre 2 pour les réactions rédox sur électrode, et écrire

$$\tilde{\mu}_{\text{Fe}^{2+}}^S = \tilde{\mu}_{\text{Fe}^{3+}}^S + \tilde{\mu}_{e^{-}}^S \quad (1.104)$$

définissant ainsi le *potentiel électrochimique de l'électron en solution*.

Nous pouvons décomposer cette oxydation (fig. 1.21) en faisant intervenir les étapes suivantes :

- Sortie de l'ion $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ de la phase aqueuse. Le travail correspondant est l'opposé du potentiel électrochimique de l'ion Fe^{2+} ,

$$\tilde{\mu}_{\text{Fe}^{2+}}^S = \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^S + 2F\psi^S \quad (1.105)$$

- Entrée de l'ion Fe^{3+} . Le travail correspond au potentiel électrochimique de l'ion Fe^{3+}

$$\tilde{\mu}_{\text{Fe}^{3+}}^S = \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^S + 3F\psi^S \quad (1.106)$$

- Transfert de l'électron de l'infini vers la solution. Le travail correspond au potentiel électrochimique de l'électron en solution

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}^S = \alpha_{e^{-}}^S - F\psi^S \quad (1.107)$$

Ainsi à l'équilibre, nous pouvons définir le potentiel chimique réel de l'électron en solution par

$$\alpha_{e^{-}}^S = \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^S - \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^S \quad (1.108)$$

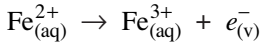
De manière générale, pour un couple rédox à un électron, nous pouvons écrire

$$\alpha_{e^{-}}^S = \alpha_{\text{red}}^S - \alpha_{\text{ox}}^S \quad (1.109)$$

et définir le *potentiel chimique réel standard de l'électron en solution* par

$$\alpha_{e^-}^{\ominus, S} = \alpha_{\text{red}}^{\ominus, S} - \alpha_{\text{ox}}^{\ominus, S} \quad (1.110)$$

La notion de potentiel chimique réel de l'électron en solution dépend donc de la nature du couple rédox. Le potentiel chimique réel correspond au travail accompagnant le transfert d'un électron de l'infini vers une solution non chargée, comme l'illustre la figure 1.21. Par analogie avec les métaux, le potentiel chimique réel de l'électron en solution est l'opposé du travail d'extraction d'un électron d'une solution. Ainsi, on peut définir une *énergie d'oxydation* ΔE_O pour une réaction d'oxydation en solution mais considérant l'électron comme une espèce au repos à l'infini



donnée pour une mole par

$$\Delta E_O = -\tilde{\mu}_{e^-}^S \quad (1.111)$$

soit encore dans l'exemple de la figure 1.21 en faisant l'hypothèse que la solution est idéalement diluée

$$\Delta E_O = \tilde{\mu}_{\text{Fe}^{3+}}^S - \tilde{\mu}_{\text{Fe}^{2+}}^S = \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} - \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) + F\psi^S \quad (1.112)$$

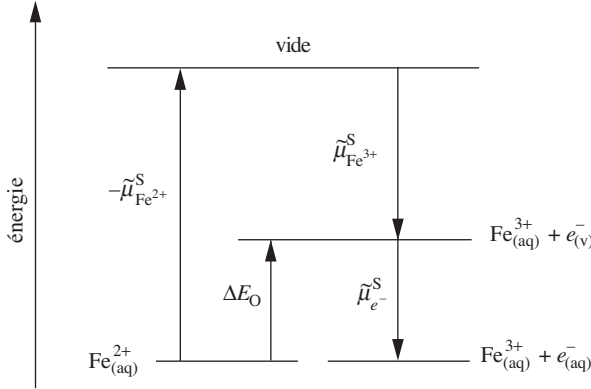


Fig. 1.21 Potentiel électrochimique de l'électron en solution en présence d'un couple rédox.

1.5.2 Niveau de Fermi pour le couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solution

En solution, les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont hydratés et l'on doit considérer l'interaction de ces ions avec les molécules de solvant. Ainsi, la présence du solvant a pour effet d'abaisser les niveaux d'énergie des espèces oxydées et réduites, par rapport à

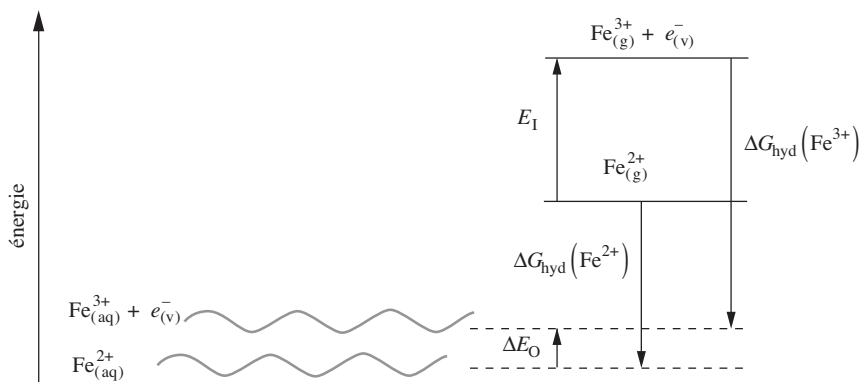


Fig. 1.22 Energies des ions en solution et en phase gazeuse. E_I représente l'énergie d'ionisation en phase gazeuse.

leur niveau respectif en phase gazeuse qui définit l'énergie d'ionisation. Pour une phase liquide non chargée, la différence d'énergie liée à la solvation d'un ion est égale à l'énergie Gibbs d'hydratation ΔG_{hyd} définie au chapitre 3.

La différence principale entre une solution aqueuse et la phase gazeuse est due au fait que l'énergie de polarisation du solvant polaire fluctue avec l'agitation moléculaire, comme l'illustre la figure 1.22. Ainsi, l'énergie d'oxydation en solution définie par l'équation (1.111) fluctue également avec la polarisation du solvant, contrairement à l'énergie d'ionisation E_I qui est une propriété intrinsèque au couple rédox en phase gazeuse.

En première approximation, on peut faire l'hypothèse que l'énergie de la solvation varie de façon harmonique avec la polarisation du solvant, comme illustré par une parabole sur la figure 1.23. Pour être plus rigoureux, on devrait considérer

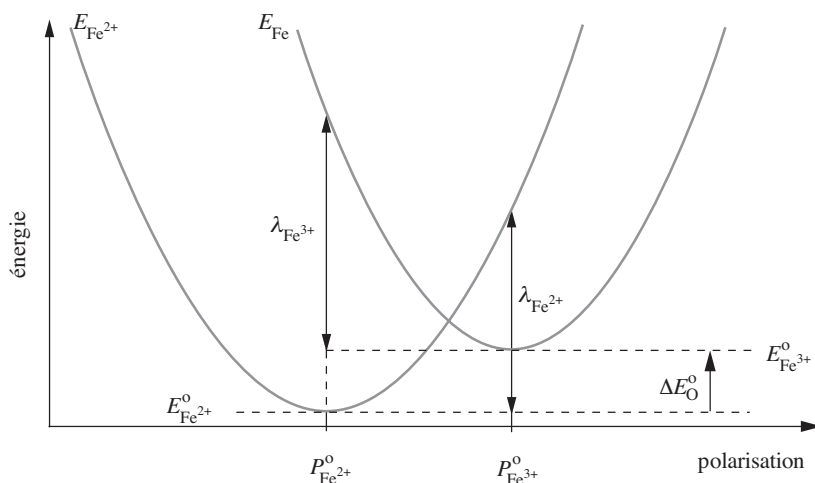


Fig. 1.23 Variation des niveaux d'énergie avec la fluctuation de la polarisation du solvant.

des coordonnées associées aux modes normaux pour tous les degrés de liberté impliqués dans la fluctuation du solvant. Dans ce cas, les courbes d'énergie seraient des paraboloïdes. Néanmoins, nous nous contenterons ici d'un système à coordonnée unique que nous appelons la polarisation du solvant.

On peut ainsi écrire que la variation d'énergie liée à la fluctuation du solvant pour l'ion Fe^{2+} solvato s'écrit

$$E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{K_{\text{Fe}^{2+}}}{2} (P - P_{\text{Fe}^{2+}}^0)^2 \quad (1.113)$$

et celle pour l'ion Fe^{3+} solvato

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 = \frac{K_{\text{Fe}^{3+}}}{2} (P - P_{\text{Fe}^{3+}}^0)^2 \quad (1.114)$$

ou encore

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{K_{\text{Fe}^{3+}}}{2} (P - P_{\text{Fe}^{3+}}^0)^2 + \Delta E_{\text{O}}^0 \quad (1.115)$$

où $K_{\text{Fe}^{x+}}$ représente la courbure de la parabole, P la polarisation du solvant hors d'équilibre, $P_{\text{Fe}^{x+}}^0$ la polarisation optimale du solvant autour de l'ion Fe^{x+} , et où ΔE_{O}^0 est l'énergie d'oxydation définie par l'équation (1.111) quand les polarisations sont optimales.

$$\Delta E_{\text{O}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 \quad (1.116)$$

Pour déterminer la courbure des paraboles, comparons leur position relative. En introduisant le paramètre $\lambda_{\text{Fe}^{2+}}$ défini par

$$\lambda_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{K_{\text{Fe}^{2+}}}{2} (P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0)^2 \quad (1.117)$$

l'équation (1.113) pour Fe^{2+} s'écrit

$$E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{\lambda_{\text{Fe}^{2+}} (P - P_{\text{Fe}^{2+}}^0)^2}{(P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0)^2} \quad (1.118)$$

Ainsi quand $P = P_{\text{Fe}^{3+}}^0$, alors

$$E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 \Big|_{P=P_{\text{Fe}^{3+}}^0} = \lambda_{\text{Fe}^{2+}} \quad (1.119)$$

Cette équation nous permet de donner un sens physique au paramètre $\lambda_{\text{Fe}^{2+}}$. En effet, $\lambda_{\text{Fe}^{2+}}$ correspond à l'**énergie de ré-organisation du solvant** suite à la réduction

très rapide de Fe^{3+} en Fe^{2+} (rapide par rapport à l'échelle des temps de solvation), où l'on se retrouve avec un ion Fe^{2+} ayant la solvation optimale d'un ion Fe^{3+} . $\lambda_{\text{Fe}^{2+}}$ correspond alors à l'énergie de relaxation du solvant de cet état hors d'équilibre vers la polarisation optimale.

De la même manière, pour Fe^{3+} , on peut définir le paramètre $\lambda_{\text{Fe}^{3+}}$

$$\lambda_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{K_{\text{Fe}^{3+}}}{2} \left(P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0 \right)^2 \quad (1.120)$$

et l'équation (1.114) devient

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 = \frac{\lambda_{\text{Fe}^{3+}} \left(P - P_{\text{Fe}^{3+}}^0 \right)^2}{\left(P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0 \right)^2} \quad (1.121)$$

quand $P = P_{\text{Fe}^{2+}}^0$, alors

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 \Big|_{P=P_{\text{Fe}^{2+}}^0} = \lambda_{\text{Fe}^{3+}} \quad (1.122)$$

De nouveau, $\lambda_{\text{Fe}^{3+}}$ correspond à l'énergie de ré-organisation du solvant suite à l'oxydation très rapide de Fe^{2+} en Fe^{3+} , où l'on se retrouve avec un ion Fe^{3+} ayant la solvation optimale d'un ion Fe^{2+} .

Plutôt que de tracer la fluctuation d'un niveau d'énergie en fonction de la polarisation comme illustrée sur la figure 1.23, on peut aussi la tracer en fonction de la différence ΔE_O des énergies des états oxydés et réduits, qui représente l'énergie d'oxydation en solution pour une polarisation donnée (avec extraction de l'électron vers l'infini), soit le passage vertical d'une parabole à l'autre.

$$\Delta E_O = E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{2+}} \quad (1.123)$$

Par différence des équations (1.121) et (1.118), on obtient

$$\Delta E_O - \Delta E_O^0 = \frac{\lambda_{\text{Fe}^{3+}} \left(P - P_{\text{Fe}^{3+}}^0 \right)^2 - \lambda_{\text{Fe}^{2+}} \left(P - P_{\text{Fe}^{2+}}^0 \right)^2}{\left(P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0 \right)^2} \quad (1.124)$$

Pour simplifier, faisons l'hypothèse supplémentaire que les énergies de ré-organisation sont égales, c'est-à-dire que les deux paraboles de la figure 1.23 ont la même courbure. Dans ce cas, l'équation (1.124) se réduit à

$$\Delta E_O - \Delta E_O^0 = \lambda \left(\frac{P_{\text{Fe}^{2+}}^0 + P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - 2P}{P_{\text{Fe}^{3+}}^0 - P_{\text{Fe}^{2+}}^0} \right) \quad (1.125)$$

Par substitution, la fluctuation d'énergie pour Fe^{2+} donnée par l'équation (1.118) devient

$$E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = \frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 - \lambda)^2}{4\lambda} \quad (1.126)$$

et celle pour Fe^{3+} donnée par l'équation (1.121) s'écrit

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 = \frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (1.127)$$

La figure 1.24 illustre que les fluctuations de l'énergie des ions en solution varient aussi de façon parabolique en fonction de la fluctuation de l'énergie d'oxydation $\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0$. Quand $\Delta E_{\text{O}} = \Delta E_{\text{O}}^0 + \lambda$, l'espèce réduite est dans son état de polarisation optimale et quand $\Delta E_{\text{O}} = \Delta E_{\text{O}}^0 - \lambda$ l'espèce oxydée est à son tour dans son état de polarisation optimale.

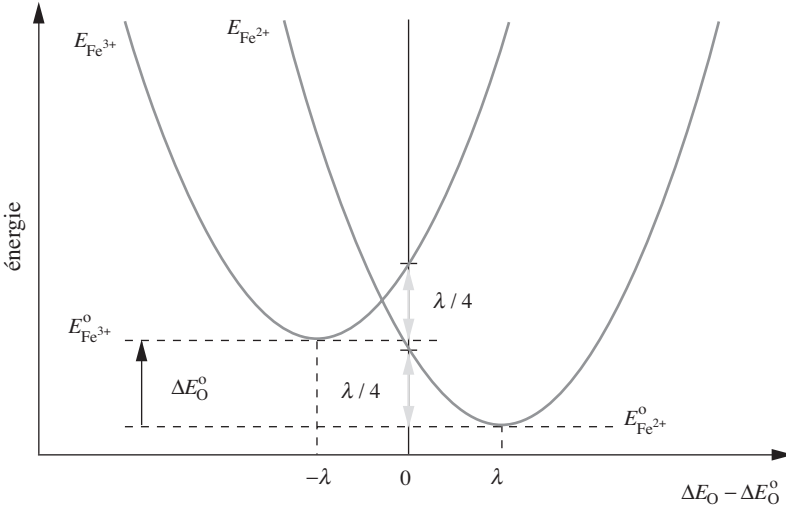


Fig. 1.24 Variations des niveaux d'énergie des espèces oxydées et réduites avec la fluctuation du solvant données par les équations (1.126) et (1.127).

Nous pouvons faire l'hypothèse que les fluctuations des niveaux d'énergie $E_{\text{Fe}^{2+}}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}}$ suivent une statistique de Boltzmann qui peut s'écrire en fonction de la différence d'énergie associée à la fluctuation du solvant autour de l'ion.

La fonction de distribution normée du niveau d'énergie $E_{\text{Fe}^{2+}}$, qui représente la densité de probabilité du niveau d'énergie de l'espèce réduite, s'écrit alors

$$\begin{aligned}
W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{O}}) &= \frac{f(E_{\text{Fe}^{2+}})}{\int_0^\infty f(E_{\text{Fe}^{2+}}) dE_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{e^{-\left(E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0\right)/kT}}{\int_0^\infty e^{-\left(E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0\right)/kT} dE_{\text{Fe}^{2+}}} \\
&= \frac{e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 - \lambda)^2}{4kT\lambda}}}{\int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 - \lambda)^2}{4kT\lambda}} d\Delta E_{\text{O}}} = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - (\Delta E_{\text{O}}^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \quad (1.128)
\end{aligned}$$

et celle pour Fe^{3+}

$$\begin{aligned}
W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{O}}) &= \frac{f(E_{\text{Fe}^{3+}})}{\int_0^\infty f(E_{\text{Fe}^{3+}}) dE_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{e^{-\left(E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0\right)/kT}}{\int_0^\infty e^{-\left(E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0\right)/kT} dE_{\text{Fe}^{3+}}} \\
&= \frac{e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 + \lambda)^2}{4kT\lambda}}}{\int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - \Delta E_{\text{O}}^0 + \lambda)^2}{4kT\lambda}} d\Delta E_{\text{O}}} = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_{\text{O}} - (\Delta E_{\text{O}}^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \quad (1.129)
\end{aligned}$$

On peut tracer ces fonctions de distribution normées qui représentent les densités de probabilité d'énergie pour les espèces oxydées et réduites en fonction de l'énergie d'oxydation en solution ΔE_{O} , comme illustrées sur la figure 1.25. Les courbes ainsi obtenues sont des gaussiennes. Il est important de bien comprendre que chaque distribution gaussienne ne représente pas une bande de plusieurs niveaux d'énergie, mais bien la **fluctuation d'un seul niveau** associée à la fluctuation de la polarisation du solvant.

Lorsque l'énergie d'oxydation ΔE_{O} est égale à ΔE_{O}^0 , c'est-à-dire l'énergie d'oxydation quand l'état oxydé et l'état réduit sont dans leur état de solvation optimal (voir la figure 1.23), les fonctions de distributions $W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{O}})$ et $W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{O}})$ sont égales. Comme illustrés sur la figure 1.24, les écarts des énergies de solvation par rapport aux minima sont alors aussi égaux.

$$E_{\text{Fe}^{3+}} - E_{\text{Fe}^{3+}}^0 = E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{2+}}^0 = \lambda / 4 \quad (1.130)$$

Les densités d'états d'énergie des espèces rédox sont obtenues en considérant leurs concentrations et la probabilité d'existence de cet état

$$D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{O}}) = c_{\text{Fe}^{2+}} W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{O}}) \quad (1.131)$$

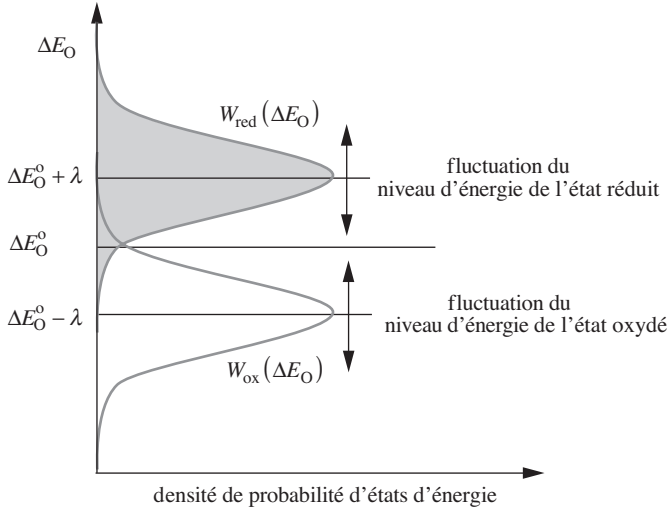


Fig. 1.25 Fonctions de distribution des états d'énergie de l'espèce réduite (niveau occupé par l'électron) et de l'espèce oxydée (niveau vacant).

et

$$D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) = c_{\text{Fe}^{3+}} W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) \quad (1.132)$$

Puisque $D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O)$ et $D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O)$ représentent respectivement la densité d'états d'énergie pour l'espèce réduite (état occupé par l'électron) et oxydée (état non occupé par l'électron), $D(\Delta E_O)$ égale à la somme des deux densités d'états représente la densité de tous les états possibles (occupé ou vacant).

$$D(\Delta E_O) = D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O) + D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) \quad (1.133)$$

Dans un système rédox à deux niveaux d'énergie, si $F(\Delta E_O)$ est la probabilité que le couple rédox soit oxydé, alors $1 - F(\Delta E_O)$ est la probabilité pour que le couple rédox soit réduit. On en déduit que la densité d'états d'énergie pour l'état oxydé est égale au produit de la densité des états d'énergie $D(\Delta E_O)$ par la probabilité que le couple rédox soit oxydé

$$D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O) = D(\Delta E_O) \cdot F(\Delta E_O) \quad (1.134)$$

De même, la densité d'états d'énergie pour l'état réduit est égale au produit de la densité des états d'énergie $D(\Delta E_O)$ par la probabilité que le couple rédox soit réduit.

$$D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O) = D(\Delta E_O) \cdot (1 - F(\Delta E_O)) \quad (1.135)$$

En prenant le rapport des équations (1.134) et (1.135), on obtient

$$\begin{aligned}
\frac{1 - F(\Delta E_O)}{F(\Delta E_O)} &= \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O)}{D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O)} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O)}{c_{\text{Fe}^{3+}} W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O)} \\
&= \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{c_{\text{Fe}^{3+}} e^{-\frac{(\Delta E_O - (\Delta E_O^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} e^{-\frac{\Delta E_O - \Delta E_O^0}{kT}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} = e^{\frac{\Delta E_O - \Delta E_{\text{FO}}}{kT}}
\end{aligned} \tag{1.136}$$

en posant

$$\Delta E_{\text{FO}} = \Delta E_O^0 + kT \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \tag{1.137}$$

Ainsi, la probabilité $F(\Delta E_O)$ que le couple rédox soit oxydé obtenue à partir de l'équation (1.136) est en fait une **distribution de Fermi-Dirac à deux niveaux d'énergie**

$$F(\Delta E_O) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E_O - \Delta E_{\text{FO}}}{kT}}} \tag{1.138}$$

où ΔE_{FO} représente l'énergie de Fermi pour cette distribution. Cette énergie représente l'énergie d'oxydation pour laquelle les densités d'états d'énergie $D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_O)$ et $D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_O)$ sont égales. On en déduit ainsi que pour cette énergie on a

$$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} = e^{\frac{\Delta E_{\text{FO}} - \Delta E_O^0}{kT}} \tag{1.139}$$

En général, par exemple dans le cas d'un métal, il est coutumier de visualiser les états d'énergie remplis sous les états vides. Pour ce faire, nous pouvons retracer la figure 1.25 et tracer la densité des états d'énergie non plus en fonction de ΔE_O mais de l'opposé ΔE_R définie par

$$\Delta E_R = -\Delta E_O = E_{\text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}} \tag{1.140}$$

Les densités de probabilité s'expriment alors

$$W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R) = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_R - (\Delta E_R^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \tag{1.141}$$

et

$$W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_R) = \frac{e^{-\frac{(\Delta E_R - (\Delta E_R^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{\sqrt{4\pi kT\lambda}} \quad (1.142)$$

comme l'illustre la figure 1.26.

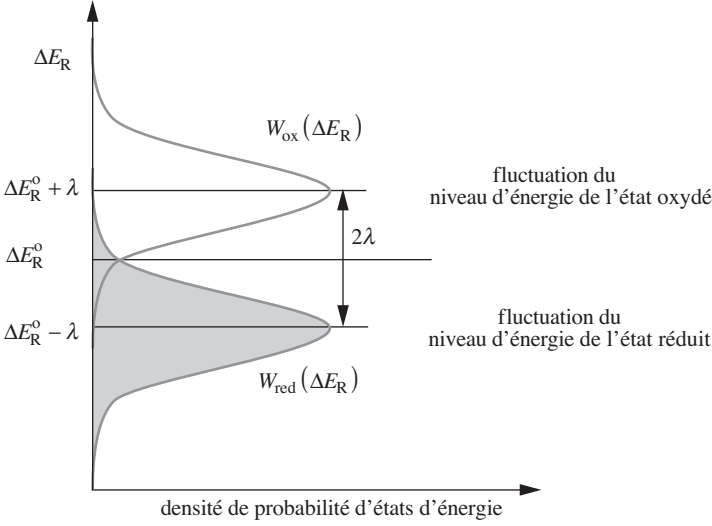


Fig. 1.26 Fonctions de distribution des états d'énergie de l'espèce réduite (niveau occupé par l'électron) et de l'espèce oxydée (niveau vacant).

De la même manière, les densités d'états d'énergie des espèces rédox sont obtenues en considérant leurs concentrations et la probabilité d'existence de cet état

$$D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R) = c_{\text{Fe}^{2+}} W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R) \quad (1.143)$$

et

$$D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_R) = c_{\text{Fe}^{3+}} W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_R) \quad (1.144)$$

Si $D(\Delta E_R)$ représente la densité de tous les états possibles (occupé ou vacant).

$$D(\Delta E_R) = D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R) + D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_R) \quad (1.145)$$

et si $G(\Delta E_R)$ est la probabilité que le couple rédox soit réduit, alors $1 - G(\Delta E_R)$ est la probabilité que le couple rédox soit oxydé. On en déduit que la densité d'états d'énergie pour l'état réduit est égale au produit de la densité des états d'énergie $D(\Delta E_R)$ par la probabilité que l'état soit réduit

$$D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R) = D(\Delta E_R) \cdot G(\Delta E_R) \quad (1.146)$$

et donc que

$$D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{R}}) = D(\Delta E_{\text{R}}) \cdot (1 - G(\Delta E_{\text{R}})) \quad (1.147)$$

Toujours en prenant le rapport des équations (1.146) et (1.147), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{G(\Delta E_{\text{R}})}{1 - G(\Delta E_{\text{R}})} &= \frac{D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{R}})}{D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{R}})} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} W_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{R}})}{c_{\text{Fe}^{3+}} W_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{R}})} \\ &= \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} e^{-\frac{(\Delta E_{\text{R}} - (\Delta E_{\text{R}}^0 - \lambda))^2}{4kT\lambda}}}{c_{\text{Fe}^{3+}} e^{-\frac{(\Delta E_{\text{R}} - (\Delta E_{\text{R}}^0 + \lambda))^2}{4kT\lambda}}} = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}} e^{-\frac{\Delta E_{\text{R}} - \Delta E_{\text{R}}^0}{kT}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} \\ &= e^{-\frac{\Delta E_{\text{R}} - \Delta E_{\text{FR}}}{kT}} \end{aligned} \quad (1.148)$$

avec

$$\Delta E_{\text{FR}} = \Delta E_{\text{R}}^0 + kT \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} \right) \quad (1.149)$$

Ainsi, la probabilité $G(\Delta E_{\text{R}})$ que le couple rédox soit réduit obtenue à partir de l'équation (1.148) est toujours bien sûr une distribution de Fermi-Dirac à deux niveaux d'énergie

$$G(\Delta E_{\text{R}}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E_{\text{R}} - \Delta E_{\text{FR}}}{kT}}} \quad (1.150)$$

où ΔE_{FR} représente l'énergie de Fermi pour de la distribution de l'état réduit. Cette énergie représente l'énergie de réduction pour laquelle les densités d'états d'énergie $D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_{\text{R}})$ et $D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_{\text{R}})$ sont égales. On en déduit ainsi que pour cette énergie on a

$$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} = e^{-\frac{\Delta E_{\text{FR}} - \Delta E_{\text{R}}^0}{kT}} \quad (1.151)$$

La différence principale avec la distribution de Fermi-Dirac pour les états d'énergie électronique dans un métal défini au § 1.4.2 vient du fait que pour un couple rédox il n'existe que deux niveaux d'énergie qui correspondent à l'état réduit et à l'état oxydé.

Dans cette approche, appelée modèle de Gerischer, la fluctuation des niveaux d'énergie pour l'espèce réduite et oxydée est décrite par une fonction de distribution de ces états exprimée en fonction de seulement deux paramètres: λ l'énergie de

réorganisation du solvant et l'énergie d'oxydation ΔE_O^0 ou de réduction ΔE_R^0 qui représente respectivement la différence des niveaux d'énergie entre l'espèce oxydée et réduite, ces dernières étant dans leur état de solvation optimale.

L'énergie de ré-organisation peut se calculer à partir de modèles de solvation qui peuvent distinguer la sphère interne des molécules ou ligands complexant directement l'espèce considérée et la sphère externe des molécules de solvants.

L'énergie d'oxydation en solution ΔE_O^0 , ou celle de réduction ΔE_R^0 , peuvent être définies à partir du potentiel rédox standard que nous définissons au chapitre suivant.

Dans l'approche thermodynamique du § 1.5.1 nous avons défini le potentiel électrochimique de l'électron comme l'opposé d'une énergie d'oxydation, c'est-à-dire comme une énergie de réduction (voir les équations (1.111) et (1.140)). Dans l'approche statistique, l'énergie de Fermi représente l'énergie de réduction pour laquelle les densités d'états d'énergie $D_{\text{Fe}^{2+}}(\Delta E_R)$ et $D_{\text{Fe}^{3+}}(\Delta E_R)$ sont égales. Ainsi, étant donné que sur la figure 1.21 nous faisons l'hypothèse que les niveaux d'énergie de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et de $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + e_{(\text{aq})}^-$ sont égaux, nous pouvons plus généralement écrire que le potentiel électrochimique est égale à l'énergie de Fermi définie par l'équation (1.149)

$$\tilde{\mu}_e^S = \Delta E_{\text{FR}} \quad (1.152)$$

Quand les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} sont égales (cas standard), l'équation (1.152) permet de définir le potentiel électrochimique standard de l'électron en solution

$$\tilde{\mu}_e^{\ominus, S} = \mu_e^{\ominus, S} - F\chi^S - F\psi^S = \Delta E_R^0 = \Delta E_{\text{FR}}^{\ominus} \quad (1.153)$$

Ainsi, dans le cas de solutions non chargées ($\psi^S = 0$), les équations (1.112) et (1.140) nous permettent d'écrire

$$\alpha_e^{\ominus, S} = \alpha_{\text{Fe}^{2+}}^{\ominus, S} - \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^{\ominus, S} = \Delta E_R^0 = \Delta E_{\text{FR}}^{\ominus} \quad (1.154)$$

définissant ainsi le potentiel chimique réel standard de l'électron en solution.

ANNEXE 1A: STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC

La statistique de Fermi-Dirac est relative à la distribution d'un système de particules indiscernables (par exemple des fermions de spin $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$, etc.) sur des états quantiques qui sont invariants par rapport à la distribution. Dans le cas d'une distribution d'électrons dans des niveaux d'énergie, cela veut dire que la population des états n'a pas d'influence sur les niveaux d'énergie de ces états, ce qui implique que les particules n'interagissent pas entre elles.

Pour les fermions, chaque état est considéré comme vacant ou occupé (un seul fermion par état quantique). Pour le niveau d'énergie ϵ_j , le nombre de façon d'obtenir n_j états occupés dans g_j états quantiques possibles, est ainsi

$$w_j = \frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \quad (1.A1)$$

On en conclut que la distribution est binomiale. Ainsi, le poids statistique de la distribution, qui représente le nombre de façon de répartir les particules sur les différents niveaux d'énergie, est

$$W = \prod_{j=\text{niveau}} \left(\frac{g_j!}{n_j!(g_j - n_j)!} \right) \quad (1.A2)$$

Les autres conditions imposées au système sont liées à l'énergie totale E du système définissant l'énergie interne U et au nombre total N de particules. Elles peuvent s'écrire

$$\sum_{j=\text{niveau}} n_j \epsilon_j = E = U \quad (1.A3)$$

et

$$\sum_{j=\text{niveau}} n_j = N \quad (1.A4)$$

Pour connaître la configuration la plus probable, il faut chercher le critère pour lequel W est maximum

$$d \ln W = \sum_{j=\text{niveau}} \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right) dn_j = 0 \quad (1.A5)$$

Parce que les dn_j ne sont pas indépendants, l'expression

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} = 0 \quad (1.A6)$$

n'est pas une solution de l'équation. Pour résoudre cette équation, nous devons utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange. En considérant les contraintes (1.A3) et (1.A4), nous avons comme conditions supplémentaires

$$\sum_{j=\text{niveau}} \varepsilon_j dn_j = 0 \quad (1.A7)$$

et

$$\sum_{j=\text{niveau}} dn_j = 0 \quad (1.A8)$$

Pour résoudre l'équation (1.A5) on multiplie ces deux équations par des coefficients α et $-\beta$, et on résout l'équation

$$d \ln W = \sum_j \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right) dn_j + \alpha \sum_j dn_j - \beta \sum_j \varepsilon_j dn_j = 0 \quad (1.A9)$$

On a ainsi

$$d \ln W = \sum_j \left[\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} + \alpha - \beta \varepsilon_j \right] dn_j \quad (1.A10)$$

Maintenant, tous les dn_j peuvent être traités comme indépendants et la solution de cette équation est

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0 \quad (1.A11)$$

En utilisant l'approximation de Stirling

$$\ln(n!) = n \ln n - n \quad (1.A12)$$

l'équation (1.A2) s'écrit

$$\ln W = \sum_{j=\text{niveau}} \left[(n_j - g_j) \ln \left(\frac{g_j - n_j}{n_j} \right) + g_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \right] \quad (1.A13)$$

Ainsi en calculant la dérivée partielle de l'équation (1.A13), l'équation (1.A11) devient

$$\ln \left(\frac{g_j - n_j}{n_j} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0 \quad (1.A14)$$

d'où en déduit la population des niveaux d'énergie j

$$n_j = \frac{g_j}{1 + e^{(\beta \varepsilon_j - \alpha)}} \quad (1.A15)$$

Il faut maintenant calculer les coefficients α et β . Sachant que l'entropie du système est définie par

$$S = k \ln W \quad (1.A16)$$

par substitution de l'équation (1.A13), on a

$$S = k \ln W = k \sum_{j=\text{niveau}} \left[n_j \ln \left(\frac{g_j - n_j}{n_j} \right) + g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right] \quad (1.A17)$$

soit en utilisant les équations (1.A3), (1.A4) et (1.A15)

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \sum_{j=\text{niveau}} \left[n_j (\beta \varepsilon_j - \alpha) + g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right] \\ &= k \beta U - \alpha k N + k \sum_{j=\text{niveau}} \left[g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.A18)$$

Pour calculer β nous pouvons écrire la variation d'entropie sous forme de différentielle totale

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_U d\beta \quad (1.A19)$$

et ainsi la dérivée partielle de l'entropie par rapport à l'énergie interne à volume et nombre total de particules constants peut s'écrire

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,V,N} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (1.A20)$$

En utilisant l'équation (1.A18), nous avons

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,V,N} = kU + k \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right)_{U,V,N} \quad (1.A21)$$

Sachant que

$$\ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) = \ln \left(1 + e^{-(\beta \varepsilon_j - \alpha)} \right) \quad (1.A22)$$

Nous avons

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right)_{U,V,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)} \right) \right)_{U,V,N} \\
&= - \sum_{j=\text{niveau}} \frac{g_j e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}}{1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}} \epsilon_j \\
&= - \sum_{j=\text{niveau}} n_j \epsilon_j = -U
\end{aligned} \tag{1.A23}$$

Ainsi, nous avons

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{U,V,N} = 0 \tag{1.A24}$$

En utilisant l'identité,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} \tag{1.A25}$$

nous obtenons en dérivant l'équation (1.A18)

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} &= k\beta - kN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} + k \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right) \right)_{\beta,V,N} \\
&= k\beta
\end{aligned} \tag{1.A26}$$

car V, N constants veut dire que les ϵ_j sont aussi constants et ainsi

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial U} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right)_{\beta,V,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial U} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)} \right) \right)_{\beta,V,N} \\
&= - \sum_{j=\text{niveau}} \frac{g_j e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}}{1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}} \left(\frac{\partial (\beta \epsilon_j - \alpha)}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} \\
&= \sum_{j=\text{niveau}} n_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} = N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial U} \right)_{\beta,V,N}
\end{aligned} \tag{1.A27}$$

En combinant les équations (1.A25) et (1.A26), on obtient ainsi

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{1.A28}$$

Ensuite, nous pouvons calculer α , en considérant l'énergie de Helmholtz

$$A = U - TS \quad (1.A29)$$

En effet, en multipliant l'équation (1.A18) par la température, on a

$$TS = kT \ln W = kT \beta E - kT \alpha N + kT \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \quad (1.A30)$$

et ainsi, on obtient

$$A = kT \alpha N - kT \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \quad (1.A31)$$

Par définition, le potentiel chimique est donné aussi par

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (1.A32)$$

et ainsi, on obtient

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \alpha + kTN \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} - kT \left(\frac{\partial}{\partial N} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right)_{T,V} \quad (1.A33)$$

En utilisant l'équation (1.A22), on en déduit que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial N} \sum_{j=\text{niveau}} g_j \ln \left(\frac{g_j}{g_j - n_j} \right) \right)_{T,V} &= \sum_{j=\text{niveau}} g_j \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln \left(1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)} \right) \right)_{T,V} \\ &= \sum_{j=\text{niveau}} \frac{g_j}{1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}} \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)} \right) \right)_{T,V} \\ &= \sum_{j=\text{niveau}} \frac{g_j e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}}{1 + e^{-(\beta \epsilon_j - \alpha)}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= \sum_{j=\text{niveau}} \frac{g_j}{1 + e^{(\beta \epsilon_j - \alpha)}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= \sum_{j=\text{niveau}} n_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial N} \right)_{T,V} \end{aligned} \quad (1.A34)$$

Par substitution dans l'équation (1.A33), le potentiel chimique est donc égal à

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = kT\alpha \quad (1.A35)$$

soit

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (1.A36)$$

Dans le cas des électrons dans un solide, il n'a pas de dégénérescence des niveaux d'énergie, et en combinant les équations (1.A15), (1.A28) et (1.A35), nous avons

$$n_j = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_j - \tilde{\mu})/kT}} \quad (1.A37)$$

Dans le cas plus général, l'équation (1.A37) s'écrit

$$n_j = \frac{g_j}{1 + e^{(\varepsilon_j - \tilde{\mu})/kT}}$$

Bien sûr, dans le cas des espèces chargées, le potentiel chimique devient le potentiel électrochimique.

ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES

Au premier chapitre, nous avons établi les outils thermodynamiques de base. Maintenant, nous allons voir comment la notion de potentiel électrochimique nous permet d'étudier de façon rationnelle les réactions et les équilibres électrochimiques.

2.1 POTENTIELS RÉDOX

2.1.1 Réactions rédox sur une électrode

Nous avons vu au chapitre 1 que l'énergie de Gibbs ΔG d'une réaction chimique, par exemple en solution s'écrivant



est une combinaison linéaire des potentiels chimiques donnée par l'équation (1.31), qui dans le cas présent à l'équilibre devient

$$\Delta G = c\mu_C - (b\mu_B + a\mu_A) = 0 \quad (2.1)$$

Un équilibre électrochimique d'une réaction rédox en solution sur une électrode métallique, comme illustré sur la figure 2.1,

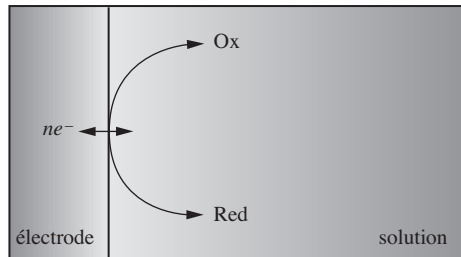
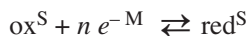
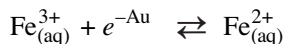


Fig. 2.1 Réaction rédox sur une électrode métallique dans une solution contenant un couple oxydo-réducteur.



par exemple la réduction de l'ion ferrique en ion ferreux sur une électrode d'or,



peut aussi être de la même manière décrit par une combinaison linéaire de potentiels électrochimiques des espèces réagissantes, l'électron étant considéré comme une espèce à part entière. A l'équilibre, on a ainsi

$$\Delta \tilde{G} = \tilde{\mu}_{\text{red}}^S - (\tilde{\mu}_{\text{ox}}^S + n\tilde{\mu}_e^M) = 0 \quad (2.2)$$

où $\Delta \tilde{G}$ représente l'*énergie électrochimique de Gibbs*, c'est-à-dire la somme des travaux nécessaires pour ajouter les produits de la réaction et pour soustraire les réactifs. L'adjectif électrochimique pour qualifier l'énergie de Gibbs sert à nous rappeler que nous considérons à des espèces chargées.

En utilisant l'équation (1.73) définissant le potentiel électrochimique en un terme chimique et un terme électrique, on peut développer la relation (2.2) pour obtenir

$$\begin{aligned} & \left[\mu_{\text{red}}^{\ominus,S} + RT \ln a_{\text{red}}^S + z_{\text{red}} F \phi^S \right] - \left[\mu_{\text{ox}}^{\ominus,S} + RT \ln a_{\text{ox}}^S + z_{\text{ox}} F \phi^S \right] - n \left[\mu_e^M - F \phi^M \right] \\ & = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

où $\mu_i^{\ominus,S}$ représente le potentiel chimique standard de l'espèce i en solution dans l'échelle des molarités (ou des molalités) et a_i^S l'activité de i dans l'échelle des molarités (ou des molalités).

De plus, en notant que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction est

$$n = z_{\text{ox}} - z_{\text{red}} \quad (2.4)$$

nous avons ainsi

$$\begin{aligned} nF(\phi^M - \phi^S) &= \left[\mu_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \mu_{\text{red}}^{\ominus,S} + n\mu_e^M \right] + RT \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \\ &= -\Delta G^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) = -\Delta G \end{aligned} \quad (2.5)$$

où ΔG représente la contribution chimique de l'énergie de Gibbs de la réaction de réduction de O en R sur une électrode, et où ΔG^{\ominus} représente l'énergie de Gibbs standard de la réduction. La différence $\phi^M - \phi^S$ représente la différence de potentiel Galvani entre le métal et la solution. Le terme $F(\phi^M - \phi^S)$ représente quant à lui le travail requis pour transférer une mole d'électrons du sein du métal au sein de la solution.

L'équation (2.5) illustre la caractéristique majeure des réactions rédox, c'est-à-dire la relation directe entre la tension de Galvani, entre l'électrode et la solution, et les concentrations des espèces en solution.

Dans le cas d'une réaction chimique en solution,



la constante d'équilibre K_e est définie de façon unique par

$$K_e = \frac{a_C}{a_A a_B} = e^{-\Delta G^\ominus / RT} \quad (2.6)$$

tandis que pour une réaction électrochimique, on a

$$K_e = \frac{a_{\text{red}}^S}{a_{\text{ox}}^S} = e^{-\Delta G^\ominus / RT} e^{-nF(\phi^M - \phi^S) / RT} \quad (2.7)$$

Par conséquent la constante de l'équilibre rédox n'est pas une constante, mais dépend de la différence de potentiel interne entre l'électrode et la solution. Ainsi, pour une réaction rédox sur une électrode, on peut fixer les concentrations des espèces oxydées et réduites en solution et imposer *de facto* la tension de Galvani, ou bien on peut fixer expérimentalement à l'aide d'un potentiostat (sect. 7.1) la tension de Galvani imposant ainsi le rapport des activités des espèces en solution. Par contre, il n'est pas possible de fixer de façon indépendante à la fois la tension de Galvani et les concentrations en solutions.

2.1.2 Equation de Nernst

Potentiel rédox standard. Approche empirique

À la fin du 19^e siècle, trente ans avant que le concept de potentiel électrochimique soit introduit, il avait été observé expérimentalement que la différence de potentiel entre une *électrode* dite *de travail* immergée dans une solution contenant un couple rédox ox/red et une *électrode* dite *de référence* obéissait à une loi du type

$$E = V_{\text{travail}} - V_{\text{référence}} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \quad (2.8)$$

Pour mesurer une tension entre une électrode de travail et une électrode de référence, on utilise un voltmètre à haute impédance d'entrée qui garantit que pratiquement aucun courant passe à travers le circuit et donc qu'aucune réaction d'électrode puisse avoir vraiment lieu. Si l'électrode de référence est l'*électrode standard à hydrogène* comme illustrée en figure 2.2 (SHE = *Standard Hydrogen Electrode*), cette relation est plus connue sous la forme

$$E_{\text{SHE}} = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right) \quad (2.9)$$

où $\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}$ s'appelle le **potentiel rédox standard** du couple rédox ox/red.

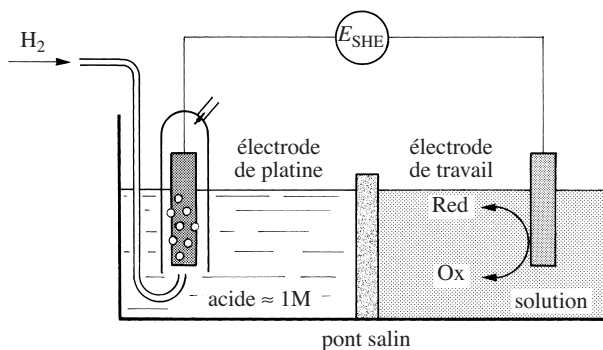
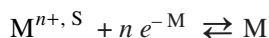


Fig. 2.2 Cellule électrochimique pour la mesure du potentiel d'électrode dans l'échelle SHE. Un pont salin est un conducteur ionique qui a pour but de séparer physiquement les deux solutions tout en gardant les potentiels internes des solutions égaux ou presque.

Dans ce cas, le **potentiel d'électrode** E représente la différence de potentiel aux bornes du voltmètre, et non pas la différence de potentiel de Galvani entre la phase électrode de travail et la phase solution contenant les espèces dissoutes ox et red. Le zéro de cette échelle de potentiel d'électrode est donc une convention liée au choix de l'électrode de référence. L'histoire a voulu que l'électrode de référence de choix soit l'électrode standard à hydrogène définie telle que l'activité du proton en solution soit unitaire et que la fugacité de l'hydrogène soit égale à la pression standard de 1 bar (= 100 kPa). D'un point de vue pratique et peu rigoureux, on peut construire une électrode à hydrogène en faisant buller de l'hydrogène dans une solution d'acide à pH nul. (Travailler à une pression atmosphérique de 101 325 Pa plutôt qu'à pression standard entraîne une erreur de 0,17 mV.)

L'électrode de travail peut intervenir directement dans la réaction rédox si elle est constituée d'un métal M oxydable. La réaction rédox s'écrit dans ce cas



Si l'électrode est en métal pur, c'est-à-dire si elle n'est pas constituée d'un alliage, alors l'activité de M solide est unitaire. L'erreur classique est de considérer que l'activité de toute électrode solide est unitaire; ceci est en effet incorrect dans le cas des alliages où les fractions molaires sont à prendre en compte. L'équation de Nernst pour ce type de réaction rédox est alors

$$E_{\text{SHE}} = \left[E_{M^{n+}/M}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}^{\text{S}} \quad (2.10)$$

Potentiel rédox formel

L'approche thermodynamique de l'électrochimie en solution fait intervenir la notion d'activité, plutôt que des quantités expérimentales comme la concentration. Pour pallier ce problème, il est coutumier de définir le *potentiel rédox formel* ou *potentiel rédox standard apparent* par

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}} \right) \quad (2.11)$$

Cette notation a l'avantage de pouvoir présenter l'équation de Nernst sous une forme plus directement reliée aux conditions expérimentales

$$E_{\text{SHE}} = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (2.12)$$

Il est important de noter que le potentiel rédox formel dépend des conditions expérimentales comme la force ionique de la solution.

Echelle des potentiels rédox standard

Les potentiels rédox standard sont très utiles pour déterminer si une réaction rédox en solution peut avoir lieu. Par définition, le potentiel rédox standard de réduction du proton dans l'eau est nul et ceci à toutes températures

$$\left[E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0 \text{ V}$$

Plus un couple rédox a un potentiel rédox standard élevé, plus l'oxydation est difficile; l'espèce réduite est alors l'espèce stable. Par exemple pour le couple Au^+ / Au , l'or métal est stable en milieu naturel

$$\left[E_{\text{Au}^+ / \text{Au}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 1,83 \text{ V}$$

Inversement, plus un couple rédox a un potentiel rédox standard négatif, plus la réduction est difficile; l'espèce oxydée est alors généralement stable en milieu naturel, comme par exemple le cation Li^+ pour le couple Li^+ / Li dont le potentiel rédox standard est

$$\left[E_{\text{Li}^+ / \text{Li}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -3,045 \text{ V}$$

L'espèce oxydée d'un couple rédox avec un potentiel rédox standard élevé peut être utilisée comme oxydant. Le permanganate, par exemple, dont le potentiel standard est

$$\left[E^{\ominus}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} \right]_{\text{SHE}} = 1,51 \text{ V}$$

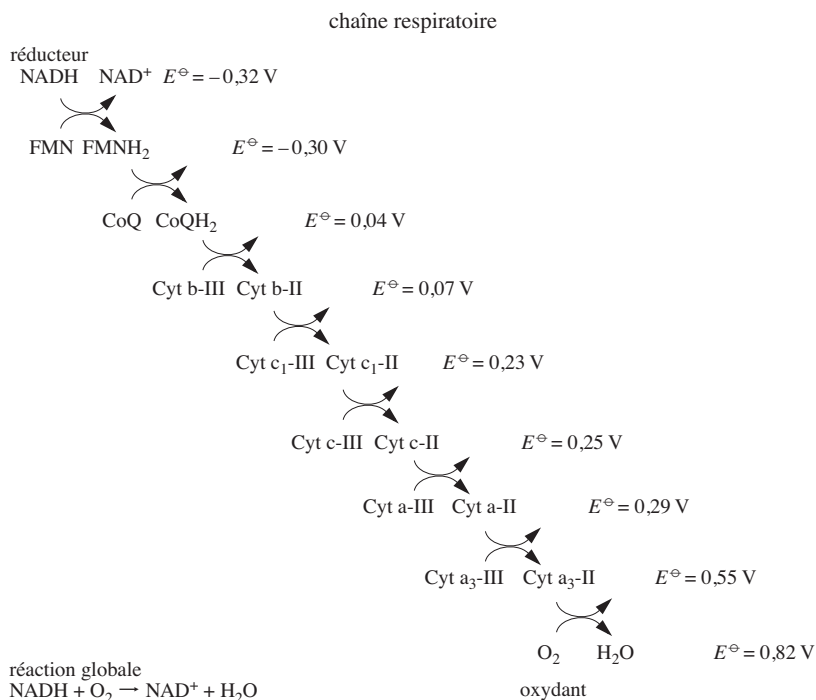
est utilisé en chimie organique ou en chimie analytique comme espèce oxydante. Inversement, l'espèce réduite d'un couple rédox dont le potentiel rédox standard est négatif peut être utilisé comme réducteur.

Les potentiels rédox standard jouent un grand rôle en bioénergétique, et un exemple des différents couples rédox intervenant dans la chaîne respiratoire est donné ci-dessous.

□ EXEMPLE

Les potentiels rédox standard déterminent les métabolismes rédox tels que la chaîne respiratoire, la photosynthèse et de façon plus générale dans les systèmes bioénergétiques. Il est important de noter que les potentiels rédox standard en biologie ne sont pas toujours exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($a_{\text{H}^+} = 1$) mais par rapport à une électrode à hydrogène fonctionnant au pH physiologique de 7. Ainsi, les deux échelles sont décalées de 420 mV, le potentiel rédox standard de l'oxygène se trouvant ainsi dans l'échelle biologique à 0,82 V au lieu de 1,24 V dans l'échelle SHE.

Autre remarque, les potentiels rédox standard des systèmes biologiques ont été pour la plupart mesurés en milieu aqueux même si l'espèce rédox opère *in vivo* en milieu membranaire.

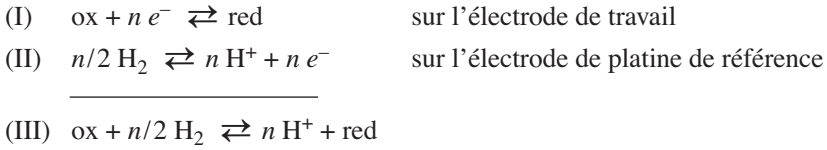


Réactions successives intervenant dans la chaîne respiratoire.

Cette figure montre que dans cette chaîne, les deux électrons générés par l'oxydation de NADH dévalent cette cascade de réactions rédox pour finalement réduire une molécule d'oxygène. Ce transfert d'électrons se passe donc de façon exergonique. La première étape de chaîne est une réaction enzymatique impliquant l'enzyme NADH déshydrogénase dont le groupe prosthétique est la flavine mononucléotide FMN. En fait cette première étape est elle-même une suite de réactions rédox. □

Potentiel rédox standard. Approche thermodynamique

Nous pouvons rationaliser l'équation de Nernst (2.9) par une approche thermodynamique, en considérant les réactions rédox ayant lieu sur les deux électrodes de la cellule:



Bien que nous ayons des équilibres rédox sur chaque électrode, la somme des deux réactions électrochimiques (I) et (II) donne une réaction virtuelle (III) qui n'est pas à l'équilibre. En effet, l'équilibre ne pourrait être atteint que si les électrons avaient la possibilité de circuler librement dans le circuit externe, or la haute impédance du voltmètre bloque ce chemin réactionnel.

L'énergie de Gibbs de la réaction III, dans les conditions de l'électrode standard à hydrogène, est alors

$$\begin{aligned}
 \Delta G_r &= \left[\mu_{\text{red}}^{\ominus, S} - \mu_{\text{ox}}^{\ominus, S} + n \mu_{\text{H}^+}^{\ominus, S} - \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right] + RT \ln \left(\frac{a_{\text{red}}^S}{a_{\text{ox}}^S} \right) \\
 &= \Delta G_r^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{red}}^S}{a_{\text{ox}}^S} \right)
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

La comparaison de l'équation (2.13) avec l'équation de Nernst (2.9) permet de relier le potentiel d'électrode E_{SHE} qui est une valeur expérimentale à l'énergie Gibbs de la réaction III

$$\begin{aligned}
 E_{\text{SHE}} &= -\frac{\Delta G_r}{nF} = -\frac{\Delta G_r^{\ominus}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \\
 &= \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right)
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Le potentiel rédox standard E_{SHE}^{\ominus} est défini à partir de l'énergie de Gibbs standard de la réaction virtuelle

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -\Delta G_r^{\ominus} / nF = \left[\mu_{\text{ox}}^{\ominus, S} - \mu_{\text{red}}^{\ominus, S} - n \mu_{\text{H}^+}^{\ominus, S} + \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right] / nF \quad (2.15)$$

$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}$ est une mesure du travail de transfert d'un électron entre une électrode métallique et un couple rédox en solution, par rapport au couple rédox $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2$.

L'expression (2.14) a l'avantage de mettre en exergue une énergie de Gibbs de réaction. Si la réaction virtuelle (III) est **exergonique** ($\Delta G_r < 0$), cela veut dire que l'espèce oxydée peut être réduite par l'hydrogène. La réaction peut donc fournir un travail qui, dans le cas du montage de la figure 2.2, signifie que si le voltmètre est remplacé par une résistance, le travail de la réaction peut être récupéré dans le circuit électrique reliant les deux électrodes. Ce travail électrique correspond au passage des électrons de l'électrode de travail à l'électrode de platine et est égal à $-nFE_{\text{SHE}}$.

□ EXEMPLE

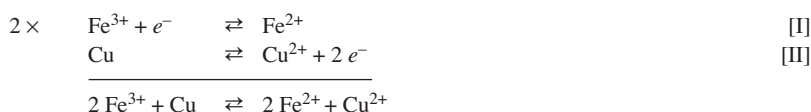
A partir des potentiels rédox standard, expliquons pourquoi FeCl_3 est utilisé pour dissoudre le cuivre dans les procédés de fabrication des circuits imprimés, sachant que

$$\left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0,77 \text{ V} \quad \left[E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0,34 \text{ V}$$

De même, expliquons pourquoi FeCl_3 n'attaque pas les contacts en or sachant que

$$\left[E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 1,83 \text{ V}$$

Considérons les équilibres



En utilisant l'équation (2.15), l'énergie de Gibbs standard de cet équilibre résultant s'écrit donc

$$\begin{aligned} \Delta G^{\ominus} &= 2\Delta\tilde{G}_{\text{I}}^{\ominus} + \Delta\tilde{G}_{\text{II}}^{\ominus} = 2\left[\mu_{\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - \mu_{\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} \right] + \left[\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus} - \mu_{\text{Cu}}^{\ominus} \right] \\ &= -2F\left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + 2F\left[E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

La valeur négative obtenue indique que la réaction est exergonique.

Dans le cas de l'or, on a



L'énergie de Gibbs standard de cet équilibre résultant s'écrit de même

$$\Delta G^\ominus = \Delta \tilde{G}_I^\ominus + \Delta \tilde{G}_{III}^\ominus = -F \left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + F \left[E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus \right] = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

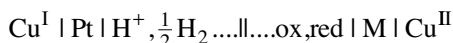
Inversement, cette valeur positive indique que la réaction est *endergonique* et donc pas favorable d'un point de vue thermodynamique. \square

Cet exemple illustre qu'une espèce oxydée peut oxyder toute espèce réduite dont le potentiel rédox standard est inférieur.

Potentiel rédox standard. Approche électrochimique

Avec le concept de potentiel électrochimique, nous pouvons dériver l'équation de Nernst en considérant les potentiels internes des phases impliquées. Pour cela, il faut définir un système complet, y compris les fils en cuivre allant jusqu'aux bornes du voltmètre.

Considérons la chaîne électrochimique suivante



Une telle chaîne électrochimique s'appelle aussi *cellule galvanique* ou *pile*. Par convention, la tension d'une cellule galvanique est définie comme la différence de potentiel entre le terminal de droite et le terminal de gauche. Ainsi, si l'on branche un voltmètre aux bornes de la cellule ci-dessus, la tension est par définition la différence des potentiels de Galvani dans les terminaux, ici représentés par des fils de cuivre

$$E = V_{\text{droite}} - V_{\text{gauche}} = \phi^{\text{Cu}^{II}} - \phi^{\text{Cu}^I} \quad (2.16)$$

Il est important de noter que les terminaux d'une cellule galvanique doivent être toujours composés de matériaux identiques. Le symbole \mid représente une interface électrochimique et le symbole \parallel représente une *jonction liquide* dont la tension de jonction liquide est négligeable, ce qui signifie que les potentiels internes des solutions de part et d'autre de cette jonction sont égaux (voir § 4.5.2 pour plus de détails). En fait, le symbole officiel de l'IUPAC (*International Union of Pure & Applied Chemistry*) est une double barre verticale en pointillés \parallel .

Nous avons ainsi quatre équilibres électrochimiques:

- au contact $\text{M} \mid \text{Cu}^{II}$ entre un fil de cuivre et l'électrode de travail, nous avons un équilibre électronique qui se traduit par l'égalité du potentiel électrochimique de l'électron dans les deux phases métalliques

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{II}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{M}} \quad (2.17)$$

- sur l'électrode de travail, nous avons l'équilibre de la réaction rédox

$$\tilde{\mu}_{\text{ox}}^{\text{S}} + n \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{M}} = \tilde{\mu}_{\text{red}}^{\text{S}} \quad (2.18)$$

- sur l'électrode de platine, nous avons la réaction de réduction du proton et d'oxydation de l'hydrogène,

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{S}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \quad (2.19)$$

- le contact entre l'électrode de platine et un fil de cuivre nous donne

$$\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} = \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}} \quad (2.20)$$

Nous pouvons développer chacune de ces équations en utilisant les équations (1.73) et (1.90) pour obtenir ainsi

$$F(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{M}}) = \mu_{\text{e}^-}^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{M}} \quad (2.21)$$

$$nF(\phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}}) = [\mu_{\text{ox}}^{\ominus, \text{S}} - \mu_{\text{red}}^{\ominus, \text{S}} + n \mu_{\text{e}^-}^{\text{M}}] + RT \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right) \quad (2.22)$$

$$F(\phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{S}}) = [\mu_{\text{H}^+}^{\ominus, \text{S}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} + \mu_{\text{e}^-}^{\text{Pt}}] + RT \ln \left[a_{\text{H}^+}^{\text{S}} \left(\frac{p^{\ominus}}{f_{\text{H}_2}} \right)^{1/2} \right] \quad (2.23)$$

$$F(\phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) = \mu_{\text{e}^-}^{\text{Pt}} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}} \quad (2.24)$$

Si on fait l'hypothèse que le potentiel interne de la solution est le même des deux côtés de la jonction liquide, la tension entre les fils de cuivre s'obtient en combinant les équations (2.21) à (2.24) membre à membre

$$\begin{aligned} nF(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) &= \left[\mu_{\text{ox}}^{\ominus, \text{S}} - \mu_{\text{red}}^{\ominus, \text{S}} - n \mu_{\text{H}^+}^{\ominus, \text{S}} + \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right] \\ &\quad + RT \ln \left[\frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}} (a_{\text{H}^+}^{\text{S}})^n} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{n/2} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dans le cas d'une électrode de référence SHE (activité du proton en solution unitaire et fugacité de l'hydrogène égale à la pression standard de 1 bar), nous retrouvons ainsi l'équation de Nernst (2.9).

$$\begin{aligned} E_{\text{SHE}} &= \phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}} \\ &= \left[\mu_{\text{ox}}^{\ominus, \text{S}} - \mu_{\text{red}}^{\ominus, \text{S}} - n \mu_{\text{H}^+}^{\ominus, \text{S}} + \frac{n}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right] / nF + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right) \\ &= \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\text{S}}}{a_{\text{red}}^{\text{S}}} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Le potentiel rédox standard ainsi obtenu est identique à celui défini par l'approche thermodynamique et donné par l'équation (2.15).

Potentiel rédox standard. Approche statistique

D'un point de vue électronique, un couple rédox peut être considéré comme un système à deux états, l'état réduit avec l'électron présent sur le couple rédox et l'état oxydé avec l'électron au repos dans le vide. Nous avons vu au paragraphe 1.5.2 que l'occupation de ces états obéissait à une statistique de Fermi-Dirac. Si on utilise la convention qui consiste à considérer l'énergie de réduction ΔE_R plutôt que celle d'oxydation, nous avons vu que l'état fondamental correspond à l'espèce réduite en solution, et le deuxième état correspond à l'état oxydé en solution et à l'électron au repos dans le vide, comme l'illustre la figure 2.3. Il est important de rappeler qu'il s'agit de deux niveaux d'énergie qui fluctuent avec la polarisation du solvant.

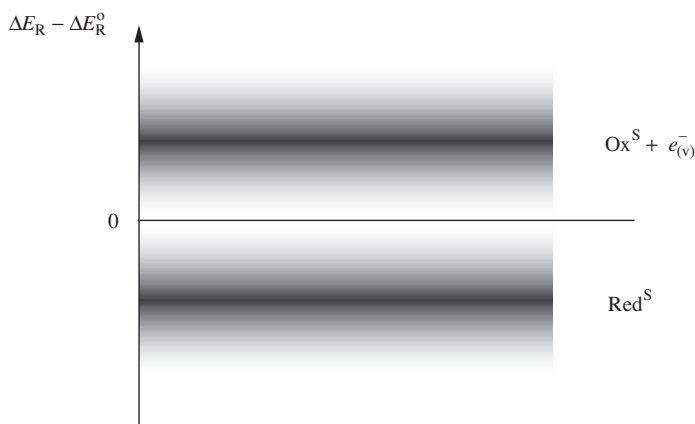


Fig. 2.3 Diagramme d'énergie pour un système à deux niveaux fluctuant avec la polarisation du solvant.

Cette échelle d'énergie de réduction a comme origine l'énergie de réduction ΔE_R^0 , l'énergie de réduction quand les espèces rédox sont dans leur état de solvation optimale (fig. 2.4b). Ainsi, comme les énergies de réduction sont par définition négatives comme l'électronégativité en phase gazeuse, si $\Delta E_R - \Delta E_R^0 < 0$ (fig. 2.4c), la réduction est facile et l'espèce est majoritairement réduite. À l'opposé, si $\Delta E_R - \Delta E_R^0 > 0$, alors la réduction est difficile et l'espèce est majoritairement oxydée (fig. 2.4a).

Nous avons montré qu'à l'équilibre, c'est-à-dire quand les densités d'états d'énergie des espèces oxydées et réduites sont égales, le rapport des concentrations donné par l'équation (1.151) est

$$\frac{c_{ox}}{c_{red}} = e^{-\frac{\Delta E_{Fr} - \Delta E_R^0}{RT}} \quad (2.27)$$

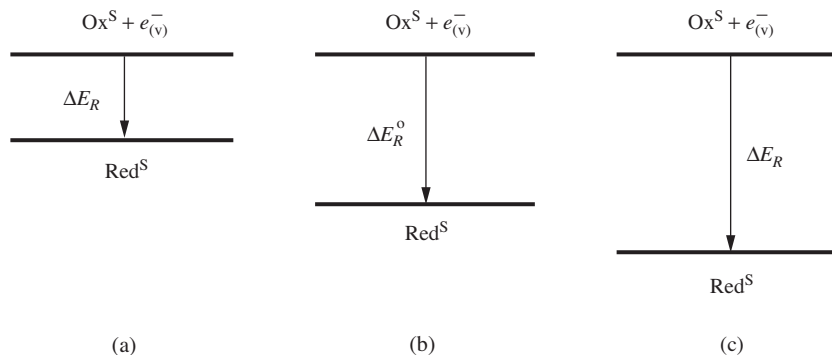


Fig. 2.4 Diagramme d'énergie pour une réduction.

Une comparaison directe avec l'équation de Nernst (2.12) nous permet de corréler directement le potentiel d'électrode avec l'énergie de réduction

$$\Delta E_{F_R} - \Delta E_R^0 = -nF \left[E - E_{ox/red}^{\ominus} \right]_{SHE} \quad (2.28)$$

Pour illustrer l'aspect statistique de Fermi-Dirac de l'équation de Nernst, on peut tracer les concentrations des espèces rédox en fonction du potentiel d'électrode. En considérant l'équation de conservation des espèces rédox et en définissant une concentration totale par

$$c_{ox} + c_{red} = c_{tot} \quad (2.29)$$

l'équation de Nernst (2.12) pour $n = 1$ peut en effet s'écrire sous la forme

$$c_{red} = c_{tot} \left[\frac{1}{1 + e^{\frac{F \left(E - [E_{ox/red}^{\ominus}]_{SHE} \right)}{RT}}} \right] \quad (2.30)$$

ou encore

$$c_{ox} = c_{tot} \left[\frac{1}{1 + e^{\frac{-F \left(E - [E_{ox/red}^{\ominus}]_{SHE} \right)}{RT}}} \right] \quad (2.31)$$

La variation des concentrations en fonction du potentiel d'électrode est illustrée sur les figures 2.5 et 2.6.

La statistique de Fermi-Dirac nous a aussi permis de définir le potentiel électrochimique de l'électron en solution (voir éq. (1.152)) et une autre façon de considérer l'équation de Nernst est d'écrire à l'équilibre l'égalité des potentiels électrochimiques de l'électron sur le métal et en solution:

$$\tilde{\mu}_e^M = \tilde{\mu}_e^S \quad (2.32)$$

En considérant la définition du potentiel électrochimique de l'électron en solution présentée au paragraphe 1.5.1

$$\tilde{\mu}_e^S = \alpha_e^S - F\psi^S \quad (2.33)$$

nous avons pour une réaction rédox monoélectronique (voir équation (1.109))

$$\alpha_e^S = \alpha_{\text{red}}^S - \alpha_{\text{ox}}^S \quad (2.34)$$

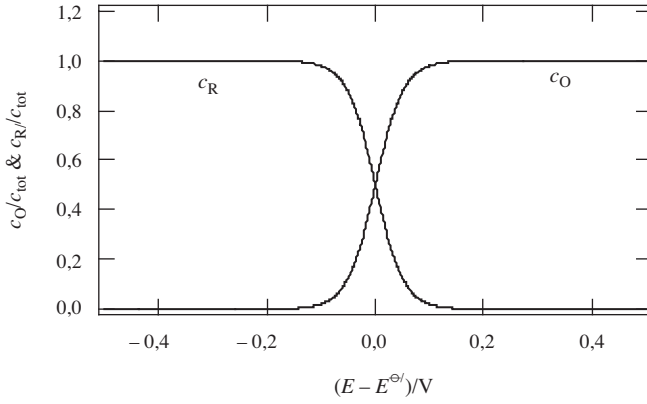


Fig. 2.5 Variation de la concentration de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée en fonction du potentiel d'électrode à 298 K.

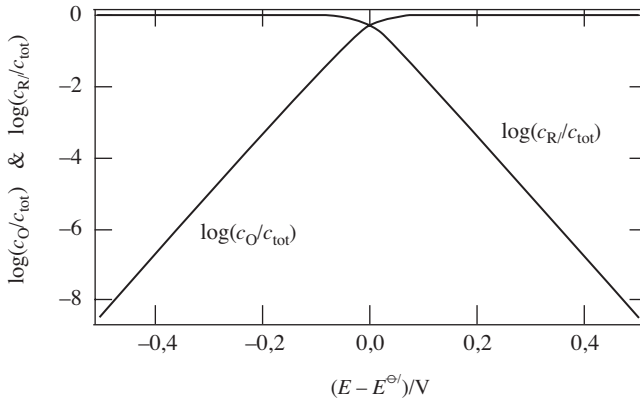


Fig. 2.6 Variation logarithmique de la concentration de l'espèce réduite et de l'espèce oxydée en fonction du potentiel d'électrode à 298 K.

Ainsi, l'équation (2.32) devient

$$\mu_e^M - F\phi^M = \alpha_{\text{red}}^S - \alpha_{\text{ox}}^S - F\psi^S \quad (2.35)$$

et, en développant les différents termes, on retrouve de nouveau l'équation (2.5)

$$F(\phi^M - \phi^S) = [\mu_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \mu_{\text{red}}^{\ominus,S} + \mu_e^M] + RT \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^S}{a_{\text{red}}^S} \right) \quad (2.36)$$

L'avantage de cette approche basée sur l'équation (2.32) est de faire apparaître le niveau de Fermi de l'électron sur le métal et le niveau de Fermi de l'électron en solution.

En combinant les figures 1.17 et 1.26, nous pouvons visualiser l'énergétique d'une réaction rédox sur une électrode métallique. A l'équilibre, les niveaux de Fermi sur le métal et en solution sont par définition égaux comme illustré sur la figure 2.7. Par analogie avec la figure 1.18, si le niveau de Fermi de l'électron en solution est plus bas que celui de l'électron sur le métal nous aurons une réduction, et inversement si le niveau de Fermi de l'électron en solution est plus haut que celui de l'électron sur le métal nous aurons alors une oxydation.

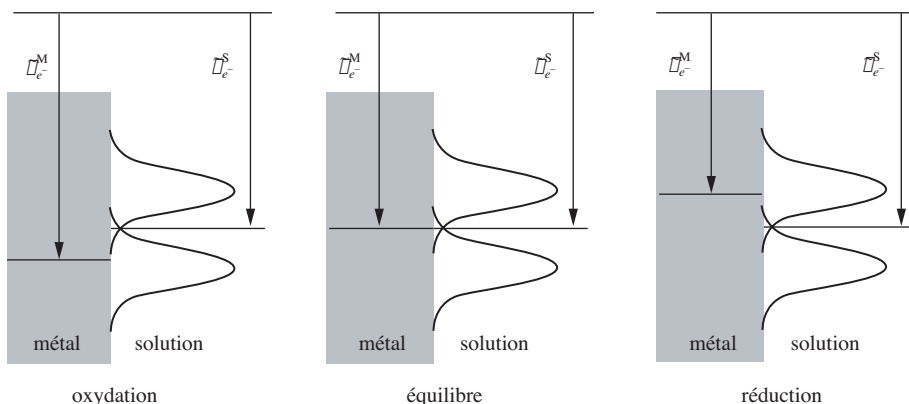
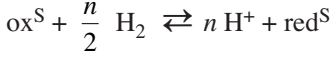


Fig. 2.7 Comparaison du niveau de Fermi de l'électron sur le métal et en solution pour une oxydation, à l'équilibre et pour une réduction.

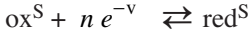
2.1.3 Potentiel rédox standard absolu

Le potentiel d'électrode défini par l'équation de Nernst (2.9) s'exprime par une valeur relative liée au choix d'une électrode de référence. Cependant, il existe des situations dans lesquelles il serait souhaitable d'exprimer un potentiel d'électrode absolu ayant pour origine l'électron au repos dans le vide, ceci afin d'élaborer une échelle absolue de potentiel rédox.

Par analogie avec la définition du potentiel rédox standard dans l'échelle SHE à partir de l'énergie de Gibbs de la réaction virtuelle (voir éq. (2.14))



on peut définir le potentiel rédox standard dans l'échelle absolue en considérant la réduction d'une espèce oxydée en solution par un électron au repos à l'infini



Ainsi, l'équivalent de l'équation (2.15) pour cette réaction électrochimique virtuelle, où le potentiel électrochimique de l'électron dans le vide est pris comme référence ($\tilde{\mu}_e^v = 0$), s'écrit

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = -\frac{\Delta \tilde{G}_r^{\ominus}}{nF} = \frac{\tilde{\mu}_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \tilde{\mu}_{\text{red}}^{\ominus,S}}{nF} = \frac{\alpha_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \alpha_{\text{red}}^{\ominus,S}}{nF} + \psi^S \quad (2.37)$$

Dans le cas d'une solution non chargée ($\psi^S = 0$) contenant un couple rédox, nous avons calculé le potentiel chimique réel de l'électron en solution par l'équation (2.34). Le potentiel chimique standard réel donné par l'équation (1.154) définit ainsi le potentiel rédox standard absolu

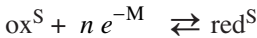
$$\alpha_{e^{-}}^{\ominus,S} = -\left(\alpha_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \alpha_{\text{red}}^{\ominus,S} \right) = \Delta E_R^{\circ} = \Delta E_{F_R}^{\ominus} = -nF \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}, \psi^S=0} \quad (2.38)$$

ou encore

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}, \psi^S=0} = \left(\alpha_{\text{ox}}^{\ominus,S} - \alpha_{\text{red}}^{\ominus,S} \right) / nF \quad (2.39)$$

Cette expression a l'avantage d'exprimer le potentiel absolu d'électrode comme la différence des potentiels chimiques réels standard des espèces rédox, qui sont des valeurs mesurables.

En considérant l'équilibre rédox avec l'électron sur le métal



pour lequel on peut écrire

$$\tilde{\mu}_{\text{red}}^S - \tilde{\mu}_{\text{ox}}^S - n\tilde{\mu}_e^M = -\left(\alpha_{\text{ox}}^S - \alpha_{\text{red}}^S \right) - nF\psi^S - n\alpha_{e^{-}}^M + nF\psi^M = 0 \quad (2.40)$$

le potentiel rédox standard absolu peut ainsi s'écrire

$$\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = -\alpha_{e^{-}}^M / nF + \left(\psi^M - \psi^S \right)_{c_{\text{ox}}=c_{\text{red}}} \quad (2.41)$$

$F \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}}$ représente alors le travail pour extraire un électron du niveau de Fermi du métal non chargé, soit le travail d'extraction $\Phi^{\text{M}} = -\alpha_{e^-}^{\text{M}}$, et la constante de Faraday fois la tension de Volta entre le métal et la solution lorsque le métal est en contact avec une solution qui contient un couple rédox dans l'état standard ($c_{\text{ox}} = c_{\text{red}}$).

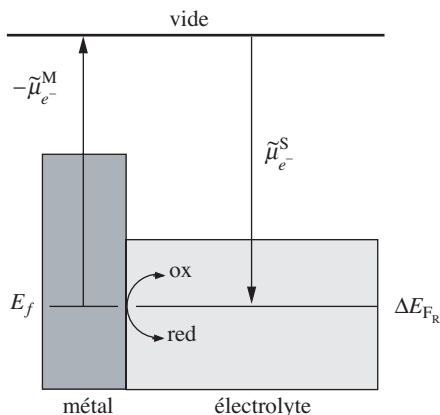


Fig. 2.8 Diagramme d'énergie pour l'interface métal | électrolyte dans le cas standard.

Nous pouvons récrire la définition du potentiel rédox standard (2.38) en considérant le potentiel électrochimique de l'électron en solution pour le cas standard

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\ominus, \text{S}} = -nF \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}, \psi^{\text{S}}=0} \quad (2.42)$$

D'un point de vue expérimental, on peut utiliser l'équation (2.39) pour calculer le potentiel rédox standard pour autant que l'on fasse attention à choisir le même état de référence pour les potentiels chimiques réels. Une autre méthode consiste à considérer un cycle thermodynamique faisant intervenir les énergies de Gibbs d'hydratation définies au paragraphe 3.2.2 des espèces oxydées et réduites et l'énergie d'ionisation E_{I} de l'espèce réduite en phase gazeuse.

En reprenant l'exemple du couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solution, nous pouvons considérer le cycle présenté sur la figure 2.9. De cette manière, le potentiel électrochimique de l'électron en solution, et par voie de conséquence le potentiel rédox standard absolu sont donnés par

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\ominus, \text{S}} = -F \left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = \Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}) - E_{\text{I, Fe}^{2+}} \quad (2.43)$$

Dans le cas de l'électrode standard à hydrogène qui sert d'origine à l'échelle SHE des potentiels d'électrode, on peut calculer aussi le potentiel absolu par la même approche thermodynamique, comme illustré sur la figure 2.10.

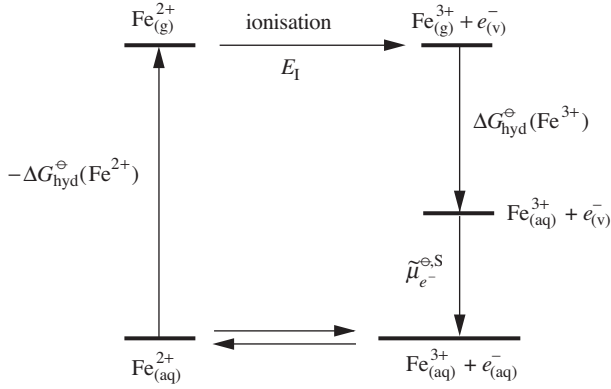


Fig. 2.9 Cycle thermodynamique pour l'oxydation de Fe^{2+} .

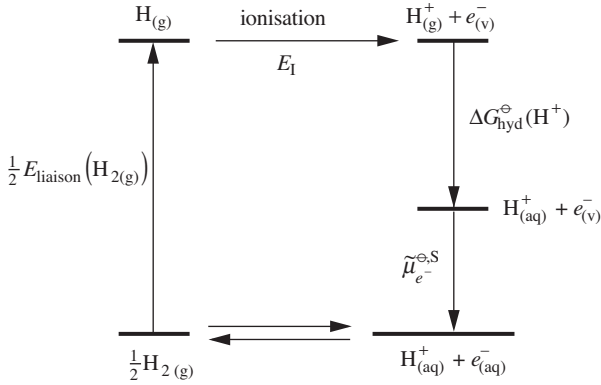


Fig. 2.10 Cycle thermodynamique pour l'oxydation de H_2 .

Ainsi, le potentiel rédox standard absolu pour le couple proton/hydrogène moléculaire gazeux est donné par

$$\begin{aligned}
 \left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} &= \left(\alpha_{\text{H}^+}^{\ominus, \text{S}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus, \text{G}} \right) / F \\
 &= \left[\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{H}^+) + E_{\text{I, H}} + \frac{1}{2} E_{\text{liaison}}(\text{H}_{2(\text{g})}) \right] / F
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est connue avec précision

$$E_{\text{I, H}} = 13,613 \text{ eV}$$

ainsi que l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène

$$E_{\text{liaison}}(\text{H}_{2(\text{g})}) = 4,214 \text{ eV}$$

La difficulté majeure pour établir le potentiel rédox standard absolu provient du manque d'évaluation précise de l'énergie de Gibbs d'hydratation du proton qui correspond ici au potentiel chimique réel. Comme nous le verrons au chapitre 3, cette valeur est difficile à mesurer. Nous prendrons ici une valeur communément acceptée (ce qui ne veut pas dire la plus juste !)

$$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{H}^+) = -11,276 \text{ eV} \approx -1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi, on a

$$\left[E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} \cong -11,276 + 13,613 + 2,107 = 4,44 \pm 0,05 \text{ V} \quad (2.45)$$

(Valeurs numériques: R. Parsons in *Standard potentials in aqueous solutions* edited by A.J. Bard, R. Parsons & J. Jordan, Marcel Dekker, New York.)

Les deux échelles de potentiel sont telles que

$$E_{\text{abs}}^{\ominus} \cong E_{\text{SHE}}^{\ominus} + 4,44 \text{ V} \quad (2.46)$$

Ainsi, l'équation de Nernst permet de mesurer expérimentalement l'énergie d'oxydation en solution et l'équation (2.45) nous permet d'évaluer l'énergie de la réaction



où l'électron est considéré comme une espèce au repos dans le vide.

□ EXEMPLE

Nous pouvons utiliser les énergies d'hydratation données dans le tableau 3.3 pour calculer le potentiel rédox standard absolu du couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solution, soit $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}) = -1930 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}) = -4385 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'énergie d'ionisation du Fe(II) est égale à $2957 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce qui donne

$$\begin{aligned} \left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} &= -(\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}) - E_{\text{I,Fe}^{2+}}) \\ &= -(-1930 + 4385 - 2957) / 96,485 = 5,20 \text{ V} \end{aligned}$$

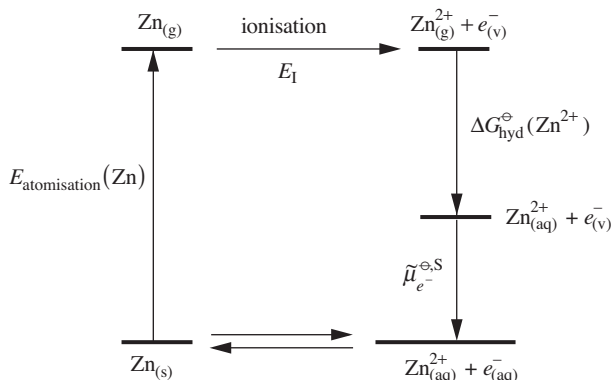
La valeur du potentiel rédox standard pour le couple rédox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est égale à 0,77V (voir **annexe B.7** à la fin de l'ouvrage), ce qui donne en utilisant l'équation (2.46)

$$\left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = 4,44 + 0,77 = 5,21 \text{ V}$$

Attention, les données thermodynamiques accumulées au cours des décennies passées doivent être utilisées avec beaucoup d'esprit critique! □

□ EXEMPLE

Calculons le potentiel rédox standard absolu d'une électrode en zinc, sachant que $\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}) = -2028 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que les énergies d'ionisation du zinc sont respectivement $906 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $1733 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et que l'énergie d'atomisation du zinc est $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Ce qui donne

$$\begin{aligned} \left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} &= \left(\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}) + E_{\text{I,Zn}} + E_{\text{I,Zn}^+} + E_{\text{atomisation}}(\text{Zn}) \right) / 2F \\ &= (-2028 + 906 + 1733 + 95) / (2 \cdot 96,485) = 3,66 \text{ V} \end{aligned}$$

En utilisant la valeur du potentiel rédox standard SHE, on a

$$\left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} = 4,44 - 0,763 = 3,68 \text{ V}$$

□

En conclusion, il est clair que les valeurs de potentiels rédox absolus, y compris celle donnée par l'équation (2.45), peuvent être calculées par une approche thermodynamique, mais ces résultats sont à considérer avec prudence.

2.1.4 Mesure des potentiels rédox standard

Mesure directe avec une électrode à hydrogène

Dans certains cas, il est possible de mesurer directement le potentiel rédox standard en assemblant des cellules galvaniques. La cellule



en est un exemple classique.

La tension aux bornes de cette cellule est simplement donnée par la différence

$$E = \left(\left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \right] \right) - \left(\left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[a_{\text{H}^+} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{-1/2} \right] \right) \quad (2.47)$$

Si l'électrode en argent est en argent pur, l'activité de ce dernier est unitaire. De plus, par convention, le potentiel rédox standard du couple $\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2$ est nul et l'équation (2.47) se réduit à :

$$E = \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{H}^+}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \right] \quad (2.48)$$

Dans la mesure où le chlorure d'argent est peu soluble, on peut faire apparaître le produit de solubilité K_S du chlorure d'argent ($K_S = 1,77 \cdot 10^{-10}$) dans l'équation (2.48) de façon à faire intervenir l'activité en ions chlorures. Le produit de solubilité est défini comme la constante de l'équilibre



On a ainsi, toujours si $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ est un corps solide pur

$$K_S = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \equiv \frac{c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-}}{c^{\ominus 2}} \quad (2.49)$$

Par substitution dans l'équation (2.48), on obtient

$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{K_S}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \right] \\ &= \left\{ \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln K_S \right\} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

En regroupant les termes constants, on peut ainsi définir le potentiel rédox standard pour le couple argent | chlorure d'argent

$$\begin{aligned} \left[E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} &= \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln K_S = 0,799 - 0,577 \\ &= 0,222 \text{ V} \end{aligned} \quad (2.51)$$

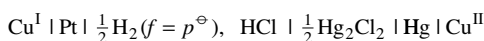
Si la fugacité de l'hydrogène est maintenue constante (par exemple à la valeur standard de 1 bar de telle sorte que le deuxième terme de l'équation (2.50) soit nul), alors la tension de cellule donnée par l'équation (2.50) dépend de la concentration en acide HCl. Par extrapolation aux basses concentrations pour lesquelles les coefficients d'activité tendent vers l'unité, on obtient ainsi le potentiel rédox standard

$$\left[E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = \lim_{c_{\text{HCl}} \rightarrow 0} \left(E + \frac{RT}{F} \ln \left(c_{\text{H}^+} c_{\text{Cl}^-} \right) \right) \quad (2.52)$$

L'exemple ci-dessous illustre cette approche.

□ EXEMPLE

G.J. Hills et D.J.G Ives (*J. Chem. Soc.*, 311(1951)) ont mesuré avec précision les tensions de cellules composées d'une électrode à hydrogène et d'une électrode au calomel :



Les valeurs obtenues sont :

$m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	1,6077	3,0769	5,0403	7,6938	10,9474
E/V	0,60080	0,56825	0,54366	0,52267	0,50532

$m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	13,968	18,872	25,067	37,690	51,645
E/V	0,49339	0,47870	0,46490	0,44516	0,42994

$m/\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	64,718	75,081	94,276	119,304
E/V	0,41906	0,41187	0,40088	0,38948

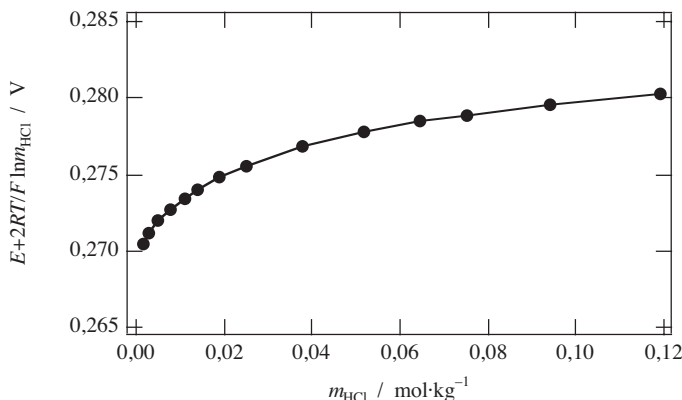
Calculons le potentiel rédox standard de l'électrode au calomel (Hg_2Cl_2) à partir de ces données. Comme pour l'électrode $\text{Ag} \mid \text{AgCl}$ décrite ci-dessus (voir équation (2.50)), la tension de cellule s'écrit

$$E = \left[E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Hg}^+}}{a_{\text{H}^+}} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} \right)^{1/2} \right)$$

La fugacité de l'hydrogène étant égale à la pression standard de 1 bar, on a ainsi en exprimant les activités dans l'échelle des molalités

$$\begin{aligned} E &= \left[E_{\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) \\ &= \left[E_{\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\text{H}^+}^m \gamma_{\text{Cl}^-}^m) - \frac{RT}{F} \ln (m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}) \\ &= \left[E_{\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}} \end{aligned}$$

Ainsi, pour obtenir le potentiel rédox standard du couple calomel/mercure, nous pouvons tracer $E + (2RT/F) \ln m_{\text{HCl}}$ en fonction de la molalité en acide chlorhydrique, la valeur standard sera obtenue par extrapolation à zéro concentration.

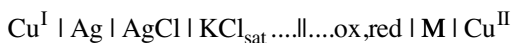


Extrapoler à partir d'une telle courbe est difficile, mais on peut dire que le potentiel rédox standard se trouve entre 265 et 270 mV. Nous verrons au chapitre 3 qu'en utilisant la théorie de Debye-Hückel il est possible de raffiner cette détermination. □

Mesure directe avec une électrode de référence

En fait, l'électrode à hydrogène n'est pas l'électrode de référence la plus pratique à utiliser. D'un point de vue expérimental, on lui préfère actuellement l'électrode argent | chlorure d'argent qui est de construction simple et ne fait pas intervenir de composés toxiques comme le mercure comme dans l'électrode au calomel. L'utilisation d'électrodes de référence fait souvent intervenir des jonctions liquides à travers lesquelles une différence de potentiel E_{JL} est établie. (La façon de calculer cette différence de potentiel sera traitée ultérieurement en détail au chapitre 4.) En première approximation, ce terme est souvent considéré comme négligeable.

La cellule galvanique d'un système rédox par rapport à une électrode de référence argent/chlorure d'argent, comme illustré sur la figure 2.11, s'écrit



La tension à l'équilibre pour une telle cellule est alors, en utilisant l'équation (2.51),

$$E = \left(\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \right) - \left(\left[E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) \quad (2.53)$$

Lorsque l'électrode d'argent recouverte d'une fine couche de chlorure d'argent est en contact avec une solution saturée de KCl, on peut ainsi regrouper les termes constants y compris celui relatif aux ions chlorure pour écrire

$$E = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (2.54)$$

où $\left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}}$ représente le potentiel rédox standard du couple rédox ox/red dans l'échelle de l'électrode de référence argent | chlorure d'argent | KCl saturé.

Comme précédemment, pour mesurer le potentiel rédox standard dans l'échelle chlorure d'argent/argent, on mesure le potentiel rédox formel à différentes concentrations et on extrapole à dilution infinie.

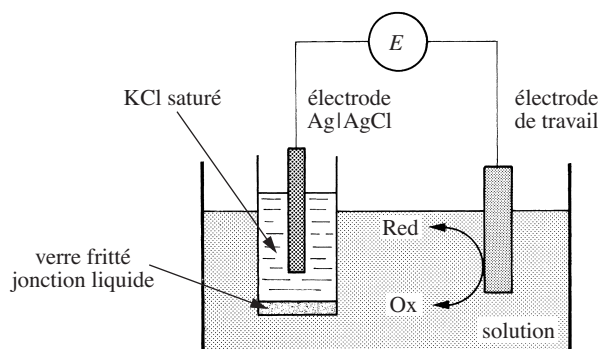


Fig. 2.11 Cellule électrochimique pour la mesure du potentiel rédox standard de réduction avec une électrode de référence Ag | AgCl. Le pont salin est en verre fritté.

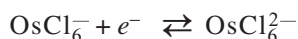
Mesure spectro-électrochimique

Une autre méthode de mesure d'un potentiel rédox formel consiste à coupler l'électrochimie à la spectroscopie d'absorption. Au lieu de fixer les concentrations des espèces réduites et oxydées et de mesurer une tension de cellule à l'équilibre, nous allons à l'aide d'un instrument appelé potentiostat (sect. 7.1) fixer la tension de cellule et mesurer par absorption UV-VIS ou infrarouge les concentrations des espèces en solution. L'acronyme de cette technique est **OTTLE** pour *Optically Transparent Thin Layer Electrode*.

Considérons une cellule du type illustré par la figure 2.12.

Le volume de la solution dans la cuvette UV-VIS est très petit par rapport à l'aire de l'électrode semi-transparente. Cette dernière peut être soit en métal déposé en couche mince par évaporation, soit une grille très fine maillée avec des fils de quelques dizaines de microns de diamètre.

En appliquant un potentiel différent du potentiel d'équilibre, un nouveau rapport $c_{\text{ox}} / c_{\text{red}}$ s'établit rapidement à l'électrode de travail, puis dans toute la fine couche de solution traversée par la lumière. Ainsi, à chaque potentiel, on peut enregistrer le spectre d'absorption UV-VIS comme celui présenté par la figure 2.13 pour la réaction



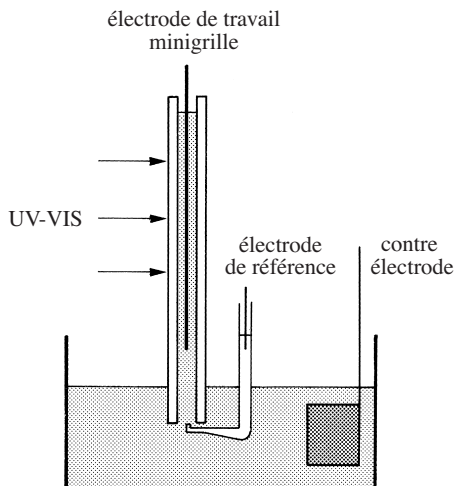


Fig. 2.12 Schéma d'une électrode OTTLE. L'électrode de travail est une fine grille métallique placée dans une cellule UV-VIS à court chemin optique.

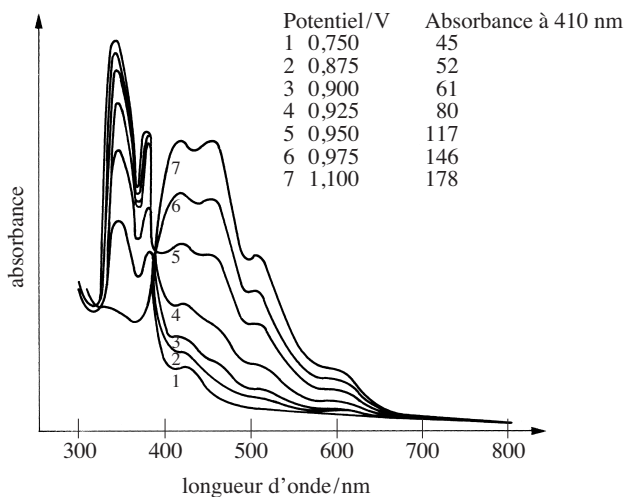


Fig. 2.13 Absorbance en fonction du potentiel appliqué pour le couple rédox $\text{OsCl}_6^- / \text{OsCl}_6^{2-}$. (Communication personnelle, Dr. L. Yellowlees, Université d'Edimbourg, Ecosse.)

et donc calculer le rapport $c_{\text{ox}} / c_{\text{red}}$. De cette façon, on peut déterminer le potentiel rédox standard de nouvelles molécules telles que des organo-métalliques ou des composés organiques. D'un point de vue pratique, il est intéressant de faire varier la valeur du potentiel appliqué de façon monotone dans une direction, puis dans l'autre. Si les résultats obtenus lors du balayage retour ne correspondent pas à ceux du balayage aller, la réaction n'est pas chimiquement réversible. Aussi, la présence

de **points isobestiques** (point d'absorbance ne dépendant pas du rapport $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$) nous garantit que l'on est en présence d'une réaction élémentaire de transfert d'électrons ne faisant intervenir qu'une espèce oxydée et une espèce réduite.

Si le couple rédox ne peut pas réagir sur l'électrode même, comme dans le cas des protéines pour lesquelles le centre rédox est enfoui au sein de la protéine, nous pouvons utiliser des médiateurs dont le rôle est d'assurer une navette pour les électrons.

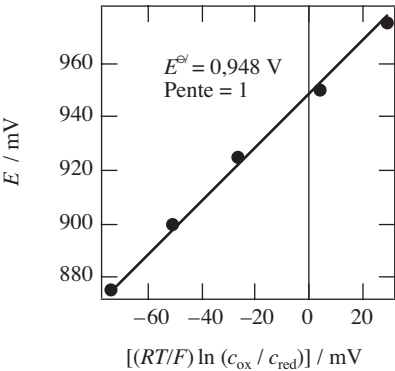
□ EXEMPLE

A partir des valeurs d'absorbance de la figure 2.13 mesurées à 410 nm, calculons le potentiel rédox standard de réduction pour cette réaction. Pour cela, nous utilisons la loi de Beer-Lambert qui exprime la proportionnalité entre la concentration de l'espèce absorbante et l'absorbance de la solution. De plus, nous pouvons considérer qu'à 1,1 V, l'espèce est totalement oxydée, et qu'à 0,75 V elle est totalement réduite. Ainsi à 1,1 V, nous avons une absorbance maximale de 178, alors que l'absorbance à 0,75 V représente la ligne de base. A partir des valeurs intermédiaires, nous pouvons calculer la tension de Nernst.

Pour chaque valeur du potentiel, nous pouvons estimer le rapport $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$ sachant que la somme $c_{\text{ox}}+c_{\text{red}}$ est une constante.

Potentiel/V	$c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$	$\log(c_{\text{ox}}/c_{\text{red}})$
0,875	$(52 - 45)/(178 - 52) = 0,055$	-1,255
0,900	$(61 - 45)/(178 - 61) = 0,1367$	-0,864
0,925	$(80 - 45)/(178 - 80) = 0,357$	-0,447
0,950	$(117 - 45)/(178 - 117) = 1,80$	0,072
0,975	$(146 - 45)/(178 - 146) = 3,15$	0,499

En reportant sur un graphe, nous avons une droite dont l'ordonnée à l'origine nous donne le potentiel formel de réduction. Cette méthode est assez précise et simple d'utilisation.



□

Mesure ampérométrique

Le potentiel rédox standard de réduction peut être déterminé par des méthodes ampérométriques telles que celles décrites dans les chapitres 7, 8 et 10. La mesure la

plus couramment utilisée est la voltamétrie cyclique par l'intermédiaire de la mesure du potentiel de demi-vague égal à la demi-somme des potentiels de pic (sect. 10.1).

Calcul du potentiel rédox standard

Lorsque la mesure directe du potentiel rédox standard est difficile, il est recommandé d'utiliser les tables de données thermodynamiques standard d'enthalpie et d'entropie de formation des espèces réduites et oxydées pour calculer le potentiel à partir de l'équation (2.15). Ceci est illustré par voie d'exemple au chapitre 3.

2.2 PILES ET ACCUMULATEURS

2.2.1 Tension standard de cellule

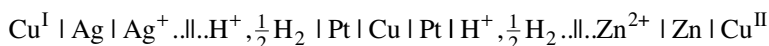
Le potentiel rédox standard est dérivé d'une fonction d'état, et a par conséquent des propriétés additives. Ainsi, à partir des valeurs tabulées des potentiels rédox standard, on peut calculer les potentiels de cellules galvaniques faisant intervenir différents couples rédox. Par exemple, la tension standard aux bornes de la cellule



mesurée à l'aide d'un voltmètre à haute impédance d'entrée, peut être calculée en connaissant les potentiels rédox standard de l'argent et du zinc

$$\left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -0,763 \text{ V} \quad \text{et} \quad \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0,799 \text{ V}$$

En effet, la tension de la cellule ci-dessus peut être considérée comme une série de deux cellules



La tension mesurée est donc la différence

$$E = \left(\left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right] \right) - \left(\left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \right] \right) \quad (2.55)$$

Si les électrodes métalliques sont en zinc pur et en argent pur, les activités de ces corps purs sont unitaires. L'équation (2.55) se réduit alors à:

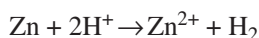
$$E = \left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \left[E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\sqrt{a_{\text{Zn}^{2+}}}}{a_{\text{Ag}^+}} \right] \quad (2.56)$$

Ainsi, la tension standard de cellule est égale à

$$E_{\text{cell}}^{\ominus} = \left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \left[E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = -1,562\text{V}$$

2.2.2 Piles voltaïques

Les échelles de potentiels standard rédox indiquent si une réaction peut avoir lieu. Considérons par exemple la dissolution du zinc en milieu acide:



Puisque le potentiel rédox standard pour le couple Zn^{2+}/Zn est négatif, cette réaction a lieu spontanément. Néanmoins, les deux demi-réactions rédox peuvent avoir lieu en deux endroits différents si un circuit électrique et ionique est utilisé.

En effet, considérons deux béchers: l'un contenant du nitrate de sodium dans lequel est plongée une électrode de zinc, l'autre contenant de l'acide nitrique dans lequel est plongée une électrode de platine. Les deux béchers sont reliés par un pont salin contenant du nitrate de sodium, et les deux électrodes sont reliées par un conducteur métallique. L'énergie de Gibbs de la réaction avec ce système expérimental est identique à celle de la réaction de dissolution du zinc en milieu acide. Il est à noter que dans la figure 2.14, l'électrode de zinc va se dissoudre bien qu'elle ne soit pas directement plongée dans l'acide.

Nous avons ainsi formé une pile électrochimique capable de fournir de l'énergie. Ce montage diffère de celui utilisé pour illustrer l'équation de Nernst par le libre passage du courant dans le conducteur métallique et l'ampèremètre.

Les *piles voltaïques* sont des assemblages rédox similaires à celui de la figure 2.14. Notons comme exemple historique, la *pile de Daniell* inventée en 1836 qui

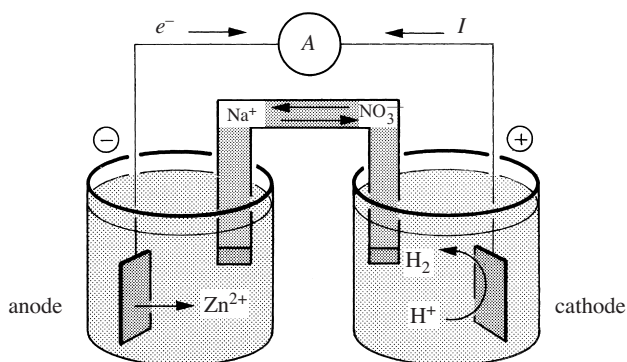
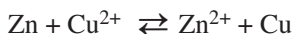


Fig. 2.14 Dissolution électrochimique du zinc. Le bécher de gauche et le pont salin sont remplis d'une solution de nitrate de sodium, et le bécher de droite d'acide nitrique.

comprend une anode de zinc et une cathode de cuivre immergées respectivement dans des solutions de sels de zinc et de sels de cuivre. La réaction de pile est donc



et la tension standard de la pile est alors donnée par

$$E_{\text{Pile}}^{\ominus} = E_{\text{Cathode}}^{\ominus} - E_{\text{Anode}}^{\ominus} = \left[E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \left[E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 1,1 \text{ V}$$

De façon générale, la **cathode** est définie comme l'électrode sur laquelle s'effectue la réaction de réduction et l'**anode** comme l'électrode sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation. Ainsi, dans le cas d'une pile générant de l'énergie, la cathode sera le pôle positif et l'anode le pôle négatif. Par contre, dans le cas d'une cellule d'électrolyse consommant de l'énergie, la cathode sera le pôle négatif et l'anode le pôle positif.

La plus connue des piles commercialisées est la **pile Leclanché** (1866) qui est basée sur la chaîne



L'anode est en zinc et la cathode est en carbone. En décharge, le degré d'oxydation du manganèse passe de IV (MnO_2 sous forme de poudre isolante mélangée à du graphite broyé) à III (Mn_2O_3 ou bien $\text{MnO}(\text{OH})$ = manganite). Le chlorure d'ammonium sert à la fois d'électrolyte et de tampon, la réduction cathodique générant des ions hydroxydes. La tension de cette pile est de 1,55 V au départ. Cette réaction n'est pas inversable (chimiquement réversible) car le zinc dissous à l'anode peut exister sous plusieurs formes telles $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ voire sous forme précipité $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. L'hydrogène formé à l'anode est réduit par le

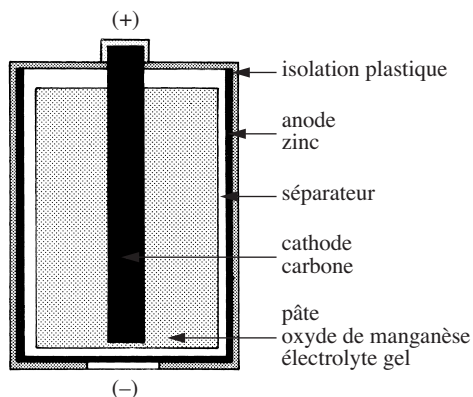
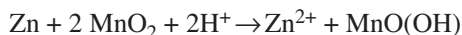


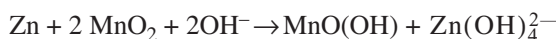
Fig. 2.15 Schéma de montage d'une pile Leclanché.

MnO₂. Les réactions d'électrode dans cette pile sont loin d'être simples. Le degré d'oxydation du MnO₂ et sa pureté sont une des raisons de la difficulté à prédire exactement la nature des réactions. De façon schématique, on peut écrire :



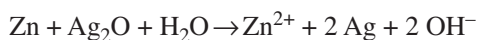
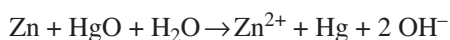
La pile Leclanché présente l'avantage d'être bon marché, et des milliards de piles sont fabriquées chaque année. Six piles Leclanché peuvent être montées en séries pour faire des piles de 9 V.

En remplaçant l'électrolyte par du KOH, et utilisant le zinc sous forme de poudre et non plus comme boîtier, on obtient des piles Leclanché dites « alcalines ». Les réactions d'électrode sont alors



Dans ce cas, l'anode et la cathode sont en acier. Ces piles sont mieux adaptées à des décharges continues régulières et ont des durées de vie plus longues qu'une pile Leclanché ordinaire. Néanmoins, les problèmes d'emballage liés à l'utilisation de KOH les rendent plus onéreuses.

Parmi les autres types de piles commercialisées, on peut citer les piles boutons au mercure ou à l'argent utilisées principalement dans les montres et autres petits appareils.



2.2.3 Accumulateurs rechargeables

De tous les accumulateurs électrochimiques, l'accumulateur au plomb, inventé par Gaston Planté en 1859, est sans aucun doute le plus répandu avec plusieurs millions d'exemplaires vendus chaque année pour le seul marché de l'automobile.

La chaîne peut être schématiquement représentée par :



Lorsque la molarité de l'acide est 2M, la tension est d'environ 2 V. Six cellules en série sont utilisées pour fabriquer des batteries de 12 V. Ces dernières ont des capacités d'environ 100 A·h et sont aussi capables de délivrer de très forts courant 400-450 A pour quelques secondes nécessaires par exemple au démarrage des voitures. Les réactions d'électrodes d'un tel accumulateur sont en fait très complexes, et beaucoup de technologie rentre dans la fabrication des accumulateurs modernes.

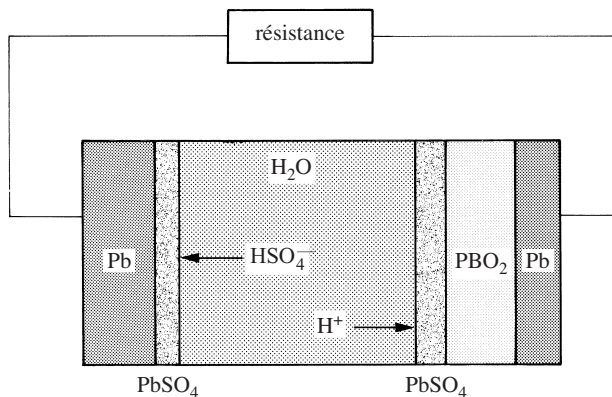
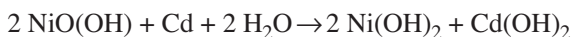


Fig. 2.16 Schéma de fonctionnement d'un accumulateur au plomb.

L'autre accumulateur largement commercialisé et surtout utilisé pour les applications de puissance est l'accumulateur Ni/Cd (nickel/cadmium) dont les réactions d'électrodes peuvent être résumées sous la forme :



La tension théorique en circuit ouvert est d'environ 1,3 V.

Plus récemment, des accumulateurs NiMH (nickel/hydrure métallique) et des accumulateurs au lithium ont été développés pour répondre aux besoins de l'électronique portable et de la voiture électrique.

Les batteries au lithium offrent de grandes énergies massiques et volumiques. Les matériaux de cathode sont souvent des composés d'insertion tels que LiMnO_2 , l'électrolyte peut être soit liquide soit polymère et l'anode est soit le lithium métal

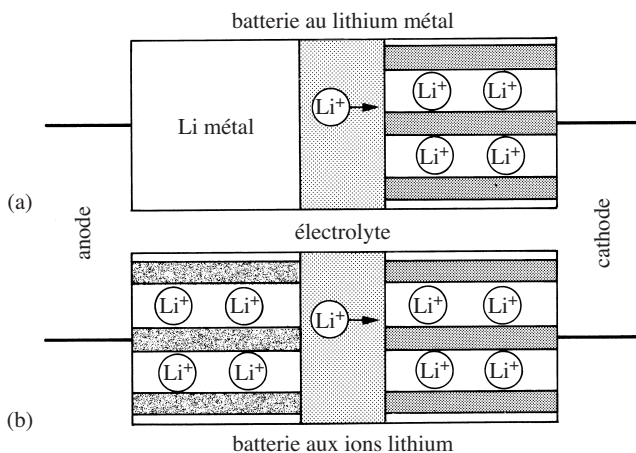


Fig. 2.17 Schéma de principe d'une batterie au lithium (a) et aux ions lithium (b).

directement ou un alliage, soit aussi des composés d'insertion tel que le graphite. Les tensions de cellule varient entre 3 V et 4 V suivant les matériaux d'électrodes utilisés.

2.2.4 Piles à combustible

Un autre type de piles où les réactifs sont fournis en continu sont les piles à combustibles. Depuis les premiers travaux de William Grove qui montra en 1839 qu'une pile avec comme réactifs l'hydrogène et l'oxygène pouvait produire de l'électricité, il existe maintenant trois grandes catégories de piles à combustibles :

- Les *piles basse température* ($< 100^{\circ}\text{C}$) telle celle illustrée sur la figure 2.18 comprend deux électrodes poreuses séparées par une membrane échangeur de cations (sect. 2.6). Ces piles sont conçues en particulier pour la traction des véhicules électriques. Les puissances requises vont de quelques dizaines de kW pour une voiture à environ 250 kW pour un bus.
- Les *piles moyenne température* ($< 200^{\circ}\text{C}$) similaires dans le principe de fonctionnement aux piles basses températures mais où la membrane est remplacée par une couche d'acide phosphorique dans un support poreux. Ces piles destinées essentiellement à la génération d'électricité pour la distribution ont une puissance de plusieurs MW. Leur rendement électrique et thermique est de l'ordre de 40%.
- Les *piles haute température* utilisent comme électrolyte une céramique conductrice d'ions lorsque la température est supérieure à plusieurs centaines de degrés.

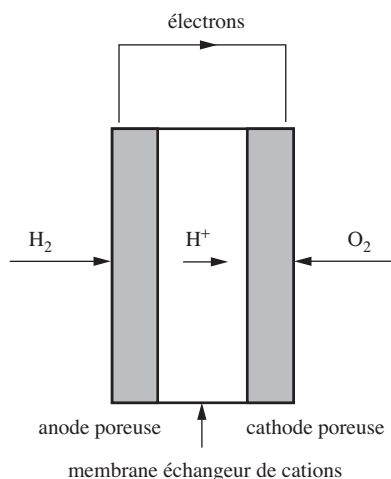


Fig. 2.18 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible basse température. L'hydrogène et l'oxygène sont introduits dans la cellule à travers les électrodes qui sont poreuses. Les réactions électrochimiques se font à l'interface électrode | membrane (oxydation de l'hydrogène en protons à l'anode, réduction de l'oxygène et production d'eau à la cathode).

2.3 DIAGRAMME DE POURBAIX

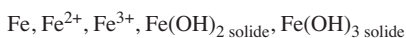
Nous avons vu que le potentiel rédox standard permet d'évaluer si une substance s'oxyde et se réduit plus ou moins facilement. Dans le cas de métaux, l'oxydation est souvent accompagnée de réactions acide-base, et, afin de déterminer les conditions de stabilité d'un métal à un degré d'oxydation donné, il est avantageux de tracer des *diagrammes potentiel-pH* appelés aussi *diagrammes de Pourbaix*.

Pour un élément déterminé, les limites entre les différentes zones de stabilité sont liées à des équations d'équilibres électrochimiques ou d'équilibres acide-base. Pour établir ces diagrammes de zone, on se doit de fixer de façon arbitraire une concentration pour les espèces dissoutes telles que les ions. Dans le cas d'un équilibre électrochimique entre deux espèces dissoutes, la limite de séparation correspondra à la condition d'isoconcentration $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}}$.

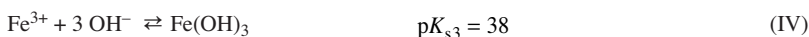
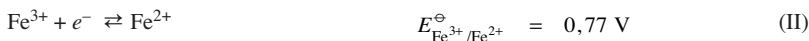
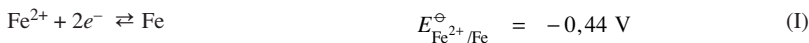
□ EXEMPLE

Prenons l'exemple du système fer | eau à 25°C, qui permet d'illustrer les bases thermodynamiques de la corrosion.

Par mesure de simplification, nous ne considérons que les espèces suivantes :



On néglige ainsi l'état d'oxydation +VI n'intervenant que dans le cas de pH très alcalins. Les équilibres électrochimiques à considérer sont :



En négligeant les coefficients d'activité et en prenant une concentration arbitraire d'espèces dissoutes égale à 0,01 M, les équations de Nernst relatives aux deux premiers équilibres rédox s'écrivent respectivement

Fe | Fe²⁺ :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 - 0,059 \text{ V} = -0,499 \text{ V} \quad (\text{I})$$

Fe²⁺ | Fe³⁺ :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = 0,77 \text{ V} \quad (\text{II})$$

Ces deux équations se traduisent par des droites horizontales comme illustré sur la figure ci-dessous. La position de la droite I est une fonction du choix de la concentration arbitraire, tandis que la position de la droite II en est indépendante.

Les équilibres acide/base des oxydes de fer sont régis par les produits de solubilité K_S .

$\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$K_{S2} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} \approx 10^{-28} \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} = 10^{-15,1}$$

soit encore

$$\text{pH} = 6,45 - 0,5 \log c_{\text{Fe}^{2+}} = 7,45 \quad (\text{III})$$

$\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$K_{S3} = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3}{a_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \approx 10^{-42} \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} = 10^{-38}$$

soit encore

$$\text{pH} = (4 - \log c_{\text{Fe}^{3+}}) / 3 = 2 \quad (\text{IV})$$

Pour la concentration arbitraire choisie à 0,01M, les limites entre les zones de stabilité des ions et de leurs hydroxydes respectifs donnent des droites verticales à $\text{pH} = 7,45$ et $\text{pH} = 2,0$. Les limites dues aux trois équilibres rédox (V-VII), où la forme oxydée est sous forme hydroxyde, s'obtiennent respectivement à partir des équations (I-IV):

$\text{Fe} | \text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln (K_{S2} \cdot 10^{28} \cdot a_{\text{H}^+}^2) \\ &= -0,44 + 0,38 - 0,059\text{pH} = -0,06 - 0,059\text{pH} \end{aligned} \quad (\text{V})$$

$\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{S3} \cdot 10^{42} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &= 0,77 + 0,355 - 0,177\text{pH} = 1,125 - 0,177\text{pH} \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 | \text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{S3} \cdot 10^{42} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{K_{S2} \cdot 10^{28} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \right) \\ &= 0,77 - 0,525 - 0,059\text{pH} = 0,245 - 0,059\text{pH} \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

En traçant les sept droites ainsi obtenues, on peut définir les zones de stabilité des différentes espèces comme illustré sur le diagramme.

Pour comprendre les zones de stabilité du fer dans un environnement humide, il faut superposer à ce diagramme celui des équilibres rédox de l'eau à pression atmosphérique

$$\begin{aligned} \text{H}^+ + e^- &\rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 \\ E &= \left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -0,059\text{pH} \end{aligned} \quad (1)$$

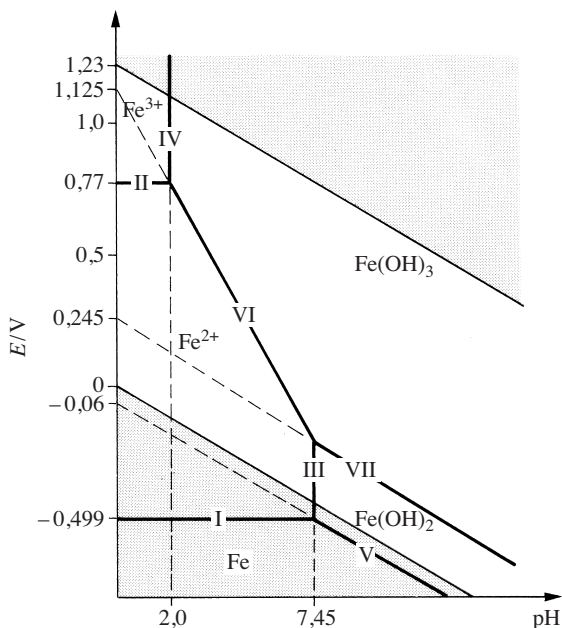
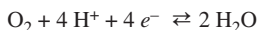


Diagramme de Pourbaix du fer en milieu aqueux.



$$E = \left[E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}^+}^4 = 1,23 - 0,059 \text{pH} \quad (2)$$

La thermodynamique nous montre qu'en dessus de la droite (2), les espèces sont réduites par l'eau avec un dégagement d'oxygène et qu'en dessous de la droite (1), les espèces sont oxydées avec un dégagement d'hydrogène. Si ceci est exact en théorie, les vitesses d'oxydation et de réduction de l'eau peuvent être très lentes, et certains éléments peuvent ainsi apparaître comme étant stables hors de leur zone de stabilité. □

2.4 POTENTIELS STANDARD DE TRANSFERT

2.4.1 Equation de Nernst pour un échange d'ions

Nous avons vu comment la notion de potentiel électrochimique permet de dériver la loi de Nernst pour les réactions rédox sur une électrode, et nous allons maintenant voir comment traiter les partages ioniques entre deux phases, par exemple deux solutions électrolytiques immiscibles, une solution aqueuse (w) et une solution dans un solvant organique (o).

Nous pouvons définir l'*énergie Gibbs standard de transfert* d'une espèce *i* de la phase aqueuse à la phase organique comme la différence des potentiels chimiques standard en phase organique et en phase aqueuse

$$\Delta G_{\text{tr},i}^{\ominus, \text{w} \rightarrow \text{o}} = \mu_i^{\ominus, \text{o}} - \mu_i^{\ominus, \text{w}} \quad (2.57)$$

A l'équilibre, nous avons l'égalité des potentiels électrochimiques et en développant pour chaque phase, on obtient

$$\mu_i^{\ominus, \text{w}} + RT \ln a_i^{\text{w}} + z_i F \phi^{\text{w}} = \mu_i^{\ominus, \text{o}} + RT \ln a_i^{\text{o}} + z_i F \phi^{\text{o}} \quad (2.58)$$

La tension de Galvani entre les deux phases s'écrit donc

$$\Delta_o^{\text{w}} \phi = \phi^{\text{w}} - \phi^{\text{o}} = \Delta_o^{\text{w}} \phi_i^{\ominus} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{\text{o}}}{a_i^{\text{w}}} \right) \quad (2.59)$$

avec $\Delta_o^{\text{w}} \phi_i^{\ominus}$ le **potentiel standard de transfert** défini comme l'énergie Gibbs standard de transfert divisée par $z_i F$

$$\Delta_o^{\text{w}} \phi_i^{\ominus} = \frac{\Delta G_{\text{tr},i}^{\ominus, \text{w} \rightarrow \text{o}}}{z_i F} \quad (2.60)$$

L'équation (2.59) est une loi de Nernst pour les échanges ioniques. Elle est exprimée directement en termes de différence de potentiel de Galvani, et ne fait pas appel à un ion de référence.

Cette loi de Nernst pour les échanges ioniques entre phases a d'importantes applications dans le domaine des électrodes sélectives d'ions, de l'hydrométallurgie et de la catalyse par transfert de phase en chimie organique.

Il est coutumier en pharmacologie de définir le **coefficient de distribution** appelé aussi le **coefficient de partage** d'un ion par

$$\ln P_i = \ln \left(\frac{a_i^{\text{o}}}{a_i^{\text{w}}} \right) = \ln P_i^{\ominus} + \frac{z_i F}{RT} \Delta_o^{\text{w}} \phi \quad (2.61)$$

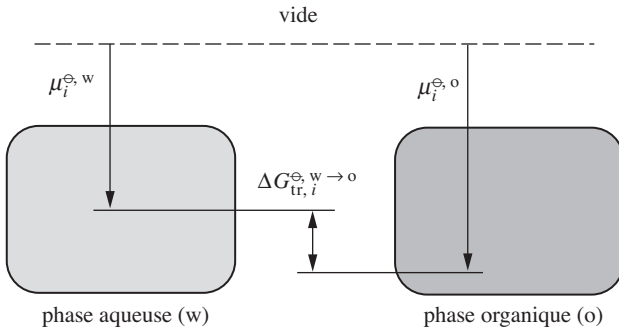


Fig. 2.19 L'ion i est lipophile, c'est-à-dire plus soluble dans la phase organique (o) que dans la phase aqueuse (w). En mettant les deux phases en contact, l'ion aura tendance à transférer de la phase aqueuse à la phase organique.

On voit ainsi que le coefficient de distribution d'un ion dépend d'un terme constant et de la tension de Galvani entre les deux phases. La terme constant est appelé le **coefficient standard de distribution** et est défini par

$$\ln P_i^\ominus = -\frac{\mu_i^{\ominus,0} - \mu_i^{\ominus,w}}{RT} = -\frac{\Delta G_{tr,i}^{\ominus,w \rightarrow 0}}{RT} = -\frac{z_i F}{RT} \Delta_o^w \phi_i^\ominus \quad (2.62)$$

En pharmacocinétique, en toxicologie, etc. on définit la **lipophilicité** d'une molécule par son $\log P$ par rapport à un solvant organique, souvent l'octanol. Ce solvant composé d'un groupe alcool polaire et d'une chaîne alcane apolaire est amphipile comme une molécule de phospholipide, et la mesure du $\log P$ d'une molécule entre l'eau et l'octanol permet d'estimer sa perméabilité à travers une membrane biologique. Dans le cas d'une molécule neutre, le $\log P$ est une valeur standard, tandis que dans le cas des molécules ionisées, le $\log P$ dépend de la différence de potentiel de Galvani entre les phases.

Si le $\log P$ d'une molécule est positif, celle-ci sera dite **lipophile**, tandis que si son $\log P$ est négatif elle sera dite **hydrophile**. En général, seules les molécules lipophiles sont toxiques car elles peuvent pénétrer les cellules biologiques.

2.4.2 Transfert assisté d'ion

Les ions solubles dans l'eau ne sont pas souvent solubles dans la phase organique. Pour faciliter leur transfert, on peut dissoudre dans la phase organique des **ionophores**, c'est-à-dire des molécules qui complexent l'ion le rendant soluble dans la phase organique. Il existe différentes classes d'ionophores comme les éthers couronnes comme illustré sur la figure 2.20, les cryptands, les lariats ou des ionophores naturels comme la valinomycine.

Si la constante de complexation en phase organique est K_c^o , l'équation de Nernst (2.59) peut s'écrire

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_i^\ominus + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^o}{a_i^w} \right) = \Delta_o^w \phi_i^\ominus + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{K_c^o a_c^o}{a_i^w a_1^o} \right) \quad (2.63)$$

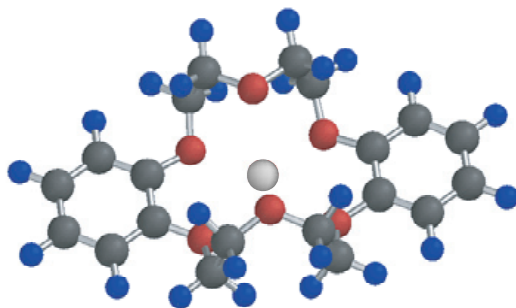


Fig. 2.20 Complexation de l'ion potassium pour la molécule dibenzo-18-couronne-6.

où I représente l'ionophore et C le complexe ion-ionophore. En regroupant les termes constants, on peut définir le potentiel standard de transfert assisté par

$$\Delta_o^w \phi_{Ai}^\ominus = \Delta_o^w \phi_i^\ominus + \frac{RT}{z_i F} \ln K_c^o \quad (2.64)$$

La figure 2.21 représente un transfert d'ion assisté par une complexation de l'ion i à l'interface dans le cas où l'ionophore est en excès.

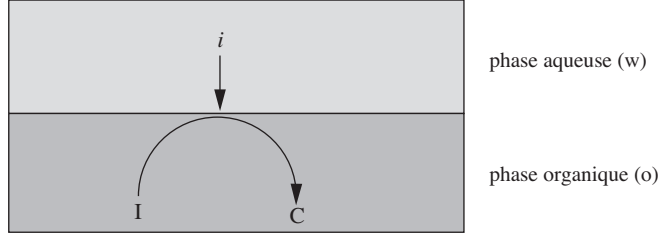


Fig. 2.21 Complexation interfaciale d'un ion par un ionophore lipophile.

2.4.3 Potentiel de distribution d'un sel

Considérons le partage d'un sel C^+A^- entre deux liquides immiscibles. A l'équilibre, nous avons l'égalité des potentiels électrochimiques aussi bien pour le cation que pour l'anion, soit

$$\mu_{C^+}^{\ominus,w} + RT \ln a_{C^+}^w + F\phi^w = \mu_{C^+}^{\ominus,o} + RT \ln a_{C^+}^o + F\phi^o \quad (2.65)$$

$$\mu_{A^-}^{\ominus,w} + RT \ln a_{A^-}^w - F\phi^w = \mu_{A^-}^{\ominus,o} + RT \ln a_{A^-}^o - F\phi^o \quad (2.66)$$

Par substitution, on voit que la distribution du sel entre les deux phases polarise l'interface et que la tension de Galvani résultante est donnée par

$$2F\Delta_o^w \phi_{dis} = \left(\mu_{C^+}^{\ominus,o} - \mu_{C^+}^{\ominus,w} \right) - \left(\mu_{A^-}^{\ominus,o} - \mu_{A^-}^{\ominus,w} \right) + RT \ln \left(\frac{a_{C^+}^o a_{A^-}^w}{a_{C^+}^w a_{A^-}^o} \right) \quad (2.67)$$

En tenant compte de l'électroneutralité dans chaque phase ($c_{C^+} = c_{A^-}$), cette équation peut s'exprimer en fonction des potentiels standard de transfert du cation et de l'anion

$$\Delta_o^w \phi_{dis} = \frac{\Delta_o^w \phi_{C^+}^\ominus + \Delta_o^w \phi_{A^-}^\ominus}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{\gamma_{C^+}^o \gamma_{A^-}^w}{\gamma_{C^+}^w \gamma_{A^-}^o} \right) \quad (2.68)$$

Dans le cas de solutions diluées, le deuxième terme de cette équation est négligeable, et l'équation (2.68) se réduit à

$$\Delta_o^w \phi_{\text{dis}} = \frac{\Delta_o^w \phi_{\text{C}^+} + \Delta_o^w \phi_{\text{A}^-}}{2} \quad (2.69)$$

La tension de Galvani obtenue par distribution d'un sel entre deux phases en contact est indépendante du volume des phases et s'appelle le **potentiel de distribution**.

Le potentiel chimique d'un sel est donné par l'équation (1.85), soit

$$\mu_{\text{sel}} = \mu_{\text{sel}}^{\ominus} + \nu RT \ln(\gamma_{\pm} \nu_{\pm} c_{\text{sel}}) = \mu_{\text{sel}}^{\ominus} + RT \ln a_{\text{sel}} \quad (2.70)$$

avec

$$\mu_{\text{sel}}^{\ominus} = \nu^+ \mu_{\text{C}^{z+}}^{\ominus} + \nu^- \mu_{\text{A}^{z-}}^{\ominus} \quad (2.71)$$

Ainsi, on peut par analogie avec l'équation (2.61) définir le coefficient standard de distribution d'un sel par

$$\ln P_{\text{sel}}^{\ominus} = \ln \left(\frac{a_{\text{sel}}^{\text{o}}}{a_{\text{sel}}^{\text{w}}} \right) = \ln \left(\frac{\gamma_{\pm}^{\text{o}} c_{\text{sel}}^{\text{o}}}{\gamma_{\pm}^{\text{w}} c_{\text{sel}}^{\text{w}}} \right)^{\nu} = -\frac{\mu_{\text{sel}}^{\ominus, \text{o}} - \mu_{\text{sel}}^{\ominus, \text{w}}}{RT} = -\frac{\Delta G_{\text{tr, sel}}^{\ominus, \text{w} \rightarrow \text{o}}}{RT} \quad (2.72)$$

ou encore en utilisant l'équation (2.62)

$$\ln P_{\text{sel}}^{\ominus} = \nu^+ \ln P_{\text{C}^{z+}}^{\ominus} + \nu^- \ln P_{\text{A}^{z-}}^{\ominus} \quad (2.73)$$

□ EXEMPLE

Pour illustrer l'équation (2.68), calculons le potentiel de distribution à l'interface eau | 1,2-dichloroethane (DCE) pour le partage de différents sels connaissant les énergies Gibbs standard de transfert suivantes :

$$\Delta G_{\text{tr, Na}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G_{\text{tr, Cl}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta G_{\text{tr, TBA}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta G_{\text{tr, TPB}^-}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

où TBA⁺ = tetrabutylammonium et TPB⁻ = tetraphenylborate.

Ainsi, le partage de NaCl, TBACl et NaTPB donne respectivement les potentiels de distribution suivants ($F \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{NaCl}} = 30 \text{ mV}, \quad \Delta_{\text{DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{TBACl}} = -360 \text{ mV},$$

$$\Delta_{\text{DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{NaTPB}} = 445 \text{ mV}, \quad \Delta_{\text{DCE}}^{\text{eau}} \phi_{\text{TBATPB}} = 55 \text{ mV}.$$

Ces résultats montrent clairement que le partage d'un sel hydrophile tel NaCl peu soluble dans le DCE ou d'un sel lipophile tel TBATPB peu soluble dans l'eau donne lieu à des polarisations faibles, tandis que le partage d'un sel avec un cation lipophile et un anion hydrophile entraîne une forte polarisation négative. Inversement, le partage d'une sel avec un cation hydrophile et un anion lipophile entraîne une forte polarisation positive. □

2.4.4 Distribution d'un acide

Un problème souvent rencontré en chimie préparative ou en pharmacologie est lié au partage des molécules acides ou basiques. Pour traiter ce problème, considérons le cas simple du partage d'un acide entre deux phases.

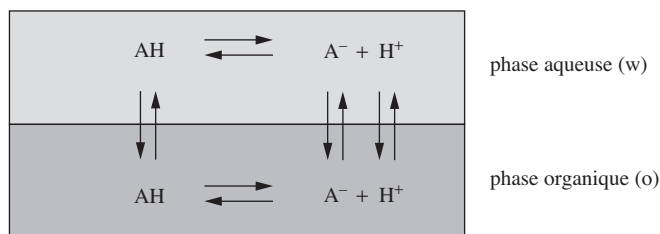


Fig. 2.22 Distribution d'un acide sous forme neutre et ionisée.

A l'équilibre, comme décrit sur la figure 2.22, nous avons l'égalité du potentiel électrochimique des ions A⁻ et H⁺ (en négligeant la présence des ions OH⁻):

$$\mu_{H^+}^{\ominus,w} + RT \ln a_{H^+}^w + F\phi^w = \mu_{H^+}^{\ominus,o} + RT \ln a_{H^+}^o + F\phi^o \quad (2.74)$$

$$\mu_{A^-}^{\ominus,w} + RT \ln a_{A^-}^w - F\phi^w = \mu_{A^-}^{\ominus,o} + RT \ln a_{A^-}^o - F\phi^o \quad (2.75)$$

et l'égalité des potentiels chimiques de l'acide AH,

$$\mu_{AH}^{\ominus,w} + RT \ln a_{AH}^w = \mu_{AH}^{\ominus,o} + RT \ln a_{AH}^o \quad (2.76)$$

et bien sûr des deux équilibres acide-base dans chaque phase

$$\mu_{H^+}^{\ominus,w} + RT \ln a_{H^+}^w + \mu_{A^-}^{\ominus,w} + RT \ln a_{A^-}^w = \mu_{AH}^{\ominus,w} + RT \ln a_{AH}^w \quad (2.77)$$

$$\mu_{H^+}^{\ominus,o} + RT \ln a_{H^+}^o + \mu_{A^-}^{\ominus,o} + RT \ln a_{A^-}^o = \mu_{AH}^{\ominus,o} + RT \ln a_{AH}^o \quad (2.78)$$

La tension de Galvani est dans ce cas donnée par le potentiel de distribution des ions A⁻ et H⁺.

La constante d'acidité dans la phase organique est reliée à celle dans la phase aqueuse par

$$K_a^o = \frac{a_{A^-}^o a_{H^+}^o}{a_{AH}^o} = K_a^w \frac{P_{A^-} P_{H^+}}{P_{AH}} = K_a^w \frac{P_{A^-}^{\ominus} P_{H^+}^{\ominus}}{P_{AH}^{\ominus}} \quad (2.79)$$

Cette équation montre que pour calculer le pK_a en phase organique d'un acide connaissant son pK_a dans l'eau, il nous faut connaître les coefficients standard de distribution des différentes espèces impliquées.

2.4.5 Diagrammes de distribution

Sur la base du concept des diagrammes de Pourbaix, il est possible de construire des diagrammes de zones pour le partage d'espèces ionisables telles que des acides ou des bases. Pour illustrer notre propos, établissons le diagramme de partition d'un acide AH hydrophile pour un système biphasique eau/solvant organique.

A pH aqueux élevé, l'acide est sous forme anionique et peut exister dans les deux phases en fonction de la tension de Galvani. L'équation de Nernst pour le partage de l'anion en négligeant les coefficients d'activité s'écrit

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{A^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{A^-}^o}{c_{A^-}^w} \right) \quad (2.80)$$

Ainsi, la limite de séparation entre la forme anionique dans l'eau et le solvant ($c_{A^-}^w = c_{A^-}^o$) est une droite horizontale comme illustré sur la figure 2.23. Comme dans les diagrammes de Pourbaix, la limite de séparation entre la forme acide et basique dans l'eau est une droite verticale donnée par

$$\text{pH} = \text{p}K_a^w \quad (2.81)$$

Finalement, la droite de séparation entre l'acide neutre dans l'eau et l'anion en phase organique est donnée en incluant la constante d'acidité dans l'équation (2.80) pour avoir

$$\begin{aligned} \Delta_o^w \phi &= \left[\Delta_o^w \phi_{A^-}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_a^w \right] - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{A^-}^o a_{H^+}^w}{c_{AH}^w} \right) \\ &= \Delta_o^w \phi_{A^-}^\ominus - 0,059 \text{p}K_a^w + 0,059 \text{pH} \end{aligned} \quad (2.82)$$

Comme dans les diagrammes de Pourbaix, on obtient une ligne frontière qui dépend du pH.

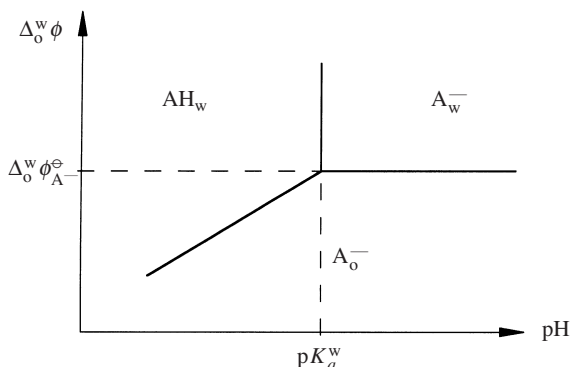


Fig. 2.23 Diagramme de partition d'un acide hydrophile.

Si l'acide AH est lipophile, il faut tenir compte du partage de l'acide dans la phase organique

$$K_a^w = \frac{a_{A^-}^w a_{H^+}^w}{a_{AH}^w} \approx \frac{c_{A^-}^w a_{H^+}^w}{c_{AH}^o} P_{AH}^{\ominus} \quad (2.83)$$

et la limite de séparation entre l'anion aqueux et la forme neutre dans le solvant organique est décrite par

$$pH = pK_a^w + \log P_{AH}^{\ominus} \quad (2.84)$$

L'équation (2.84) indique que pour extraire sous forme anionique dans l'eau un acide lipophile, il faut un pH plus alcalin que la valeur du pK_a de cet acide dans l'eau ne le suggère. On peut ainsi noter qu'il est possible de mesurer le $\log P$ d'un acide en faisant un titrage acide-base de l'acide aqueux en présence d'un solvant immiscible, et en mesurant le pK_a apparent.

La limite de séparation entre les deux formes anioniques reste la même, et toujours donnée par l'équation de Nernst pour le partage de l'anion. La limite de séparation entre l'anion dans l'eau et l'acide dans le solvant est donnée par

$$\Delta_o^w \phi = \left[\Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a^w}{P_{AH}^{\ominus}} \right] - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{A^-}^o a_{H^+}^w}{c_{AH}^o} \right) \quad (2.85)$$

De nouveau, cette limite dépend du pH. Le diagramme de la figure 2.24 montre que plus l'acide AH est lipophile, plus la zone de stabilité de l'anion A_w^- est réduite.

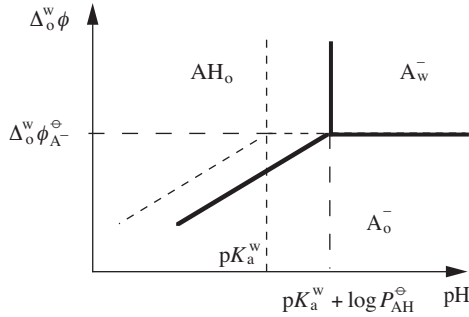


Fig. 2.24 Diagramme de partition pour un acide lipophile.

2.4.6 Equilibres rédox aux interface liquide | liquide

Considérons le transfert d'un électron entre une espèce oxydée O_1 dans une phase aqueuse et une espèce réduite R_2 dans une phase organique tel sch matiquement repr sent par la figure 2.25. Pour l'équilibre

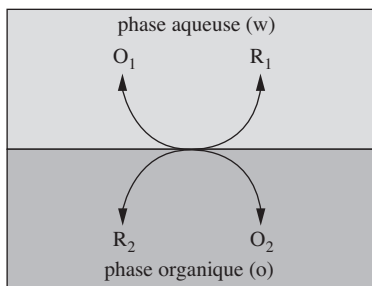
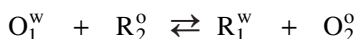


Fig. 2.25 Réaction rédox hétérogène à une interface liquide | liquide.



nous avons l'égalité suivante des potentiels électrochimiques

$$\tilde{\mu}_{R_1}^w + \tilde{\mu}_{O_2}^o = \tilde{\mu}_{O_1}^w + \tilde{\mu}_{R_2}^o \quad (2.86)$$

En développant, nous obtenons l'équivalent de l'équation de Nernst pour cette réaction de transfert d'électrons à l'interface, soit

$$\Delta_o^w \phi_{ET}^{\ominus} = \Delta_o^w \phi_{ET}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{R_1}^w a_{O_2}^o}{a_{O_1}^w a_{R_2}^o} \right) \quad (2.87)$$

avec $\Delta_o^w \phi_{ET}^{\ominus}$ le potentiel rédox standard de transfert interfacial d'électrons

$$\Delta_o^w \phi_{ET}^{\ominus} = \left[\mu_{R_1}^{\ominus,w} + \mu_{O_2}^{\ominus,o} - \mu_{O_1}^{\ominus,w} - \mu_{R_2}^{\ominus,o} \right] / F \quad (2.88)$$

Il est intéressant de faire apparaître dans cette équation les potentiels rédox standard définis par rapport à l'électrode standard à hydrogène dans l'eau. Pour ce faire, nous utiliserons les équations (2.15) et (2.57) pour avoir

$$\Delta_o^w \phi_{ET}^{\ominus} = \left[E_{O_2/R_2}^{\ominus} \right]_{SHE}^w - \left[E_{O_1/R_1}^{\ominus} \right]_{SHE}^w + \left[\Delta G_{tr,O_2}^{\ominus,w \rightarrow o} - \Delta G_{tr,R_2}^{\ominus,w \rightarrow o} \right] / F \quad (2.89)$$

où $\left[E_{O_2/R_2}^{\ominus} \right]_{SHE}^w$ représente le potentiel rédox du couple O_2/R_2 en milieu aqueux par rapport à l'électrode SHE.

La notion de potentiel rédox standard en milieu non aqueux est souvent une source de confusion. En effet, il est possible de définir le potentiel rédox standard en milieu organique par rapport à une électrode de référence standard à hydrogène (SHE) en milieu aqueux par

$$\left[E_{O/R}^{\ominus} \right]_{SHE}^o = \left[\mu_O^{\ominus,o} - \mu_R^{\ominus,o} - \mu_{H^+}^{\ominus,w} + \frac{1}{2} \mu_{H_2}^{\ominus} \right] / F \quad (2.90)$$

D'un point de vue pratique, mesurer le potentiel rédox standard en milieu organique par rapport à une électrode de référence en milieu aqueux implique une tension de jonction liquide entre deux solvants. Cette dernière est souvent difficile à calculer ou à mesurer. Ainsi, il est coutumier de mesurer un potentiel rédox standard en milieu organique par rapport à un couple de référence, souvent le couple ferricinium/ferrocène $\left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0$:

$$\left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0 = \left[\left(\mu_{\text{O}}^{\ominus,0} - \mu_{\text{R}}^{\ominus,0} \right) - \left(\mu_{\text{Fc}^+}^{\ominus,0} - \mu_{\text{Fc}}^{\ominus,0} \right) \right] / F \quad (2.91)$$

Pour se référer à l'échelle SHE aqueuse, il devient nécessaire d'estimer le potentiel rédox standard du couple ferricinium/ferrocène en solvant organique par rapport à l'échelle SHE $\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0$. Sachant que le potentiel rédox standard de ce couple en phase aqueuse, $\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^w$, est défini par

$$\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^w = \left[\left(\mu_{\text{Fc}^+}^{\ominus,w} - \mu_{\text{Fc}}^{\ominus,w} \right) - \left(\mu_{\text{H}^+}^{\ominus,w} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right) \right] / F \quad (2.92)$$

et que $\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0$ en solution organique est défini par

$$\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0 = \left[\left(\mu_{\text{Fc}^+}^{\ominus,0} - \mu_{\text{Fc}}^{\ominus,0} \right) - \left(\mu_{\text{H}^+}^{\ominus,w} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\ominus} \right) \right] / F \quad (2.93)$$

On en déduit en utilisant l'équation (2.57) que

$$\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0 = \left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^w + \Delta G_{\text{tr,Fc}^+}^{\ominus,w \rightarrow 0} - \Delta G_{\text{tr,Fc}}^{\ominus,w \rightarrow 0} \quad (2.94)$$

Ainsi, ayant mesurer le potentiel rédox standard du couple O/R en milieu organique par rapport au couple ferricinium/ferrocène $\left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0$, on calcule ce même potentiel rédox standard par rapport à l'échelle SHE aqueuse $\left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0$ en écrivant

$$\left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0 = \left[E_{\text{O/R}}^{\ominus} \right]_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0 + \left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^0 \quad (2.95)$$

□ EXEMPLE

Dans le cas du 1,2-dichloroethane, les énergies de transfert de l'ion ferricinium et du ferrocène ont été trouvées environ égales à

$$\Delta G_{\text{tr,Fc}^+}^{\ominus,\text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 0,5 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{tr,Fc}}^{\ominus,\text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = -24,5 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sachant que le potentiel rédox formel du couple ferricinium/ferrocène dans l'eau a été mesuré environ égal à

$$\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^{\text{eau}} = 0,380\text{V}$$

on en déduit que l'échelle du couple ferricinium/ferrocène dans le 1,2-dichloroethane est décalée par rapport à l'échelle SHE dans l'eau par

$$\left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^{\text{DCE}} = \left[E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}}^{\text{eau}} + \Delta G_{\text{tr,Fe}^+}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} - \Delta G_{\text{tr,Fc}}^{\ominus, \text{eau} \rightarrow \text{DCE}} = 0,38 + 0,26 = 0,64\text{V}$$

□

2.5 POTENTIOMÉTRIE

2.5.1 Electrodes de référence

Par définition, une **électrode de référence** est une électrode dont la différence de potentiel de Galvani $\phi^M - \phi^S$ est stable. Pour rester stable, aucune densité de courant notable ne doit traverser une électrode de référence, afin de ne pas détruire les conditions d'équilibre.

Electrode au calomel

Pour illustrer le principe d'une électrode de référence, nous allons étudier l'électrode au calomel basée sur le couple rédox $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. Cette électrode fut longtemps l'électrode la plus couramment utilisée avant de céder la place de nos jours à l'électrode au chlorure d'argent basée sur le couple rédox AgCl/Ag . La figure 2.26 montre les différents éléments d'une électrode de référence au calomel.

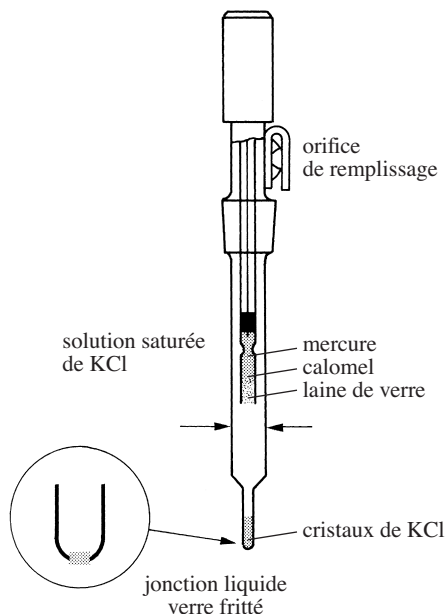
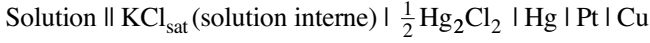


Fig. 2.26 Electrode au calomel avec jonction liquide (Copyright Metrohm, CH).

La chaîne électrochimique d'une électrode au calomel est la suivante :



Les équilibres électrochimiques s'écrivent

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Pt}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}} \quad (2.96)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}} = \mu_{\text{Hg}} \quad (2.97)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (2.98)$$

Les deux dernières équations se combinent pour donner

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} + \mu_{\text{Hg}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (2.99)$$

soit en développant

$$\mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus, \text{IS}} + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - F\phi^{\text{IS}} + \mu_{\text{Hg}} = \mu_{e^-}^{\text{Cu}} - F\phi^{\text{Cu}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} \quad (2.100)$$

où IS dénote la solution interne, ce qui donne

$$F(\phi^{\text{Cu}} - \phi^{\text{IS}}) = \left[\mu_{e^-}^{\text{Cu}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus, \text{IS}} - \mu_{\text{Hg}} \right] - RT \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.101)$$

Ainsi, lorsque la solution de KCl est saturée, a_{Cl^-} est constant et par conséquent $\phi^{\text{Cu}} - \phi^{\text{IS}}$ l'est également. Une électrode de référence sert donc à mesurer de façon relative le potentiel interne d'une solution.

Lorsqu'une électrode de référence sert à mesurer un potentiel rédox (voir le montage de la figure 2.4), il est préférable d'exprimer le potentiel de l'électrode de travail en fonction des potentiels rédox standard des couples rédox de référence.

Pour la chaîne



la tension à l'équilibre mesurée par rapport à une électrode au calomel en solution saturée de KCl est alors

$$\begin{aligned} E &= \phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}} = \left(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{IS}} \right) + \left(\phi^{\text{IS}} - \phi^{\text{S}} \right) + \left(\phi^{\text{S}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}} \right) \\ &= \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) - \left[E_{\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.102) \\ &= \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\frac{1}{2} \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl}_{\text{sat}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \end{aligned}$$

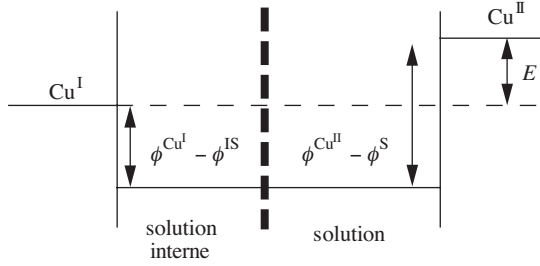
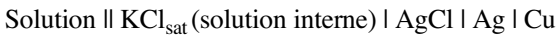


Fig. 2.27 Représentation schématique de la distribution du potentiel dans une cellule de mesure d'un potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence. Pour simplifier, la distribution du potentiel dans le métal M et dans l'électrode de calomel n'est pas représentée.

La figure 2.27 illustre de façon schématique la distribution du potentiel à travers une cellule utilisée pour mesurer un potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence au calomel. Le voltmètre mesure la différence de potentiel interne entre les deux contacts en cuivre ($E = \phi^{Cu^{II}} - \phi^{Cu^I}$). La tension de Galvani entre le contact en cuivre (I) et la solution interne est constante comme l'indique l'équation (2.96) et la tension de Galvani entre le contact en cuivre (II) et la solution $\phi^{Cu^{II}} - \phi^S$ est déterminée par le rapport des activités des espèces ox et red dans la solution comme décrit par l'équation (2.5). On fait ici l'hypothèse que la tension de jonction liquide $\phi^{IS} - \phi^S$ est négligeable.

Electrode argent | chlorure d'argent

Pour une électrode de référence chlorure d'argent | argent dont la chaîne est

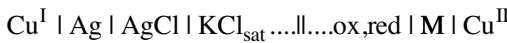


on montre par le même raisonnement que

$$F(\phi^{Cu} - \phi^{IS}) = \left[\mu_e^{Cu} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus, S} - \mu_{\text{Ag}} \right] - RT \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2.103)$$

De la même manière, lorsque la solution de KCl est saturée, a_{Cl^-} est constant et par conséquent $\phi^{Cu} - \phi^{IS}$ l'est également.

Pour la chaîne



nous avons déjà vu (éq. (2.53)) que la tension à l'équilibre pour une telle cellule est alors

$$\begin{aligned} E &= \phi^{Cu^{II}} - \phi^{Cu^I} = (\phi^{Cu^{II}} - \phi^{IS}) + (\phi^{IS} - \phi^S) + (\phi^S - \phi^{Cu^I}) \\ &= [E_{\text{ox/red}}^{\ominus}]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) - [E_{\text{AgCl/Ag}}^{\ominus}]_{\text{SHE}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (2.104)$$

ou encore

$$E = \left[E_{\text{ox/red}}^{\ominus} \right]_{\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (2.105)$$

Le tableau 2.1 indique les potentiels rédox standard à différentes températures des principales électrodes de référence commercialisées.

Tableau 2.1 Potentiel (V) des électrodes de référence dans l'échelle SHE. Compilation par Skoog, Holler & Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing.

$T/[^{\circ}\text{C}]$	Calomel 3,5 M KCl	Calomel KCl saturé	Ag AgCl 3,5 M KCl	Ag AgCl KCl saturé
15	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,246	0,2376	0,197	0,189

Jonction liquide

La jonction liquide entre l'électrolyte contenant des espèces rédox à étudier et le chlorure de potassium saturé est en général supportée par un verre fritté.

On peut calculer les valeurs des différences de potentiel aux bornes d'une jonction liquide entre deux solutions aqueuses S_1 et S_2 , en faisant appel à la thermodynamique des processus irréversibles

$$\phi^{S_2} - \phi^{S_1} = \frac{-RT}{F} \int_{S_1}^{S_2} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d(\ln a_i) \quad (2.106)$$

où t est le nombre de transport (sect. 4.5).

Dans le cas du KCl, la quasi-totalité du courant très faible (pA) qui traverse l'électrode de référence est transportée par les ions K^+ et Cl^- . Etant donné que ceux-ci ont à peu près la même mobilité, la différence de potentiel aux bornes de la jonction liquide entre un électrolyte pas trop concentré ($\ll 1 \text{ M}$) et une solution de KCl saturée est quasi nulle, quelques mV au plus. Une jonction liquide dont la tension aux bornes n'est pas négligeable est symbolisée par une barre vertical en pointillée :

D'un point de vue pratique, il est toujours préférable que le niveau de la solution à l'intérieur de l'électrode de référence soit situé au-dessus de celui de la solution dans laquelle elle opère afin de minimiser les risques de contamination. Aussi, dans le cas des électrodes au KCl saturé, il faut toujours s'assurer de la présence de cristaux de KCl dans l'électrode.

Une des causes principales d'erreur des électrodes de référence provient de la jonction liquide qui peut être « bloquée » dans le verre fritté suite à des précipitations ou des contaminations.

2.5.2 Titrage potentiométrique

La loi de Nernst pour les réactions rédox est à la base de la technique de **titrage potentiométrique**.

Le principe de cette méthode est de titrer un couple rédox à analyser par exemple l'hydroquinone, en ajoutant un agent oxydant ou réducteur suivant les cas et de mesurer la tension d'une électrode d'un métal noble (platine, carbone vitreux, etc.) par rapport à une électrode de référence. Par exemple, on peut titrer Fe^{2+} en solution avec une solution standard de Ce^{4+} dont le potentiel rédox standard est supérieur



Point de titrage

Considérons le titrage monoélectronique de R_1 par un oxydant O_2 . Le potentiel d'une électrode de travail en platine mesuré par rapport à une électrode de référence sera donc donné par l'équation (2.12) en fonction des potentiels rédox formels

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{O}_1}}{c_{\text{R}_1}} \right) = E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{R}_2}} \right) \quad (2.107)$$

En traçant le potentiel d'électrode en fonction de la concentration en espèce oxydée O_1 , on a une courbe du type

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (2.108)$$

On voit que lorsque x est plus ou moins égal à 0,5, le potentiel est à peu près égal au potentiel rédox formel $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\ominus}$ du couple rédox titré. C'est l'effet **tampon oxydo-réducteur** illustré par la figure 2.28.

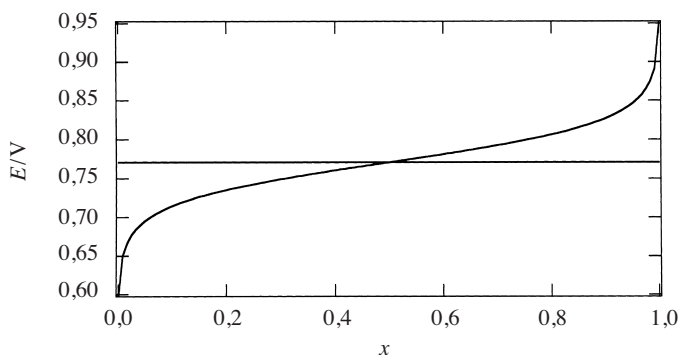


Fig. 2.28 Effet tampon oxydo-réducteur dans le cas $E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^{\ominus} = 0,771 \text{ V}$.

Le point de titrage est obtenu quand x tend vers 1, c'est-à-dire quand tout R_1 est totalement oxydé en O_1 par O_2 . En utilisant l'équation (2.107), on peut écrire que

$$E_{\text{Pt}} = \frac{E_{O_1/R_1}^{\ominus/} + E_{O_2/R_2}^{\ominus/}}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{O_1}}{c_{R_1}} \frac{c_{O_2}}{c_{R_2}} \right) \quad (2.109)$$

Si l'on fait l'hypothèse que la solution à titrer ne contient initialement que du R_1 et que la solution titrante ne contient que du O_2 , le nombre de moles de O_1 formées au cours du titrage est égal au nombre de moles de R_2 en solution, l'équation (2.109) devient

$$E_{\text{Pt}} = \frac{E_{O_1/R_1}^{\ominus/} + E_{O_2/R_2}^{\ominus/}}{2} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{O_2}}{c_{R_1}} \right) \quad (2.110)$$

Ainsi, on définit le point de titrage comme le potentiel obtenu quand les concentrations d'espèces à titrer et d'espèces titrantes sont égales. Dans le cas de titrages monoélectroniques, le point de titrage est égal à la demi-somme des potentiels rédox standard.

Pour le titrage de Fe^{2+} par une solution de Ce^{4+} dans l'acide sulfurique 1 M, les potentiels rédox formels sont environ $\left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}} = 0,68 \text{ V}$ et $\left[E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}} = 1,44 \text{ V}$. Par conséquent le potentiel au point de titrage est égal à 1,06 V.

□ EXERCICE

Considérons le titrage de Fe^{2+} dans l'acide sulfurique 1M par le permanganate de potassium



Connaissant les potentiel rédox formels dans l'acide sulfurique 1 M du permanganate $\left[E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}} = 1,51 \text{ V}$ et l'ion ferreux $\left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}} = 0,68 \text{ V}$, montrer que le potentiel du point de titrage de l'ion ferreux par le permanganate est égal à

$$E_{\text{Pt}} = \frac{5 \left[E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}} - 0,48\text{pH} + \left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus/} \right]_{\text{SHE}}}{6} \approx 1,37 \text{ V}$$

Indication: Au point de titrage, on a $c_{\text{Fe}^{2+}} = 5c_{\text{MnO}_4^-}$.

□

En fait, pour évaluer le potentiel qui correspond au point de titrage, la méthode graphique qui consiste à présenter l'équation de Nernst comme illustré par la figure 2.6 pour les deux espèces rédox est la plus simple comme le montre la figure 2.29. En effet, le point de titrage est directement lu à l'intersection des droites relatives à Fe^{2+} et Ce^{4+} .

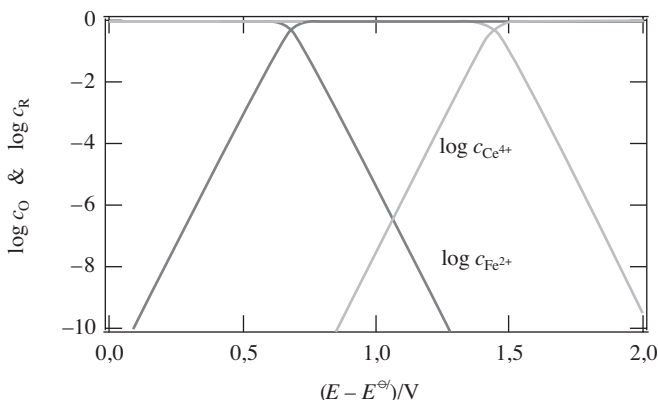


Fig. 2.29 Détermination graphique du point de titrage d'une solution de Fe^{2+} dans l'acide sulfurique 1M par une solution de Ce^{4+} .

Courbe de titrage

Calculons la courbe de titrage d'une solution 1 contenant une espèce réduite R_1 dans un volume V_1 par une solution 2 contenant un oxydant O_2 .

Les équations à considérer sont les équations de Nernst pour les couples rédox O_1/R_1 et O_2/R_2 et les équations de conservation de la masse des couples rédox 1 et 2 durant l'ajout de la solution titrante 2, et le bilan de matière de la réaction rédox.

Les équations de Nernst peuvent s'écrire

$$\frac{c_{\text{O}_1}}{c_{\text{R}_1}} = \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{\text{O}_1/\text{R}_1}^0) \right] \quad (2.111)$$

$$\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{R}_2}} = \exp \left[\frac{F}{RT} (E - E_{\text{O}_2/\text{R}_2}^0) \right] \quad (2.112)$$

La conservation des espèces 1 et 2 s'écrit en tenant compte de la dilution associée à l'ajout de la solution titrante

$$c_{\text{O}_1} + c_{\text{R}_1} = c_1 V_1 / [V_1 + V_a] \quad (2.113)$$

$$c_{\text{O}_2} + c_{\text{R}_2} = c_2 V_a / [V_1 + V_a] \quad (2.114)$$

où V_1 est le volume initial de la solution à titrer et V_a le volume de titrant ajouté. Le bilan de matière de la réaction s'écrit donc

$$V_1 c_1 - (V_1 + V_a) c_{\text{R}_1} = V_a c_2 - (V_1 + V_a) c_{\text{O}_2} \quad (2.115)$$

où c_1 et c_2 sont les concentrations initiales de l'espèce réduite 1 et de l'espèce oxydée 2.

Comme pour les titrages pH, il est beaucoup plus facile de calculer le volume ajouté en fonction du potentiel que le potentiel rédox en fonction du volume ajouté.

On montre, par exemple avec l'aide de logiciels de calcul, que la solution du système d'équations ((2.111)-(2.115)) est

$$V_a = \frac{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{O_2/R_2}^{\ominus/})\right]}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{O_1/R_1}^{\ominus/})\right]} \frac{c_1 V_1}{c_2} \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{O_1/R_1}^{\ominus/})\right] \quad (2.116)$$

On obtient ainsi la courbe illustrée par la figure 2.30 pour le titrage de Fe^{2+} dans l'acide sulfurique 1M par Ce^{4+} .

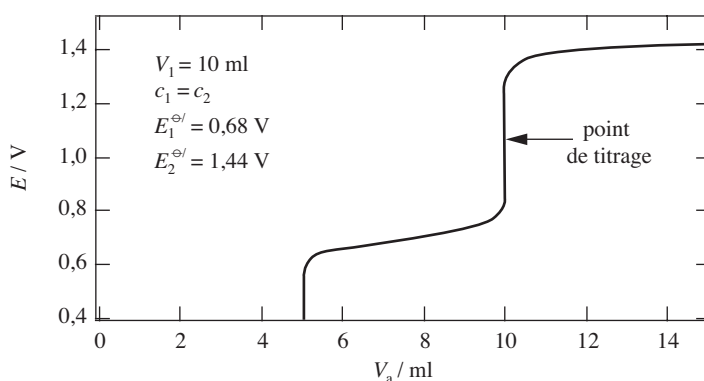


Fig. 2.30 Courbe de titrage calculé à l'aide de l'équation (2.116).

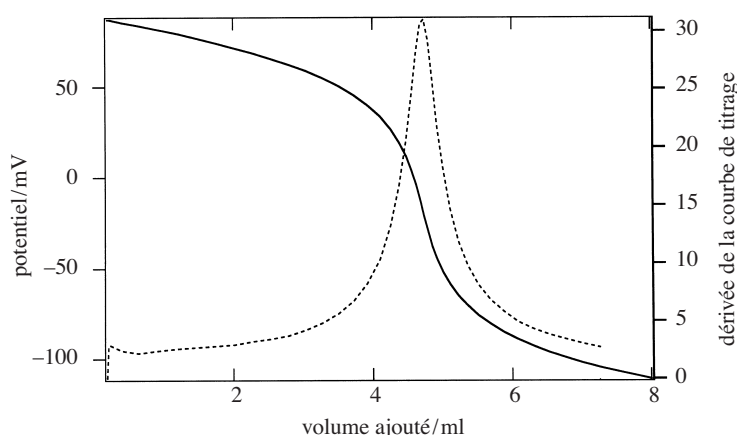


Fig. 2.31 Titrage d'une solution d'iodure par du thiosulfate sur électrode de platine. Echelle arbitraire de potentiel.

Bien sûr, dans ce calcul les volumes calculés pour des valeurs du potentiel très inférieures à $E_{O1/R1}^\ominus$ n'ont pas de signification physique. Pour connaître la courbe exacte, il faut résoudre le système pour calculer E en fonction de V_a . Néanmoins, cette approche simplifiée permet d'illustrer l'effet tampon oxydo-réducteur et de calculer le volume équivalent de titrage qui est défini comme le volume de titrant nécessaire pour que le potentiel mesuré de l'électrode de platine atteigne le potentiel du point du titrage.

La détermination du point de titrage s'effectue généralement en déterminant le point d'inflexion de la courbe de titrage, par exemple en cherchant le maximum de la dérivée comme illustré à la figure 2.31.

Les méthodes d'analyse par titrage, bien qu'anciennes, sont largement utilisées dans l'industrie car elles sont très précises, très fiables et souvent automatisées.

2.5.3 Electrodes sélectives d'ions

La loi de Nernst pour les échanges ioniques est à la base de la conception des *électrodes sélectives d'ions* (ISE). Une ISE se compose schématiquement de trois compartiments: l'analyte, la membrane et l'électrolyte de référence comme l'illustre la figure 2.32. A l'aide de deux électrodes de référence, on mesure de manière relative la tension de Galvani entre l'analyte et l'électrolyte de référence.

La membrane peut être soit

- un *verre*: des verres borosilicates conducteurs pour les ions Na^+ et H^+ , l'application principale étant bien entendu l'électrode à pH;
- un *gel polymère organique* tel le PVC plastifié, ou un liquide organique, pour la détection des métaux alcalins en utilisant des ionophores sélectifs naturels que l'antibiotique hétérocyclique valinomycine ou des ionophores sélectifs synthétiques tels que le dibenzo-18-couronne-6 (fig. 2.20) pour l'ion potassium.

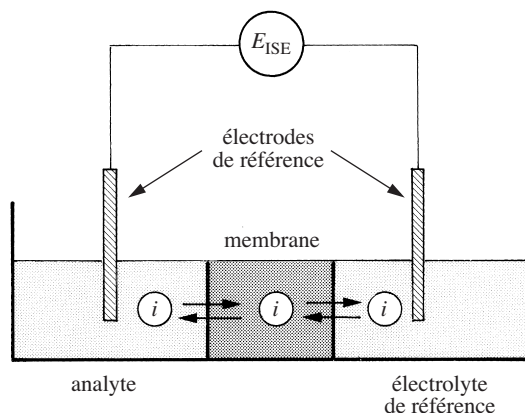


Fig. 2.32 Schéma d'une électrode sélective d'ions.

- un *cristal*:
 - solide monocristallin tel le fluorure de lanthane LaF_3 pour les électrodes sélectives aux ions fluorures,
 - solide polycristallin tel le sulfure d'argent Ag_2S pour la détection des ions sulfites.

Les différents types d'électrodes sélectives d'ions sont présentées dans les tableaux 2.2 et 2.3.

Tableau 2.2 Application des électrodes sélectives d'ions à verre et à membranes (Copyright, Metrohm CH).

Analyte	Gamme de mesure /M	Interférants	Exemples
H^+	$10^{-14} \dots 1$	Li^+	Mesures de pH et titrages
Na^+	$10^{-5} \dots 1$	$\text{pH} > \text{pNa} + 4, \text{Ag}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$	Eau, analyses cliniques, etc.
K^+	$10^{-6} \dots 1$	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{Na}^+$	Sol, engrais, vins, analyses cliniques, etc.
Ca^{2+}	$5 \cdot 10^{-7} \dots 1$	$\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	Sol, aliments, lait, etc.
NO_3^-	$7 \cdot 10^{-6} \dots 1$	$\text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{Cl}^-, \text{OAc}^-$	Sol, végétaux, eau, aliments, etc.
BF_4^-	$7 \cdot 10^{-6} \dots 1$	$\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{F}^-, \text{OAc}^-$	Agents de surface, bains galvaniques

Tableau 2.3 Application des électrodes cristallines sélectives d'ions (Copyright, Metrohm CH).

Analyte	Gamme de mesure /M	Interférants	Exemples
F^-	$10^{-6} \dots \text{sat}$	OH^-	Produits cosmétiques, pharmaceutiques, engrais, etc.
Cl^-	$5 \cdot 10^{-5} \dots 1$	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3, \text{S}_2\text{O}_3^-$	Aliments, papier, etc.
Br^-	$5 \cdot 10^{-6} \dots 1$	$\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3, \text{S}_2\text{O}_3^-$	Analyses cliniques, pétrole, industrie chimique
I^-	$5 \cdot 10^{-8} \dots 1$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{NH}_3, \text{S}_2\text{O}_3^-$	Analyses cliniques, détermination de Hg
CN^-	$8 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-2}$	$\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{Cl}^-$	Eau, bains galvaniques
SCN^-	$5 \cdot 10^{-6} \dots 1$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{S}^{2-}, \text{CN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^-$	Bains galvaniques
$\text{S}^{2-}, / \text{Ag}^+$	$10^{-7} \dots 1$	Protéines	S^{2-} : Aliments, papier Ag^+ : bains galvaniques
Cu^{2+}	$10^{-8} \dots 10^{-1}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{S}^{2-}$	Eau, bains galvaniques
Cd^{2+}	$10^{-7} \dots 10^{-1}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Sol, eau, bains galvaniques
Pb^{2+}	$10^{-6} \dots 10^{-1}$	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Sol, eau, bains galvaniques

Approche thermodynamique

Pour calculer la tension de Galvani pour un système biphasique contenant 3 ions (par exemple, un cation I^+ dont on cherche à mesurer la concentration, un anion A^- hydrophile contre-ion de I^+ dans la solution aqueuse et un anion X^- contre-ion de I^+ dans la phase organique), il nous faut résoudre le système d'équations comprenant les trois équations de Nernst relatives aux trois ions :

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_i^{\ominus} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^o}{a_i^w} \right) \quad (2.117)$$

Pour chaque espèce, l'équation de conservation s'écrit généralement

$$c_i^w + r c_i^o = c_i^{\text{tot}} \quad (2.118)$$

où $r = V^o / V^w$ est le rapport de phase. Par substitution de l'équation de Nernst, nous avons pour chaque ion

$$c_i^w + r c_i^w \exp \left[z_i F \left(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^{\ominus} \right) / RT \right] = c_i^{\text{tot}} \quad (2.119)$$

Les conditions supplémentaires à l'équilibre sont les conditions d'électroneutralité pour chaque phase

$$c_{I^+} - c_{A^-} - c_{X^-} = 0 \quad (2.120)$$

Ce système d'équations peut être résolu de façon numérique en cherchant la racine de l'équation

$$\frac{c_{I^+}^{\text{tot}}}{1 + r e^{F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{I^+}^{\ominus})/RT}} - \frac{c_{X^-}^{\text{tot}}}{1 + r e^{-F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{X^-}^{\ominus})/RT}} - \frac{c_{A^-}^{\text{tot}}}{1 + r e^{-F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus})/RT}} = 0 \quad (2.121)$$

Les résultats obtenus par résolution numérique sont illustrés sur la figure 2.33 en fonction du rapport des concentrations initiales de IX dans la phase organique et de IA dans la phase aqueuse.

Quand le rapport c_{IX} / c_{IA} est très grand, c'est-à-dire quand IX est en excès par rapport à IA, la différence de potentiel de Galvani tend vers le potentiel de distribution de IX ($\Delta_o^w \phi_{\text{dis,IX}}$). Inversement, quand le rapport c_{IX} / c_{IA} est très petit, c'est-à-dire quand IA est en excès par rapport à IX, la différence de potentiel de Galvani tend vers le potentiel de distribution de IA ($\Delta_o^w \phi_{\text{dis,IA}}$).

Entre ces deux extrêmes, le système se comporte comme un système comprenant un anion est très hydrophile et l'autre très lipophile. Dans ce cas, en tenant compte des faibles solubilités respectives de X^- dans la phase aqueuse et A^- dans la phase organique, on peut faire les approximations suivantes

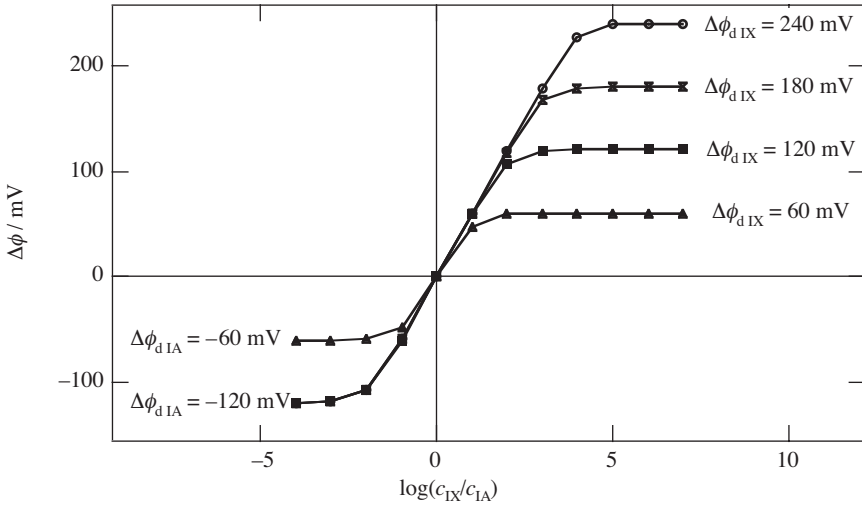


Fig. 2.33 Tension de Galvani $\phi^w - \phi^o$ pour un système à trois ions pour divers potentiels de distribution. Le potentiel standard de transfert de l'ion I est pris égal à zéro.

$$c_{I^+}^w \cong c_{A^-}^w \quad (2.122)$$

et

$$c_{I^+}^o \cong c_{X^-}^o \quad (2.123)$$

soit

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{I^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{IX}^o}{c_{IA}^w} \right) \quad (2.124)$$

Le système biphasique a alors un comportement «nernstien» dans la mesure où la différence de potentiel de Galvani varie de 60 mV/décade de concentration du sel IA en solution aqueuse, comme illustré sur la partie centrale de la figure 2.33. Plus le potentiel de distribution de IX sera grand, c'est-à-dire plus l'anion X^- sera lipophile, plus grande sera la zone de comportement nernstien.

Réponse d'une ISE

Dans le cas du montage de la figure 2.32, nous avons un système triphasique comprenant un analyte IA en solution aqueuse, un sel IX lipophile dans une membrane que l'on peut considérer en première approximation comme une solution organique, et un sel de référence IR hydrophile en solution aqueuse, et dont la concentration est fixe. La différence de potentiel de Galvani entre l'électrolyte de référence et l'analyte est donc

$$\phi^R - \phi^A = (\phi^R - \phi^M) + (\phi^M - \phi^A) \quad (2.125)$$

Si les concentrations en sel sont telles que chaque interface ait un comportement nernstien, alors en utilisant l'équation (2.124) on obtient:

$$\Delta_A^R \phi = \Delta_M^R \phi - \Delta_M^A \phi = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{IA}^w}{c_{IR}^w} \right) \quad (2.126)$$

On remarque que la concentration de l'ion I^+ dans la membrane n'intervient pas. Néanmoins, celle-ci doit être suffisante pour qu'il y ait équilibre entre les trois phases. En effet, le critère le plus important pour le bon fonctionnement d'une ISE est l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre les trois phases de l'espèce ionique à déterminer.

Comme illustrée sur la figure 2.32, la réponse d'une électrode sélective d'ions comporte aussi la contribution des électrodes référence immergées dans l'analyte et l'électrolyte de référence. La tension mesurée aux bornes du voltmètre à haute impédance d'entrée s'écrit

$$E_{ISE} = \phi^{Cu^{II}} - \phi^R + \phi^R - \phi^A + \phi^A - \phi^{Cu^I} \quad (2.127)$$

Si les deux électrodes de référence, par exemple des électrodes $Ag | AgCl | KCl_{sat} || \dots$, sont identiques, les termes $\phi^{Cu^{II}} - \phi^R$ et $\phi^A - \phi^{Cu^I}$ donnés par l'équation (2.103) s'annulent, et ainsi la tension mesurée est directement $\phi^R - \phi^A$ donnée par l'équation (2.126).

La figure 2.34 illustre la distribution de potentiel pour une électrode sélective d'ion comprenant une membrane et deux électrodes de référence.

Toutes les différences de potentiel apparaissant sur cette figure 2.34 sont fixées et constantes, à l'exception de la différence $\phi^A - \phi^M$ qui dépend de la concentration de IA dans l'analyte.

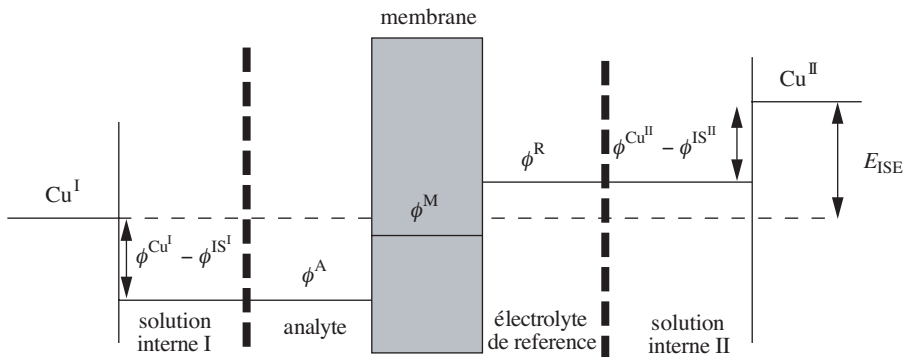


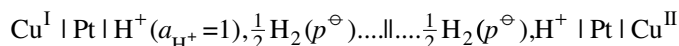
Fig. 2.34 Représentation schématique de la distribution du potentiel pour une électrode sélective d'ions comprenant deux électrodes de référence identiques.

Electrode à pH

Le pH est défini par l'équation

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2.128)$$

Le moyen le plus direct pour mesurer le pH est une électrode à hydrogène travaillant avec une fugacité d'hydrogène égale à la pression standard de 1 bar:



En négligeant la tension de jonction liquide, l'égalité des fugacités d'hydrogène dans les deux compartiments donne directement à 25°

$$E_{\text{SHE}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -\frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} = -0,059 \text{ pH} \quad (2.129)$$

Si à la place d'une électrode standard à hydrogène faisant intervenir une activité unitaire de protons, on utilise une solution tampon de pH donné, ainsi toujours en négligeant la tension de jonction liquide et en faisant que la fugacité d'hydrogène est la même pour les deux compartiments, on a

$$E = \frac{RT \ln 10}{F} [\text{pH} - \text{pH}_{\text{Tampon}}] = 0,059 [\text{pH} - \text{pH}_{\text{Tampon}}] \quad (2.130)$$

Néanmoins, comme nous l'avons déjà vu, les électrodes à hydrogène sont difficiles à mettre en œuvre, et les électrodes en verre sont les plus couramment utilisées. Elles se présentent souvent maintenant sous forme d'électrodes combinées comme illustrées en figure 2.35. Le compartiment interne de l'électrode contient une solution de pH constant avec une électrode de référence (e.g. Ag | AgCl). Le compartiment externe contient une électrode de référence en contact avec l'analyte grâce à une jonction liquide.

Les compositions du verre des électrodes à pH dépendent des fabricants. Les composants majeurs sont SiO₂, Na₂O, CaO avec une certaine proportion de Li et de Ba. La mobilité des cations Na⁺ et Li⁺ assure le passage d'un courant faible dans le verre et permet d'établir à la surface du verre en contact avec les solutions une fine couche où les cations alcalins sont remplacés par des protons. Cette fine couche appelée parfois couche de verre hydratée est à l'origine du fonctionnement de l'électrode à pH.

L'électrode à pH requiert cependant des calibrations sur des solutions tampons.

Les institutions telles que l'IUPAC (*International Union of Pure & Applied Chemistry*) ou le NIST (*National Institute of Standards and Technology, USA*) ont établi des listes de tampons de référence, et des solutions de tampon d'étalonnage certifiées sont disponibles commercialement.

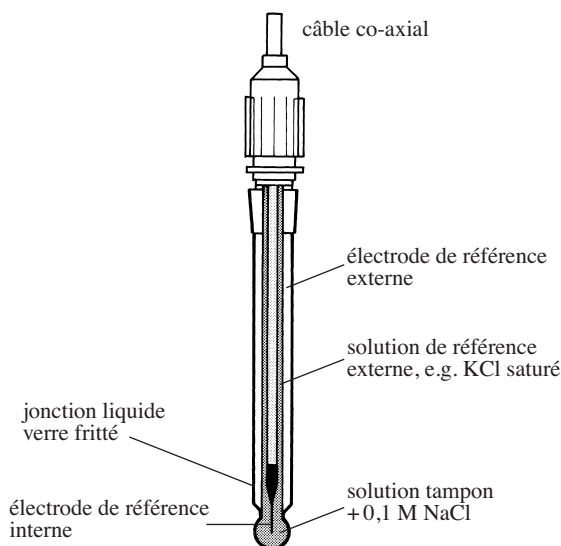


Fig. 2.35 Electrode à pH en verre (Copyright, Metrohm, CH).

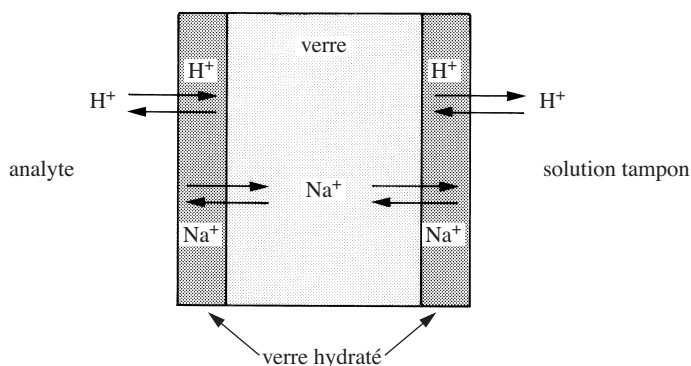


Fig. 2.36 Equilibres ioniques dans une électrode en verre.

La cellule de mesure d'une électrode à pH s'écrit



La modélisation de la réponse d'une électrode en verre reste difficile, et le modèle simple de fonctionnement d'une électrode sélective d'ions développé ci-dessus (éq. (2.126)) n'est pas vraiment applicable dans la mesure où il n'est pas certain que les protons puissent être en équilibre partout dans le verre. D'autres modèles sont basés sur le concept des couches de verre hydratées où coexistent les protons et les ions sodium, comme le montre le schéma de la figure 2.36.

La différence de potentiel Galvani $\phi^R - \phi^A$ entre la solution tampon de référence et l'analyte est alors donnée par

$$\phi^R - \phi^A = (\phi^R - \phi^{\text{VHR}}) + (\phi^{\text{VHR}} - \phi^V) + (\phi^V - \phi^{\text{VHA}}) + (\phi^{\text{VHA}} - \phi^A) \quad (2.131)$$

où les exposants VHR et VHA indiquent les couches de verre hydraté côté solution de référence et côté analyte.

L'équation (2.59) pour l'équilibre du proton entre les solutions aqueuses et les couches de verre hydraté adjacentes nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} & (\phi^R - \phi^{\text{VHR}}) + (\phi^{\text{VHA}} - \phi^A) \\ &= \Delta_{\text{VHR}}^R \phi_{\text{H}^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^{\text{VHR}}}{a_{\text{H}^+}^R} \right) + \Delta_{\text{VHA}}^{\text{VHA}} \phi_{\text{H}^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^A}{a_{\text{H}^+}^{\text{VHA}}} \right) \quad (2.132) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^{\text{VHR}} a_{\text{H}^+}^A}{a_{\text{H}^+}^R a_{\text{H}^+}^{\text{VHA}}} \right) \end{aligned}$$

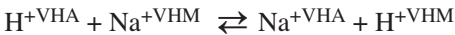
en faisant l'hypothèse que les termes standard sont égaux, et celle pour l'équilibre du sodium entre les couches de verre hydraté et le verre

$$\begin{aligned} & (\phi^{\text{VHR}} - \phi^V) + (\phi^V - \phi^{\text{VHA}}) = \\ & \Delta_{\text{V}}^{\text{VHR}} \phi_{\text{Na}^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^V}{a_{\text{Na}^+}^{\text{VHR}}} \right) + \Delta_{\text{VHA}}^V \phi_{\text{Na}^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{VHA}}}{a_{\text{Na}^+}^V} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{VHA}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{VHR}}} \right) \quad (2.133) \end{aligned}$$

toujours en faisant l'hypothèse que les termes standard sont égaux. En conclusion, on peut écrire

$$\phi^R - \phi^A = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^A}{a_{\text{H}^+}^R} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^{\text{VHR}} a_{\text{Na}^+}^{\text{VHA}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{VHA}} a_{\text{Na}^+}^{\text{VHR}}} \right) \quad (2.134)$$

Le deuxième terme de l'équation (2.134) est parfois appelé tension d'asymétrie qui peut être mesurée par étalonnage. Il correspond à l'échange d'ions



Ce terme varie peu mais ses fluctuations ne sont pas négligeables durant l'utilisation de l'électrode. Heureusement, ces variations appelées aussi *dérives* de la réponse de l'électrode sont lentes et peuvent être compensées par des étalonnages réguliers.

Equation de Nikolsky

En présence d'un ion interférant J^+ supplémentaire, on se retrouve avec un système biphasique à quatre ions. Pour calculer la tension de Galvani pour un tel

système (par exemple, un cation I^+ dont on cherche à mesurer la concentration, un cation interférant J^+ , un anion A^- hydrophile contre-ion de I^+ et de J^+ dans la solution aqueuse et un anion X^- contre-ion de I^+ et de J^+ dans la phase organique), il nous faut comme précédemment résoudre le système d'équations comprenant les quatre équations de Nernst (2.117) relatives aux quatre ions. En tenant compte des équations de conservation de masse (2.118), nous avons toujours ainsi pour chaque ion

$$c_i^{\text{tot}} = c_i^w + rc_i^w \exp \left[z_i F \left(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_i^{\ominus /} \right) / RT \right] \quad (2.135)$$

Les conditions d'électroneutralité pour chaque phase sont

$$c_{I^+} + c_{J^+} - c_{A^-} - c_{X^-} = 0 \quad (2.136)$$

Ce système d'équations peut être résolu de façon numérique en cherchant la racine de l'équation

$$\begin{aligned} & \frac{c_{I^+}^{\text{tot}}}{1 + re} \frac{F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{I^+}^{\ominus /})/RT}{} + \frac{c_{J^+}^{\text{tot}}}{1 + re} \frac{F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{J^+}^{\ominus /})/RT}{} \\ & - \frac{c_{X^-}^{\text{tot}}}{1 + re} \frac{-F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{X^-}^{\ominus /})/RT}{} - \frac{c_{A^-}^{\text{tot}}}{1 + re} \frac{-F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus /})/RT}{} = 0 \end{aligned} \quad (2.137)$$

La figure 2.37 présente la réponse $E_{\text{ISE}} = \Delta_A^R \phi = \Delta_M^R \phi - \Delta_M^A \phi$ d'une électrode sélective à l'ion I^+ pour un système où l'ion J^+ est plus hydrophile que l'ion I^+ . La solution de l'équation (2.137) nous donne $\Delta_M^A \phi$. Dans cette équation, on peut normaliser les concentrations par rapport à la concentration d'une espèce. Les valeurs des concentrations totales utilisées pour résoudre cette équation sont définies à partir des concentrations initiales. Pour la figure 2.37, on a choisi :

$$c_{X^-}^{\text{tot}} = c_{IX}^0, \quad c_{J^+}^{\text{tot}} = c_{JA}^0 = 10c_{IX}^0, \quad c_{A^-}^{\text{tot}} = c_{IA}^0 + c_{JA}^0$$

La concentration en sel IA dans l'électrolyte de référence est telle que la différence de potentiel de Galvani soit nulle à la jonction membranelélectrolyte. Les valeurs des potentiels formels de transfert sont respectivement :

$$\Delta_o^w \phi_{I^+}^{\ominus /} = 0 \text{ V}, \quad \Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus /} = -0,36 \text{ V}, \quad \Delta_o^w \phi_{X^-}^{\ominus /} = 0,6 \text{ V}$$

En l'absence d'ion interférant, la réponse de l'électrode sélective a un comportement nernstien de 60 mV/décade dans une large gamme de concentration de sel IA. Pour des concentrations de IA très faibles, la réponse devient limitée par le potentiel de distribution de IX.

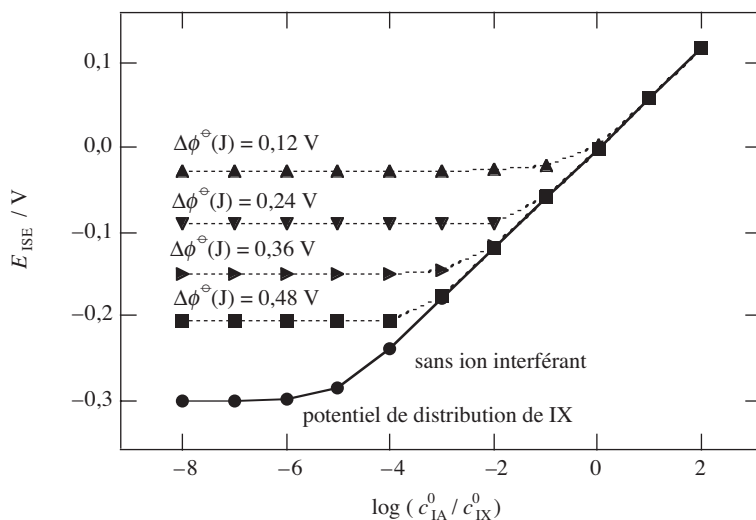


Fig. 2.37 Réponse d'une électrode sélective à l'ion I^+ en présence de l'ion J^+ pour différents potentiels de transfert.

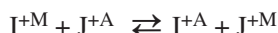
En présence d'ion interférant, la réponse pour de faibles concentrations de IA tend vers une valeur limite qui dépend à la fois de la lipophilicité de l'ion interférant, c'est-à-dire de son potentiel standard de transfert et de sa concentration. Dans ce cas limite, le système se comporte comme s'il était composé d'un sel aqueux JA en contact avec un sel IX en solution organique. Dans la mesure où nous avons choisi un anion A^- très hydrophile ($\Delta_o^w \phi_{A^-}^{\ominus} = -0,36$ V) et un anion X^- extrêmement lipophile, le potentiel d'équilibre est contrôlé par l'échange de cations entre l'analyte et la membrane.

Pour analyser une réponse d'électrode sélective d'ions telle qu'illustrée sur la figure 2.38, l'équation empirique de Nikolsky est souvent utilisée :

$$E_{ISE} = \frac{RT}{z_I F} \ln \left(\frac{a_I^A + K_{IJ}^{\text{pot}} (a_J^A)^{z_I/z_J}}{a_I^R} \right) \quad (2.138)$$

où K_{IJ}^{pot} est le coefficient de sélectivité de l'ion principal I^+ par rapport à l'ion interférant J^+ . En général, les coefficients de sélectivité sont mesurés directement à partir de la réponse de l'ISE, similaire à celle illustrée sur la figure 2.37.

Démontrons l'équation de Nikolsky dans le cas où l'ion principal et l'ion interférant sont monovalents. Pour ce faire, considérons l'équilibre relatif à l'échange de ces ions entre l'analyte et la membrane :



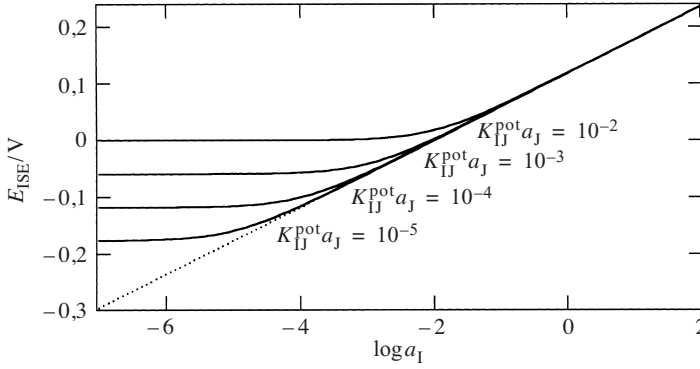


Fig. 2.38 Réponse d'une électrode sélective d'après l'équation (2.138) .

La constante de cet équilibre est indépendante des tensions de Galvani entre la membrane et les solutions aqueuses et elle est donnée par

$$K_{IJ} = \frac{a_I^A a_J^M}{a_I^M a_J^A} = \exp \left(- \frac{\Delta G_{tr,I}^{\ominus, M \rightarrow A} - \Delta G_{tr,J}^{\ominus, M \rightarrow A}}{RT} \right) \quad (2.139)$$

La tension de Galvani à l'interface membrane | analyte est donnée par

$$\Delta_A^M \phi = \frac{\Delta G_{tr,I}^{\ominus, M \rightarrow A}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_I^A}{a_I^M} \right) = \frac{\Delta G_{tr,J}^{\ominus, M \rightarrow A}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_J^A}{a_J^M} \right) \quad (2.140)$$

La condition d'électroneutralité dans la membrane s'écrit

$$c_I^M + c_J^M = c_{X^-}^M \quad (2.141)$$

Ainsi le rapport d'activité de l'ion i entre l'analyte et la membrane peut s'écrire

$$\frac{a_I^A}{a_I^M} = \frac{a_I^A (c_I^M + c_J^M)}{\gamma_I^M c_I^M c_{X^-}^M} = \frac{a_I^A}{\gamma_I^M c_{X^-}^M} \left(1 + \frac{c_J^M}{c_I^M} \right) = \frac{a_I^A}{\gamma_I^M c_{X^-}^M} \left(1 + K_{IJ} \frac{\gamma_I^M}{\gamma_J^M} \frac{a_J^A}{a_I^A} \right) \quad (2.142)$$

La tension de Galvani à l'interface membrane | électrolyte de référence s'écrit alors

$$\Delta_A^M \phi = \frac{\Delta G_{tr,I}^{\ominus, M \rightarrow A}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_I^A + K_{IJ} \frac{\gamma_I^M}{\gamma_J^M} a_J^A}{\gamma_I^M c_{X^-}^M} \right) \quad (2.143)$$

De la même manière, la tension de Galvani à l'interface membrane | électrolyte de référence s'écrit aussi

$$\begin{aligned}\Delta_M^R\phi &= -\frac{\Delta G_{tr,I}^{\ominus,M\rightarrow R}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_I^M c_{X^-}^M}{a_I^R + K_{IJ} \frac{\gamma_I^M}{\gamma_J^M} a_J^R} \right) \\ &\cong -\frac{\Delta G_{tr,I}^{\ominus,M\rightarrow R}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_I^M c_{X^-}^M}{a_I^R} \right)\end{aligned}\quad (2.144)$$

en faisant l'hypothèse que la concentration de l'ion interférant dans l'électrolyte de référence est négligeable. Ainsi, la tension aux bornes de l'ISE est obtenue par addition des équations (2.143) et (2.144) où l'élimination des énergies Gibbs standard de transfert donne

$$\begin{aligned}\Delta_A^R\phi &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_I^A + K_{IJ} \frac{\gamma_I^M}{\gamma_J^M} a_J^A}{\gamma_I^M c_{X^-}^M} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_I^M c_{X^-}^M}{a_I^R} \right) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_I^A + K_{IJ} \frac{\gamma_I^M}{\gamma_J^M} a_J^A}{a_I^R} \right)\end{aligned}\quad (2.145)$$

Ainsi, si la concentration en ion principal dans la membrane est quasi constante, alors le coefficient d'activité est lui-même quasi constant, et si de plus on considère le coefficient d'activité de l'ion interférant dans la membrane comme quasi unitaire, alors le coefficient de sélectivité K_{IJ}^{pot} est donné par

$$K_{IJ}^{\text{pot}} = K_{IJ} \gamma_I^M \quad (2.146)$$

Ainsi, quand le terme a_I est faible, l'équation se réduit à

$$\Delta_A^R\phi = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{IJ} \gamma_I^M c_J^A}{a_I^R} \right) \quad (2.147)$$

Ion Selective Field Effect Transistor (ISFET)

Au cours des années 1980, un grand nombre de publications ont traité des ISFET ou transistors à effet de champ sélectifs d'ions. Après une longue période de gestation, on trouve maintenant les ISFET sur le marché.

Considérons un transistor à effet de champ de type p avec une source et un drain de type n . Le principe de l'effet de champ est de polariser la porte du transistor avec un potentiel positif par rapport au semiconducteur de type p . Ainsi juste sous la couche d'isolation souvent en oxyde de silicium SiO_2 ou nitrure de silicium Si_3N_4 , le semi-conducteur devient n sous l'afflux d'électrons causé par la polarisation. Dès que cette inversion de type a lieu, un courant passe entre la source et le drain.

Dans un ISFET à membrane, on remplace la porte métallique par une membrane semblable à celle utilisée dans les ISEs.

Ainsi la loi de Nernst pour l'interface analyte | membrane est suivie par le transistor.

2.6 MEMBRANE ÉCHANGEUR D'IONS

2.6.1 Structure

Les membranes jouent un rôle de plus en plus important dans les procédés de séparation. Les gradients de potentiel électrochimique des espèces à séparer représentent dans tous les cas la force motrice. Ces gradients peuvent être générés soit par des gradients de pression (microfiltration, ultrafiltration, osmose inverse), soit par des gradients de concentration (dialyse), soit par des gradients de potentiel électrique.

Les membranes échangeurs d'ions sont principalement des membranes polymères fonctionnalisées par greffage de groupes anioniques ou cationiques. Les groupes anioniques sont souvent des sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) ou carboxylates ($-\text{COO}^-$), tandis que les groupes cationiques sont principalement des amines tertiaires ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$).

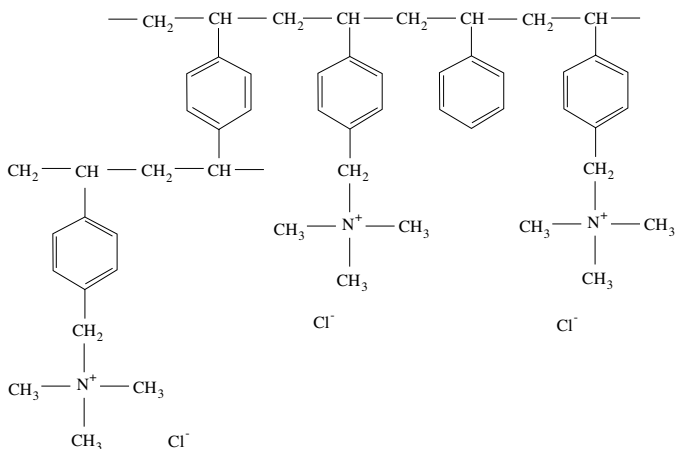


Fig. 2.39 Polymère échangeur d'anions.

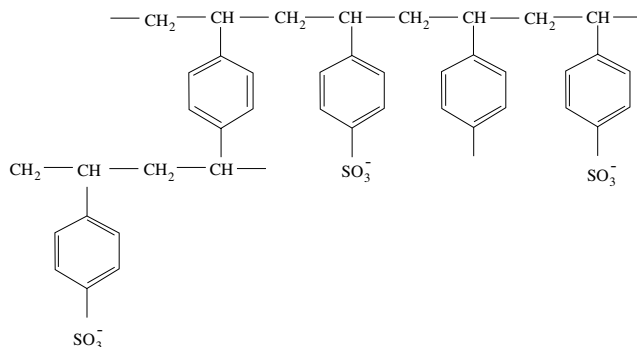


Fig. 2.40 Polymère échangeur de cations.

Ces polymères sont généralement fortement réticulés pour éviter un gonflement excessif lors du contact avec des solutions. Ils se présentent soit sous forme granulaire, par exemple pour la chromatographie ionique, soit sous forme de feuilles avec support polymère incorporé.

Les caractéristiques des membranes échangeurs d'ions employées dans l'industrie sont les suivantes :

- haute sélectivité de charge,
- bonne conductivité ionique,
- bonne stabilité mécanique,
- densité de charge de 1 à 2 molal (1 mole d'ions par kilogramme de polymère).

2.6.2 Tension de Donnan

Une membrane échangeur de cations est imperméable aux anions, tandis qu'une membrane échangeur d'anions est imperméable aux cations (à l'exception du proton). Ainsi, si une membrane échangeur de cations sépare deux solutions d'électrolytes (e.g. NaCl) et si une tension est appliquée aux bornes de la membrane, le courant électrique à travers la membrane sera transporté uniquement par les cations mobiles. L'exclusion de l'anion mobile Cl^- de la membrane est due au **principe d'exclusion de Donnan**. Pour comprendre ce principe, considérons une membrane échangeur de cations avec des charges anioniques fixes R^- et des contre-ions sodium en équilibre avec des solutions adjacentes de NaCl (fig. 2.41) et calculons la concentration en ion chlorure dans la membrane à l'équilibre.

L'égalité des potentiels électrochimiques des ions mobiles entre la phase membranaire et la phase liquide s'écrit

$$\begin{aligned} \mu_i^{\ominus, \text{m}} + RT \ln c_i^{\text{m}} + RT \ln \gamma_i^{\text{m}} + z_i F \phi^{\text{m}} \\ = \mu_i^{\ominus, \text{s}} + RT \ln c_i^{\text{s}} + RT \ln \gamma_i^{\text{s}} + z_i F \phi^{\text{s}} \end{aligned} \quad (2.148)$$

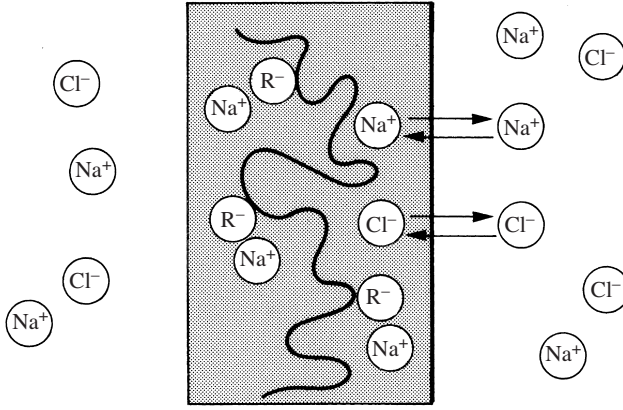


Fig. 2.41 Membrane échangeur de cations.

En considérant les états standard égaux ($\mu_i^{\ominus,m} = \mu_i^{\ominus,s}$) car le solvant dans les deux phases est commun, on voit que la tension de Galvani entre les deux phases s'écrit

$$\phi^m - \phi^s = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{\gamma_i^s c_i^s}{\gamma_i^m c_i^m} \right) = E_D \quad (2.149)$$

En général, la molalité à l'intérieur de la membrane en cation (e.g. Na^+) est plus large qu'en solution. Cela signifie que l'on a une différence de potentiel interne entre la solution et la membrane appelée **tension de Donnan**.

Pour estimer la concentration du chlorure dans la membrane, on écrit donc que

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^s}{a_{\text{Na}^+}^m} \right) = - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}^-}^s}{a_{\text{Cl}^-}^m} \right) \quad (2.150)$$

ou encore

$$a_{\text{Na}^+}^s a_{\text{Cl}^-}^s = a_{\text{Na}^+}^m a_{\text{Cl}^-}^m \quad (2.151)$$

Négligeant en première approximation les coefficients d'activité, cette équation se simplifie pour devenir

$$c_{\text{Na}^+}^s c_{\text{Cl}^-}^s = c_{\text{Na}^+}^m c_{\text{Cl}^-}^m \quad (2.152)$$

D'autre part, l'électroneutralité des deux phases s'écrit

$$c_{\text{Na}^+}^m = c_{\text{Cl}^-}^m + c_{\text{R}^-}^m \quad (2.153)$$

où R^- représente l'anion fixé dans la membrane et

$$c_{\text{Na}^+}^s = c_{\text{Cl}^-}^s \quad (2.154)$$

En combinant (2.152), (2.153) et (2.154), on obtient une équation quadratique en $c_{\text{Cl}^-}^m$

$$\left(c_{\text{Cl}^-}^m\right)^2 + c_{\text{Cl}^-}^m c_{\text{R}^-}^m = \left(c_{\text{Cl}^-}^s\right)^2 \quad (2.155)$$

La résolution de cette équation quadratique donne

$$c_{\text{Cl}^-}^m = \frac{-c_{\text{R}^-}^m + \sqrt{\left(c_{\text{R}^-}^m\right)^2 + 4\left(c_{\text{Cl}^-}^s\right)^2}}{2} = \frac{c_{\text{R}^-}^m}{2} \left(\sqrt{1 + 4\left(\frac{c_{\text{Cl}^-}^s}{c_{\text{R}^-}^m}\right)^2} - 1 \right) \quad (2.156)$$

Si $c_{\text{Cl}^-}^s \ll c_{\text{R}^-}^m$, alors :

$$\sqrt{1 + 4\left(\frac{c_{\text{Cl}^-}^s}{c_{\text{R}^-}^m}\right)^2} = 1 + 2\left(\frac{c_{\text{Cl}^-}^s}{c_{\text{R}^-}^m}\right)^2 \quad (2.157)$$

et

$$c_{\text{Cl}^-}^m = \left(c_{\text{Cl}^-}^s\right)^2 / c_{\text{R}^-}^m \quad (2.158)$$

La condition $c_{\text{R}^-}^m > c_{\text{Cl}^-}^s$ s'applique surtout à des membranes dans lesquelles l'espace accessible à l'électrolyte se réduit à des pores assez fins.

ANNEXE 2A: POTENTIEL RÉDOX ET ORBITALES FRONTIÈRES

Une question souvent posée en photo-électrochimie, est de savoir comment le potentiel rédox d'un couple O/R est relié à la position des orbitales HOMO et LUMO. En fait, une certaine confusion est apparente dans la littérature et les diagrammes d'énergie ci-dessous ont pour but d'élucider la situation. D'un point de vue rigoureux, il n'y a pas de relation directe formelle entre les transitions «verticales» observées par spectroscopie et les réactions d'oxydation et de réduction faisant intervenir des états d'énergie «relaxés» par rapport à la géométrie de la molécule qui varie avec le nombre d'électrons, et par conséquent par rapport aux vibrations internes et à la solvation.

Nous avons vu que l'énergie de réduction de O en R permettait de définir le potentiel électrochimique de l'électron en solution. Considérons un réactif radicalaire R que l'on peut oxyder en R^+ et réduire en R^- avec les potentiels rédox standard $[E_{R^+/R}^\ominus]_{SHE}$ et $[E_{R/R^-}^\ominus]_{SHE}$ respectivement. Les énergies de réduction en solution ΔE_R^o sont bien entendues négatives comme les électroaffinités.

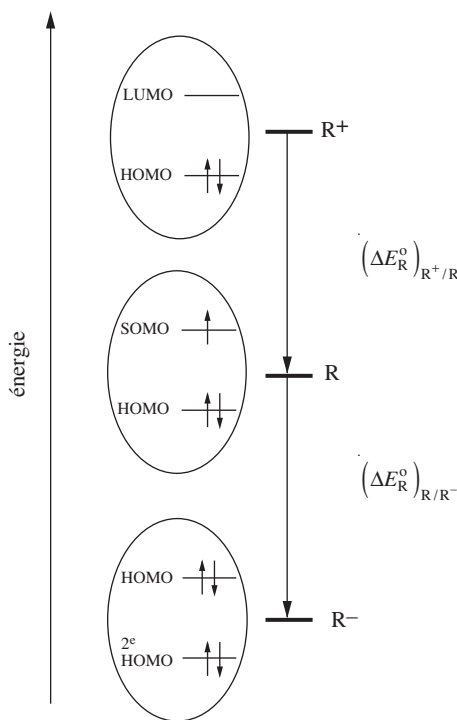


Fig. 2.A1 Diagramme d'énergie pour deux réactions rédox successives.

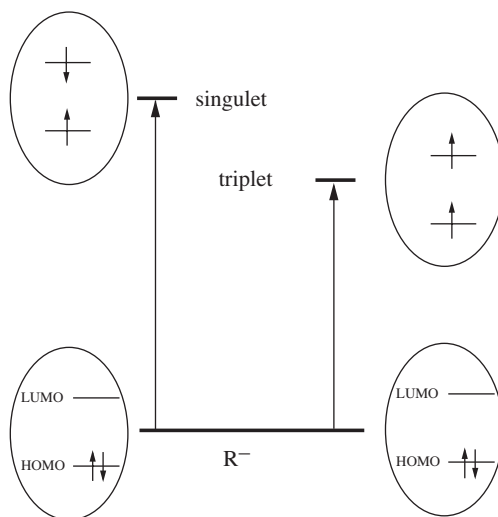


Fig. 2.A2 Diagramme d'énergie pour des réactions photochimiques.

Il est important de noter que les diagrammes d'énergie électronique schématisés dans les bulles ont surtout un aspect qualitatif car il n'est pas formellement possible de définir l'énergie électronique pour une orbitale vide. De plus, il est important de se rappeler que les différences d'énergie entre les orbitales LUMO-HOMO, SOMO-HOMO, HOMO-2^e HOMO varient de par l'ajout d'un électron à chaque étape de réduction. Il faut noter aussi que ces différences d'énergie ne sont pas directement mesurables. On peut mesurer par spectroscopie les transitions optiques relatives à l'état singulet ou à l'état triplet qui sont relatives à des états non relaxés. Ces transitions ne font pas intervenir des changements de charge à l'opposé des réactions rédox.

On voit ainsi qu'il y a *a priori* aucune relation directe entre les potentiels rédox standard absolus et les différences d'énergie mesurées par spectroscopie. Cependant, il est intéressant de mesurer si possible le potentiel rédox standard des couples R^+/R^* et R^*/R^- et de les comparer au potentiel rédox standard des couples R^+/R et R/R^- . En effet, ils sont respectivement séparés par la différence d'énergie de point zéro entre l'état fondamental et l'état triplet, soit $\Delta E(0,0)$ (exprimée en Volt), comme illustré sur la figure 2.A3.

Une des erreurs classiques souvent rencontrées est une confusion entre le modèle de Gerischer basée une statistique de Fermi-Dirac à deux niveaux (état réduit, état oxydé) et le concept orbitalaire HOMO-LUMO. Dans le premier modèle, la séparation des niveaux d'énergie fluctuant avec la polarisation dépend de l'énergie de ré-organisation du solvant (sect. 1.5) et dans le deuxième modèle la séparation des niveaux d'énergie dépend de l'état quantique de la molécule.

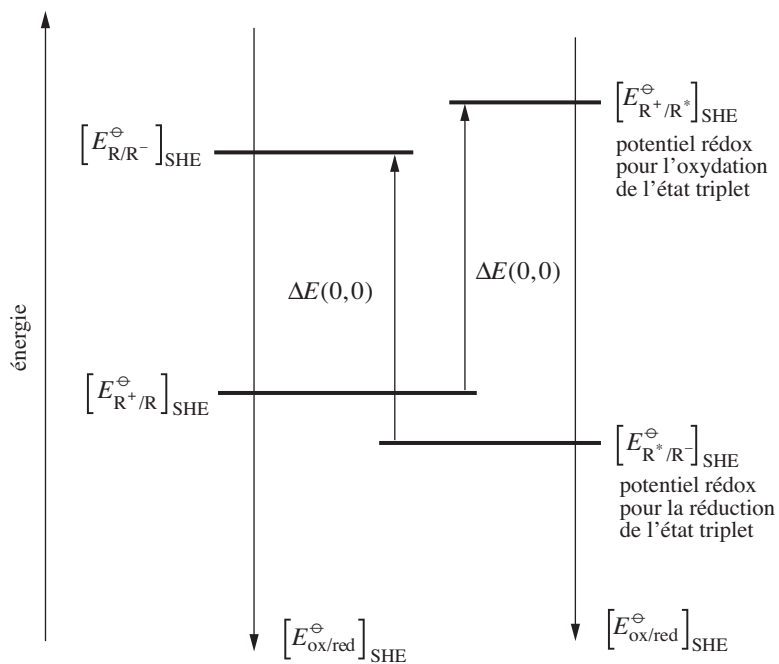


Fig. 2.A3 Comparaison des potentiels rédox de l'état fondamental et de l'état excité.

SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

3.1 LES LIQUIDES

3.1.1 Fonction de distribution radiale

Une fonction de distribution radiale $g(r)$ permet de représenter la probabilité de trouver dans une coquille d'épaisseur dr tel ou tel atome, ou bien telle ou telle molécule, à partir d'un atome ou d'une molécule central.

La quantité $n(r)dr$ représentant le nombre d'atomes ou de molécules dont la distance à l'origine est comprise entre r et $r + dr$ est donnée par

$$n(r)dr = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.1)$$

où ρ est la densité N/V .

Dans le cas d'un solide cristallin, la fonction de distribution est formée de pics qui représentent l'ordre de la maille. La fonction de distribution du mercure solide illustre clairement l'ordre existant à courtes et longues distances autour de l'atome central. Dans le cas d'un liquide, la probabilité de trouver un atome loin de l'atome central devient constante, et cette valeur est habituellement prise pour normaliser la

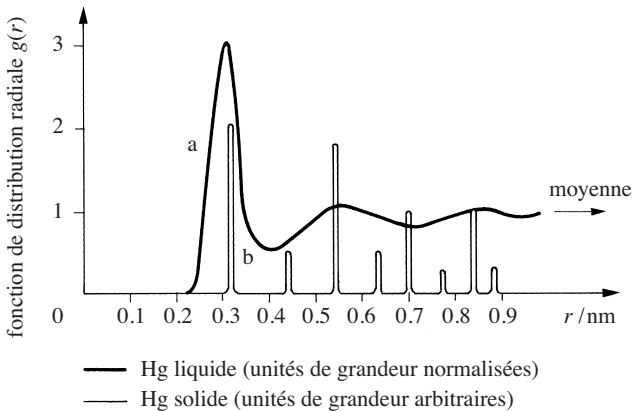


Fig. 3.1 Fonction de distribution du mercure solide et liquide (adapté de D. Tabor, *Gases, Liquids and Solids*, Cambridge University Press, 1969).

fonction de distribution radiale d'un liquide comme l'illustre la figure 3.1 pour le mercure liquide. Cette figure montre que pour un liquide, il existe un ordre à courtes distances autour de l'atome central qui s'amortit très vite après quelques rayons atomiques.

Ce type de fonction de distribution est caractéristique des liquides. Même pour un liquide aussi complexe que l'eau, nous observons sur la figure 3.2 que l'ordre ne dépasse pas trois couches moléculaires.

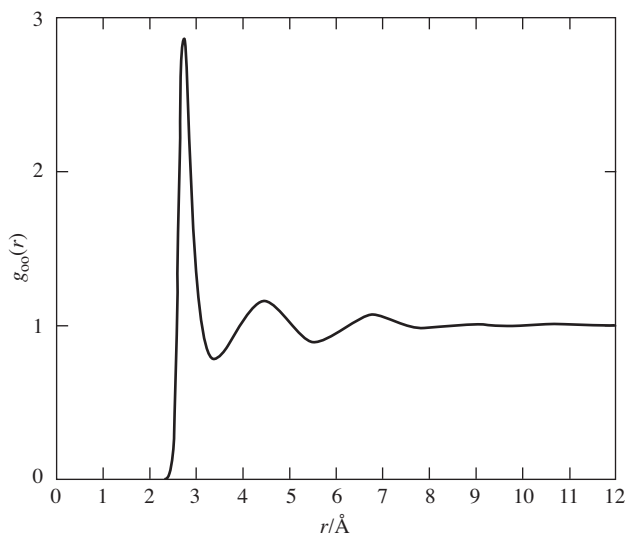


Fig. 3.2 Fonction de distribution de l'eau liquide à température ordinaire, r représente la distance entre deux atomes d'oxygène (G. Hura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 1981-1991 (reproduced by permission of the PCCP owner societies).

3.1.2 L'eau

L'eau est le solvant le plus commun qui nous entoure et est surtout le constituant majeur de nos corps (55% en masse, 70-80% en masse pour nos cerveaux). De plus, l'eau est un solvant ayant des propriétés physiques assez particulières.

D'un point de vue géométrique, l'eau contient 8 électrons, comme le méthane et l'ammoniaque. Ceux-ci se répartissent dans des orbitales hybrides sp^3 . La présence de deux orbitales libres et de deux liaisons OH facilite une coordination tétraédrique de H_2O , qui est à l'origine de ses propriétés spécifiques.

A l'état solide, il existe un grand nombre de structures cristallines selon la température et la pression. La forme qui existe à 0 °C à la pression atmosphérique est la **glace I**, qui a une structure hexagonale comprenant des cavités formées par six molécules d'eau (fig. 3.3). Chaque molécule d'eau est alors tétracoordonnée, et cela résulte en une densité à première vue étonnante de 0,924 seulement.

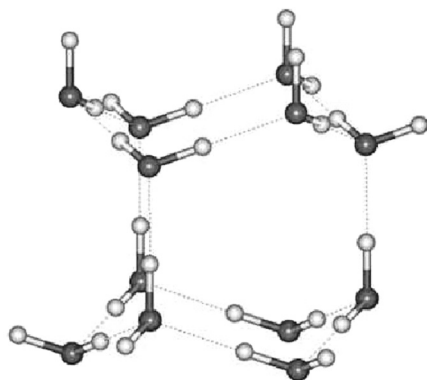


Fig. 3.3 Structure de la glace I. Chaque atome d'oxygène est entouré de quatre atomes d'hydrogène, deux appartenant à la molécule à 101 pm et deux appartenant à deux molécules voisines à 175 pm (tiré de <http://www.sbu.ac.uk/water>).

A température ordinaire, l'eau est liquide à l'opposé de molécules semblables telles que CH_4 , NH_3 et H_2S qui sont gazeuses. Cet état liquide indique la présence d'interactions très fortes qui maintiennent une cohésion et qui induisent une certaine organisation du liquide. Cependant, un liquide se différencie d'un solide par la valeur de l'ordre structurel. Dans un solide, ce dernier s'étend à toutes les molécules avec quelques défauts répartis dans le réseau. Dans un liquide, l'ordre structurel s'étend à des sous-ensembles moléculaires seulement, dont la taille varie continuellement. Ainsi, le nombre de coordinations d'une molécule dans un liquide varie perpétuellement (entre 4 et 5 dans le cas de l'eau), alors qu'il est fixe dans un solide.

Les liaisons hydrogène jouent un grand rôle dans la structure de l'eau aussi bien solide que liquide. Ces liaisons font intervenir plusieurs types d'interactions. Premièrement, une interaction électrostatique, qui comporte d'une part une interaction attractive coulombienne classique et d'autre part une interaction de polarisation; deuxièmement, caractéristique de la liaison hydrogène, une interaction causée par une délocalisation partielle intermoléculaire des électrons, puis aussi une interaction répulsive due au principe d'exclusion de Pauli et finalement les forces de dispersions qui ont pour effet de stabiliser la liaison. La durée de vie moyenne d'une liaison hydrogène à 300 K et de l'ordre de la picoseconde.

Dans le cas de l'eau liquide, chaque molécule est entourée de quatre à cinq molécules, ce qui est très peu comparé à un modèle de sphères rigides où chaque sphère est entourée de douze voisines et ce qui est aussi faible en comparaison à des liquides simples comme l'argon où chaque atome est entouré d'au moins huit voisins.

Les modèles de l'eau liquide sont nombreux. On peut citer le modèle de Frank dit de mélange, où l'eau est considérée comme un mélange d'agrégats de molécules organisées sur la base de la structure de la glace et de molécules libres. Ce modèle est basé sur l'idée que les liaisons hydrogène sont très directionnelles, ce qui serait

plutôt démenti par les calculs de mécanique quantique. L'autre famille de modèles considère l'eau comme un mélange de deux ou plusieurs types de molécules d'eau, par exemple d'un mélange de molécules tétra- et penta-coordonnées.

3.2 ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA SOLVATATION

Nous avons vu que la valeur du travail pour transférer un ion du vide vers une phase est par définition le potentiel électrochimique, et nous allons voir comment cette valeur est reliée aux données thermodynamiques de formation et de solvation. Les valeurs numériques données dans ce paragraphe proviennent de différentes sources (ce qui explique parfois l'écart entre les différentes valeurs) et ne sont données qu'à titre indicatif dans le but d'illustrer les ordres de grandeur mis en jeu.

3.2.1 Enthalpies standard de formation des ions

Les données thermochimiques de formation comme l'*enthalpie standard de formation* sont exprimées à partir d'états de référence gaz, liquide ou solide (état le plus stable de l'élément considéré à une température donnée, usuellement à 298 K).

Par exemple, l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide correspond à la réaction



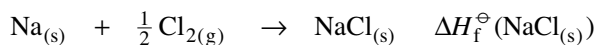
Note importante

Les tables de données thermodynamiques donnent les enthalpies de formation, les énergies de Gibbs de formation, mais donnent les entropies molaires standard absolues dont l'origine de l'échelle est un cristal parfait à 0 K sauf pour les ions en solution pour lesquels l'origine de l'échelle est l'entropie standard molaire du proton en solution prise égale à zéro à toute température.

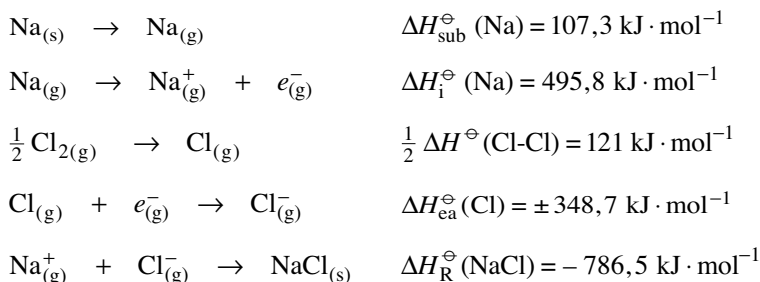
Cycle Born-Haber de NaCl_(s)

L'enthalpie standard de formation d'un solide peut être obtenue de plusieurs façons. Prenons l'exemple classique du chlorure de sodium NaCl.

La réaction générale peut être écrite



En fait, cette équation peut être considérée comme la somme de cinq réactions élémentaires: la sublimation du sodium solide, l'ionisation du sodium atomique, l'atomisation du chlore moléculaire dont l'énergie est égale à la moitié de l'énergie de liaison de la molécule de chlore, l'électroaffinité du chlore atomique et finalement la formation de NaCl_(s) à partir des ions en phase gazeuse:



La variation d'enthalpie standard de la cinquième réaction est l'**enthalpie standard de réticulation** qui correspond à la formation d'un solide cristallin à partir d'ions en phase gazeuse à $T = 0 \text{ K}$.



Par définition, toutes les enthalpies standard de réticulation sont négatives.

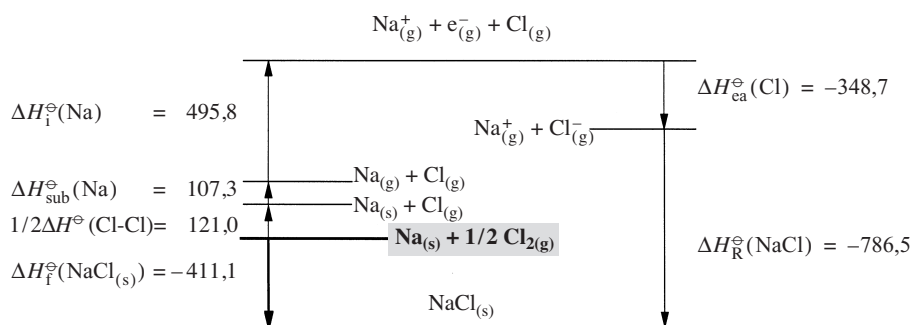


Fig. 3.4 Cycle de Born-Haber pour NaCl solide (valeurs numériques à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ainsi, on obtient l'énergie de formation du $\text{NaCl}_{(s)}$ donnée par

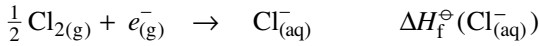
$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{NaCl}_{(s)}) &= \Delta H_{\text{sub}}^{\ominus}(\text{Na}) + \Delta H_{\text{i}}^{\ominus}(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H^{\ominus}(\text{Cl-Cl}) \\
 &\quad + \Delta H_{\text{ea}}^{\ominus}(\text{Cl}) + \Delta H_{\text{R}}^{\ominus}(\text{NaCl}) \\
 &= -411,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Note importante

Attention en anglais, *lattice energy* ou énergie de réseau est positive et égale à l'opposé de l'énergie de réticulation.

Cycle Born-Haber de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$

Les cycles de Born-Haber peuvent être également utilisés pour déterminer les enthalpies standard de formation des espèces en solution, c'est-à-dire dans le cas des acides et sels, les enthalpies standard de formation des ions.



où l'état standard en solution est en général soit $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ou $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Parce qu'il est impossible, pour respecter la neutralité des phases, de mesurer directement les enthalpies de formation des ions isolés en solution, il est nécessaire de faire un choix arbitraire d'échelle et une convention généralement admise considère l'enthalpie de Gibbs standard de formation du proton aqueux égale à zéro à toutes les températures



Ceci implique que l'enthalpie standard de formation est aussi nulle

$$\Delta H_f^\ominus(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.4)$$

et que l'entropie molaire standard absolue est aussi nulle. Attention, cette dernière hypothèse est souvent source de confusion.

$$S^\ominus(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.5)$$

Ainsi, avec de telles hypothèses, l'enthalpie standard de formation de l'ion chlorure en solution est égale à l'enthalpie standard de formation de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ et peut être déterminée en mesurant expérimentalement l'enthalpie standard d'hydratation de $\text{HCl}_{(\text{g})}$, l'énergie standard de formation de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ étant déterminée à partir des énergies de liaison de H_2 , Cl_2 et HCl .

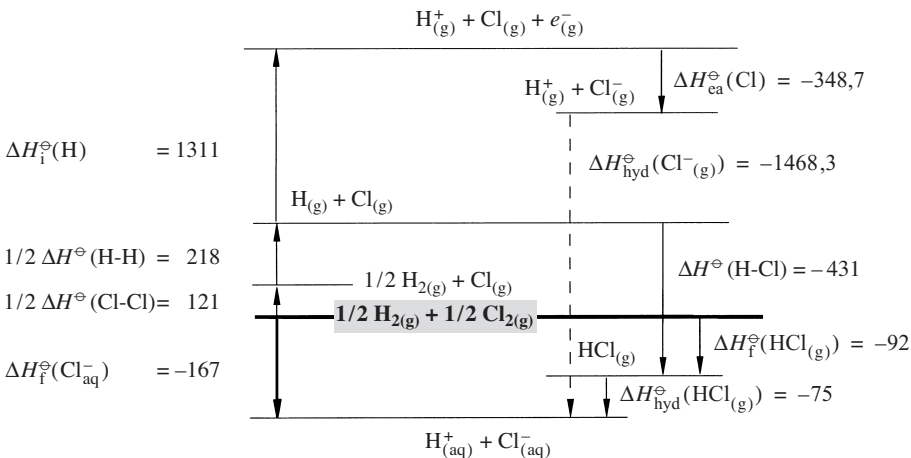


Fig. 3.5 Cycle de Born-Haber pour HCl aqueux (valeurs numériques à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La flèche en pointillés se rapporte à l'enthalpie standard d'hydratation de l'ion.

En effet, il est possible de mesurer les enthalpies d'hydratation de sels (e.g. $\text{NaCl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) et d'acides (e.g. $\text{HCl}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$). D'un point de vue expérimental, la mesure consiste à placer une quantité précise de sel dans une ampoule de verre, à immerger celle-ci dans le solvant et à mesurer par calorimétrie la chaleur générée par la dissolution du sel après cassure de l'ampoule. Le tableau 3.1 présente quelques valeurs expérimentales ainsi obtenues. Notons au passage que ces valeurs d'enthalpies d'hydratation peuvent être soit positives (réactions endothermiques) soit négatives (réactions exothermiques).

Tableau 3.1 Enthalpies standard d'hydratation des sels à 298 K en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. (NBS Tables of chemical thermodynamic properties, *J. Phys. & Chem. Reference Data*, 11 (1982).)

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	CO_3^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}
Li^+	4,9	-37	-48,8	-63,3	-23,6	-18,2	-2,7	-29,8
Na^+	1,9	3,89	-0,6	-7,5	-44,5	-26,7	20,4	-2,4
K^+	-17,74	17,22	19,9	20,3	-57,1	-30,9	34,9	23,8
NH_4^+	-1,2	14,8	16	13,7			25,69	6,6
Mg^{2+}	-17,7	-160	-185,6	-213,2	2,3	-25,3	-90,9	-91,2
Ca^{2+}	11,5	-81,3	-103,1	-119,7	-16,7	-13,1	-19,2	-18,0

Cycle de Born-Haber de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$

Connaissant l'enthalpie standard de formation de l'ion $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, un cycle de Born-Haber pour le NaCl aqueux permet de déterminer l'enthalpie standard de formation de $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$ à partir de l'enthalpie standard d'hydratation du sel NaCl.

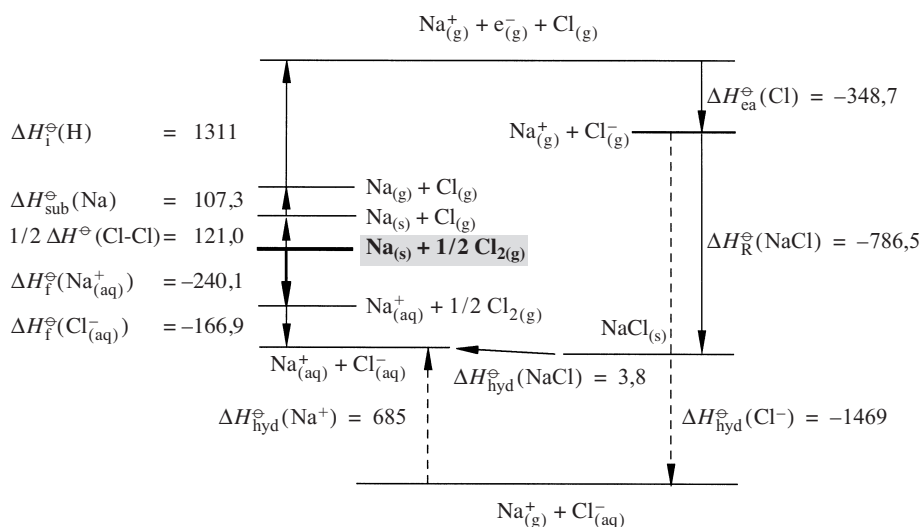
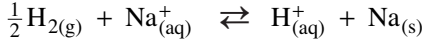


Fig. 3.6 Cycle de Born-Haber pour NaCl aqueux (valeurs numériques en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Chaque flèche en pointillés se rapporte à l'enthalpie standard d'hydratation de l'ion.

Mesure électrochimique des enthalpies standard de formation

L'énergie de Gibbs de formation d'un ion en phase aqueuse est pour certaines espèces une quantité mesurable de façon électrochimique. En effet, toujours dans le cas du sodium, considérons la réaction



L'énergie de Gibbs standard de cette réaction est égale à l'opposé de l'énergie de Gibbs standard de formation de l'ion sodium en solution aqueuse. Ainsi, en utilisant l'équation (2.15), il s'avère que

$$\Delta G_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = F \left[E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} \quad (3.6)$$

Il est important de noter que le choix d'échelle arbitraire d'enthalpies standard de formation des ions en solution définie par l'équation (3.3) est totalement compatible avec le choix arbitraire d'échelle des potentiels rédox standard défini par

$$\left[E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = 0 \text{ V} \quad (3.7)$$

L'entropie standard de formation est alors donnée par le coefficient de température du potentiel rédox standard

$$\Delta S_f^\ominus = - \left(\frac{\partial \Delta G_f^\ominus}{\partial T} \right)_{p=p^\ominus} = - \frac{d\Delta G_f^\ominus}{dT} = -nF \frac{d \left[E^\ominus \right]_{\text{SHE}}}{dT} \quad (3.8)$$

Nous en déduisons que l'enthalpie standard de formation de l'ion sodium en solution aqueuse est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) &= \Delta G_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) + T \Delta S_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) \\ &= F \left(\left[E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} - T \frac{d \left[E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus \right]_{\text{SHE}}}{dT} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

□ EXEMPLE

Calculons l'enthalpie standard de formation du sodium aqueux sachant qu'à 25 °C

$$\left[E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = -2,714 \text{ V} \quad \text{et que} \quad \frac{d \left[E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\ominus \right]_{\text{SHE}}}{dT} = -0,000772 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

En remplaçant dans l'équation (3.6) on trouve que l'énergie de Gibbs standard de formation est

$$\Delta G_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = -261,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et en remplaçant dans l'équation (3.9), on en déduit que l'enthalpie standard de formation est

$$\Delta H_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = -239,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Notons qu'il est également possible de calculer l'entropie de formation à partir des entropies molaires standard qui sont

$$S^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = 60,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\ominus (\text{Na}_{(\text{s})}) = 51,45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\ominus (\text{H}_{2(\text{g})}) = 130,684 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

pour obtenir

$$\Delta S_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = -\left[51,45 - 60,25 - \frac{1}{2} \cdot 130,684\right] = 74,14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

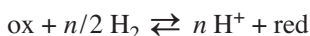
comparée à la valeur obtenue à partir de la variation en température du potentiel rédox standard

$$\Delta S_f^\ominus (\text{Na}_{(\text{aq})}^+) = 96485 \cdot 0,000772 = 74,48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

□

Calcul de potentiel rédox standard à partir de données thermodynamiques

Pour calculer un potentiel rédox standard de réduction, nous pouvons calculer l'énergie de Gibbs standard de la réaction



et obtenir le potentiel rédox standard à partir de l'équation (2.15). En effet, on a

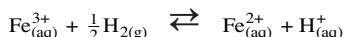
$$\left[E_{\text{ox/red}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} = \left[\Delta G_f^\ominus (\text{ox}_{(\text{aq})}) - \Delta G_f^\ominus (\text{red}_{(\text{aq})}) \right] / nF \quad (3.10)$$

□ EXEMPLE

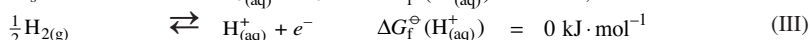
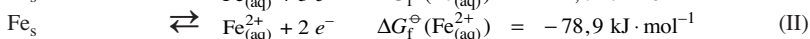
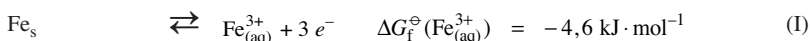
Prenons par exemple, la réduction des ions ferriques en ions ferreux



et calculons l'énergie de Gibbs standard ΔG^\ominus de l'équilibre



Nous pouvons décomposer cet équilibre en équilibres élémentaires faisant apparaître des réactions de formation

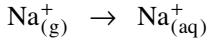


tel que l'application numérique de l'équation (2.15) nous donne

$$\begin{aligned} \left[E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} &= -\Delta G^{\ominus} / F = \left[\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + \Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{H}_{(\text{aq})}^{+}) - \Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}) \right] / F \\ &= -[-78900 + 4600] / 96485 = 0,77\text{V} \quad \square \end{aligned}$$

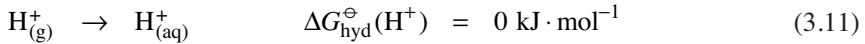
3.2.2 Enthalpies standard de solvation ionique

L'*enthalpie standard de solvation*, par exemple de l'ion sodium, correspond à la réaction



L'enthalpie standard de solvation correspond au transfert de l'ion du gaz à l'état standard ($p^{\ominus} = 1$ bar) à la solution à l'état standard généralement considéré dans l'échelle des molalités ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) ou des molarités ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Lorsque l'eau est le solvant, l'enthalpie de solvation s'appelle *enthalpie d'hydratation*.

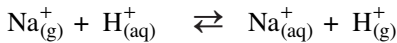
Comme pour les énergies de Gibbs standard de formation, les énergies de Gibbs standard de solvation sont en général données dans une échelle où l'*énergie de Gibbs standard d'hydratation du proton est prise égale à zéro à toutes températures*



Par conséquent, l'enthalpie standard d'hydratation du proton est aussi nulle.

$$\Delta H_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{H}^{+}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.12)$$

Ceci est équivalent à dire que l'énergie Gibbs d'hydratation correspond au transfert d'un ion de charge $z+$ de la phase gazeuse vers la phase aqueuse, et de la sortie de z protons de la phase aqueuse vers la phase gazeuse. Par exemple pour l'ion sodium, l'enthalpie d'hydratation correspond donc à la réaction



On a ainsi

$$\Delta H_{\text{hyd}}^{\ominus}(\text{Na}^{+}) = \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Na}_{(\text{aq})}^{+}) + \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{H}_{(\text{g})}^{+}) - \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Na}_{(\text{g})}^{+}) \quad (3.13)$$

On retrouve cette équation en considérant le cycle illustré sur la figure 3.7. Sachant que l'enthalpie standard de formation du proton gazeux est $1536,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et que les enthalpies standard de formation du sodium gazeux et aqueux sont respectivement $609,8$ et $-239,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, on en déduit que l'enthalpie standard d'hydratation du sodium est $687 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans l'échelle du proton.

L'enthalpie standard d'hydratation ionique peut être aussi calculée à partir de cycles thermodynamiques tels celui illustré en figure 3.6 pour NaCl aqueux.

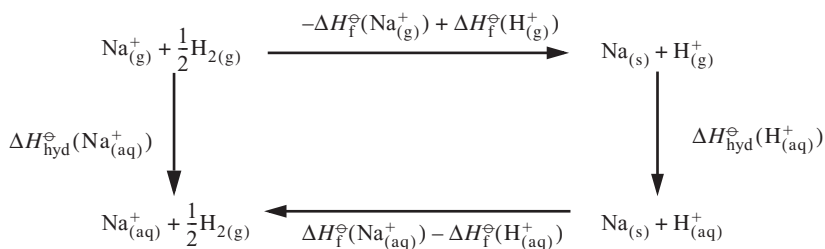


Fig. 3.7 Cycle thermodynamique pour l'hydratation du sodium.

Dans le cas des anions, l'énergie Gibbs d'hydratation correspond au transfert d'un anion de charge z^- et de z protons de la phase gazeuse vers la phase aqueuse. Par exemple pour l'ion chlorure, l'enthalpie d'hydratation correspond donc à la réaction



Pour avoir accès à une échelle absolue, il faut concevoir la réaction ayant comme origine le proton au repos dans la phase gazeuse et le proton hydraté comme état final. D'un point de vue expérimental, on peut par exemple estimer l'énergie de Gibbs standard d'hydratation à partir de mesures électrochimiques faisant intervenir des électrodes à hydrogène (voir paragraphe 2.1.3)

$$\left[\Delta G_{\text{hyd}}^\ominus(\text{H}^+) \right]_{\text{abs}} = -1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.14)$$

Alternativement, on peut faire l'hypothèse que l'enthalpie d'hydratation d'un proton représente à peu près l'énergie d'attachement d'un proton à un agrégat de molécules d'eau en phase gazeuse. Par ces approximations, on obtient une valeur de l'enthalpie standard d'hydratation

$$\left[\Delta H_{\text{hyd}}^\ominus(\text{H}^+) \right]_{\text{abs}} = -1130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.15)$$

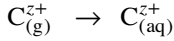
D'autres procédés expérimentaux couplés à d'autres approximations ont été proposés pour évaluer cette quantité, et les valeurs obtenues varient de 20 à 30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ autour de ces valeurs qui sont souvent prises comme référence.

Il est clair que si dans le cycle de la figure 3.7, on considère l'énergie Gibbs d'hydratation absolue définie par l'équation (3.15), on obtient alors l'enthalpie standard d'hydratation du sodium dans l'échelle absolue

$$\left[\Delta H_{\text{hyd}}^\ominus(\text{Na}^+) \right]_{\text{abs}} = 687 - 1130 = -443 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3.16)$$

(voir le tableau 3.3 pour comparaison avec d'autres valeurs de source différente, montrant l'incertitude sur toutes ces données thermodynamiques d'hydratation).

Il est intéressant d'exprimer l'énergie de Gibbs d'hydratation en fonction des potentiels chimiques telles que présentés au chapitre 1. Pour un cation C^{z+} , l'énergie de Gibbs d'hydratation absolue correspond à la réaction de transfert de l'ion vers une phase non chargée

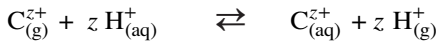


et peut s'écrire

$$\left[\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(C^{z+}) \right]_{\text{abs}} = \left(\alpha_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}} - \left(\mu_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{g}} \quad (3.17)$$

où $\left(\alpha_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}}$ représente le potentiel chimique réel standard défini par l'équation (1.88) et où $\left(\mu_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{g}}$ représente le potentiel chimique standard de l'ion en phase gazeuse.

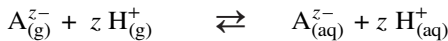
Comme décrit précédemment, l'énergie Gibbs d'hydratation dans l'échelle du proton correspond à la réaction



et est donnée par

$$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(C^{z+}) = \left(\alpha_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}} + z \left(\mu_{H^{+}}^{\ominus} \right)_{\text{g}} - \left(\mu_{C^{z+}}^{\ominus} \right)_{\text{g}} - z \left(\alpha_{H^{+}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}} \quad (3.18)$$

Dans le cas des anions, l'énergie Gibbs d'hydratation correspond à la réaction



et nous avons aussi

$$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}(A^{z-}) = \left(\alpha_{A^{z-}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}} + z \left(\alpha_{H^{+}}^{\ominus} \right)_{\text{aq}} - \left(\mu_{A^{z-}}^{\ominus} \right)_{\text{g}} - z \left(\mu_{H^{+}}^{\ominus} \right)_{\text{g}} \quad (3.19)$$

Le fait que les enthalpies et énergies de Gibbs de solvation des espèces ioniques ne soient pas directement mesurables représente un problème majeur. En effet, il n'est pas possible d'ajouter ou d'extraire un ion sans modifier l'électroneutralité de la phase liquide. Une autre approche souvent utilisée dans le cas des solvants organiques, où l'échelle du proton est difficile à mettre en œuvre expérimentalement au vu de la faible dissociation des acides dans ces solvants, consiste soit à considérer que l'enthalpie de solvation d'un ion est égale à celle d'une molécule

neutre apparentée (exemple ferrocène-ferricinium) soit à considérer que les énergies de Gibbs de solvation d'un cation et d'un anion apparentés sont égales (exemple tetraphénylarsonium tetraphénylborate). Dans ce dernier cas, on a :

$$\Delta G_{\text{solv,TPA}^+}^{\ominus} = \Delta G_{\text{solv,TPB}^{\pm}}^{\ominus} = \frac{1}{2} \Delta G_{\text{solv,TPA}^+\text{TPB}^{\pm}}^{\ominus} \quad (3.20)$$

Il est à noter que ces deux dernières méthodes nous donnent des échelles que l'on doit considérer comme relatives au même titre que l'est celle du proton.

3.2.3 Modèle de Born

En 1920, Born avait proposé un modèle de prédiction de l'énergie de Gibbs de solvation basé sur un cycle comme illustré par la figure 3.8 qui s'affranchissait des problèmes liés au potentiel de surface de la phase liquide. Par ce cycle, le travail de transfert w_t d'un ion i du vide vers une phase liquide peut être considéré comme la somme du travail de décharge w_d de l'ion dans le vide en une sphère neutre de la taille de l'ion, du travail de transfert w_n de cette sphère neutre du vide vers la phase, et du travail de charge w_c de cette sphère dans la phase considérée de la charge $q = 0$ à la charge de l'ion $q = ze$ où z est le nombre de charge de l'ion ($z_c > 0$, $z_a < 0$) et e la charge du proton. Ainsi, le travail de transfert s'écrit

$$w_t = w_d + w_n + w_c \quad (3.21)$$

Le travail de transfert w_n peut être pris a priori comme l'énergie de Gibbs de solvation d'un gaz rare de même taille. Les énergies de solvation des gaz rares sont toujours positives car elles correspondent surtout à un travail de formation de cavité

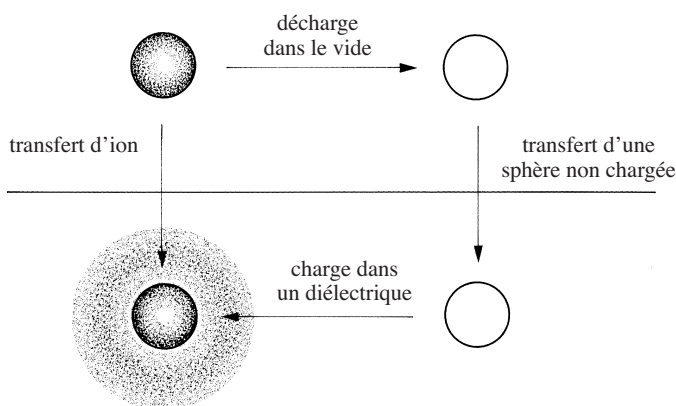


Fig. 3.8 Modèle de solvation de Born.

dans le solvant. Néanmoins, on peut remarquer (tab. 3.2) que l'énergie de Gibbs de solvation des gaz rares décroît lorsque leur taille augmente. Ceci est dû au fait que la polarisabilité des atomes augmente avec leur taille, ce qui entraîne une plus grande énergie d'interactions atome-solvant qui se traduit par une contribution négative à l'énergie de solvation.

Une autre approche pour évaluer w_n consiste à considérer que le travail de formation d'une cavité équivaut au travail de formation d'une surface sphérique de rayon correspondant à celui de l'ion. A partir de la définition de la tension superficielle γ donnée à la section 5.1, ce travail comporte un terme relatif à la création d'une nouvelle surface $4\pi r^2\gamma$ et un terme relatif au volume et à la pression $4/3\pi r^3p$.

Tableau 3.2 Valeurs des énergies standard d'hydratation et de solvation dans le benzène pour les gaz rares. (M.H. Abraham & J. Liszi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74** (1978) 1604.)

Gaz	Rayon/pm	$\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{sol}}^{\ominus} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Benzène [$\epsilon_r = 2,3$]
He	129	29,5	23,5
Ne	140	29,0	22,5
Ar	171	26,2	17,4
Kr	180	24,9	14,6
Xe	203	23,4	11,1

Le travail de charge d'une sphère neutre de rayon r dans le vide est défini comme

$$w = \int_0^{ze} V(q) \, dq \tag{3.22}$$

où $V(q)$ est le potentiel électrostatique généré par la charge sur la sphère, qui est lui-même une fonction de la charge q et du rayon r_{ion}

$$V(q) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \tag{3.23}$$

Ainsi, le potentiel de décharge de l'ion dans le vide w_d est égal à

$$w_d = -\int_0^{ze} \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \, dq = -\left[\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \right]_0^{ze} = -\frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \tag{3.24}$$

De façon similaire, le travail de charge de la sphère dans un milieu diélectrique de permittivité relative ϵ_r est égal à

$$w_c = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{ion}}} \quad (3.25)$$

En conclusion, on peut écrire que

$$w_t - w_n = w_d + w_c = -\frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (3.26)$$

Cette différence $w_t - w_n$ représente l'énergie de Gibbs d'interaction ion-solvant, dans la mesure où il représente la différence entre l'énergie de Gibbs de solvation d'un ion et d'un atome ou d'une molécule neutre de même taille

$$\Delta G_{\text{IS}} = -\frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_{\text{ion}}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (3.27)$$

Etant donné que la permittivité relative des solvants varie de 2 à 100, on voit que cette énergie de Gibbs de solvation est toujours négative et que par conséquent le solvant stabilise l'ion, comme l'indique le graphe de la figure 3.9 dans le cas des solutions aqueuses.

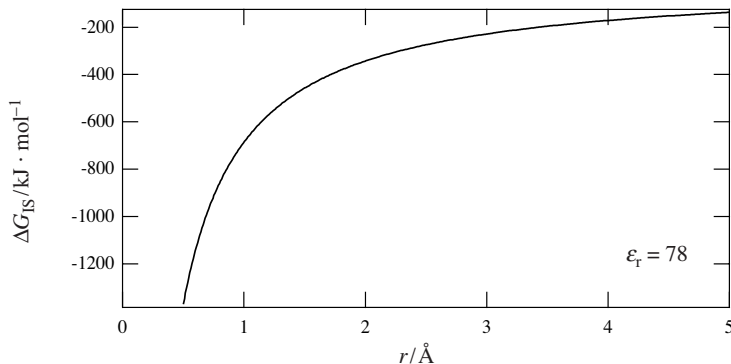


Fig. 3.9 Variation de l'énergie d'interaction ion-solvant en fonction du rayon ionique pour un ion univalent.

Ces valeurs de l'énergie d'interaction ion-solvant peuvent être comparées aux énergies de liaison covalente telles que les énergies de liaison carbone-carbone qui sont égales à 348, 612 et 962 kJ·mol⁻¹ pour des liaisons simples, doubles et triples respectivement. On voit sur le graphe de la figure 3.10 que si le rayon de l'ion est égale à 200 pm, l'énergie Gibbs d'interaction ion-solvant est égale à environ 300 kJ·mol⁻¹ pour une large gamme de solvants, soit presque autant que l'énergie d'une liaison covalente simple.

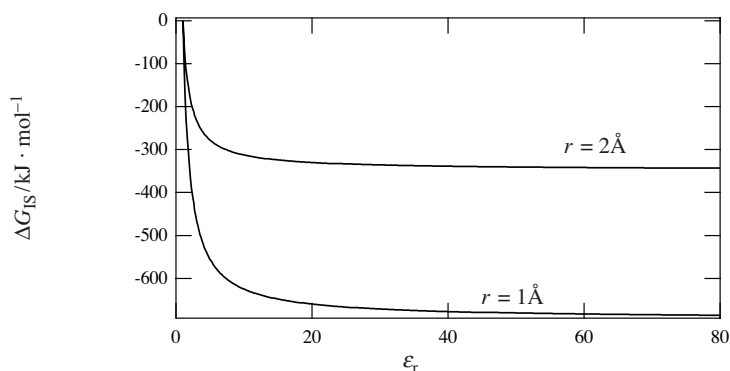


Fig. 3.10 Variation de l'énergie d'interaction ion-solvant en fonction de la constante diélectrique du milieu pour un ion univalent.

Point faible important, ce modèle néglige la saturation diélectrique et suppose que la permittivité relative autour de l'ion est égale à celle au sein de la solution. En effet, près d'un ion, il y a d'abord une couche de solvation de dipôles orientés ($\epsilon_r \approx 5$), puis une couche de structure plus désordonnée qui assure la jonction entre l'ordre imposé dans la couche de solvation et l'ordre régnant au sein du solvant (fig. 3.12).

Les tests du modèle de Born le corroborent généralement assez bien. L'énergie de Gibbs de solvation ionique est proportionnelle à l'inverse de la permittivité relative et, pour un solvant donné, l'énergie de Gibbs de solvation est inversement proportionnelle à un rayon corrigé. Dans le cas de l'eau, la correction est de 0,70 Å pour les cations et de 0,30 Å pour les anions comme illustré sur la figure 3.11. Cela veut dire que le modèle de Born génère des valeurs d'interaction ion-solvant plus grandes que celles observées expérimentalement.

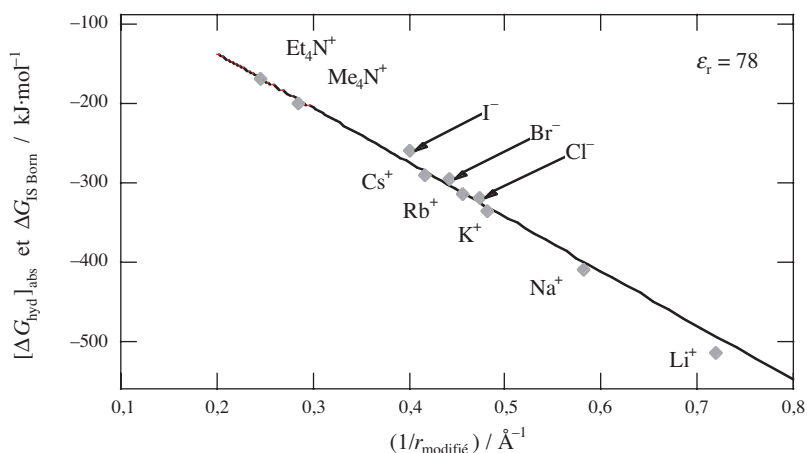


Fig. 3.11 Comparaison de l'énergie d'interaction ion-solvant calculée avec l'équation (3.27) et de l'énergie de Gibbs de solvation absolue (tableau 3.3) en fonction des rayons ioniques modifiés.

Les valeurs numériques dans le tableau 3.3 sont données uniquement à titre d'exemple. Les valeurs publiées dans la littérature peuvent varier sensiblement. La source principale de différence provient de la valeur utilisée pour le proton.

Tableau 3.3 Energies de Gibbs, enthalpies et entropies standard absolues d'hydratation des ions calculées à partir de la table B.3 (annexe), Rayon et volume partiel molaire standard (Y. Marcus in Liquid/liquid interfaces: Theory and methods, pp. 39-61, Volkov & Deamer Editeurs, CRC Press, 1996, Boca Raton (USA)). Les états standard sont 1 bar pour la phase gazeuse et 1 mol·l⁻¹ pour la phase aqueuse à 298,5 K.

Cations	rayon/pm	$\left[\Delta G_{\text{hyd}}^{\ominus}\right]_{\text{abs}}$ /kJ · mol ⁻¹	$\left[\Delta H_{\text{hyd}}^{\ominus}\right]_{\text{abs}}$ /kJ · mol ⁻¹	$\left[\Delta S_{\text{hyd}}^{\ominus}\right]_{\text{abs}}$ / J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$\bar{V}_{\text{m}}^{\ominus}$ / cm ³ · mol ⁻¹
H ⁺		-1090	-1130	-131	-5,5
Li ⁺	69	-515	-560	-142	-6,4
Na ⁺	102	-410	-445	-111	-6,7
K ⁺	138	-335	-360	-74	3,5
Rb ⁺	149	-315	-335	-65	8,6
Cs ⁺	170	-290	-310	-59	15,8
NH ₄ ⁺	148	-325	-355	-131	12,4
Me ₄ N ⁺	280	-200	-245	-163	84,1
Et ₄ N ⁺	337	-170	-235	-241	143,6
Mg ²⁺	72	-1900	-2000	-331	-32,2
Ca ²⁺	100	-1580	-1655	-252	-28,9
Fe ²⁺	78	-1930	-2030	-326	-30,2
Ni ²⁺	69	-2065	-2175	-351	-35
Fe ³⁺	65	-4385	-4545	-520	-53
Anions					
F ⁻	133	-445	-485	-137	4,3
Cl ⁻	181	-320	-340	-75	23,3
Br ⁻	196	-295	-310	-59	30,2
I ⁻	220	-260	-270	-36	41,7
OH ⁻	133	-410	-495	-160	-0,2
NO ₃ ⁻	179	-280	-295	-75	34,5
ClO ₄ ⁻	250	-185	-220	-56	49,6

3.2.4 Enthalpie et entropie de l'interaction ion-solvant

L'entropie de solvation peut être obtenue à partir de l'énergie de Gibbs ΔG_{IS} de l'interaction ion-solvant par

$$\Delta S_{\text{IS}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{IS}}}{\partial T} \right)_{p, \mu_i} \quad (3.28)$$

En reportant l'équation de Born (3.27) dans l'équation (3.28), on a

$$\Delta S_{IS} = \frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \frac{1}{\epsilon_r^2} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right) \quad (3.29)$$

d'où nous pouvons déduire l'enthalpie de l'interaction ion-solvant

$$\Delta H_{IS} = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_r} - \frac{T}{\epsilon_r^2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right] \quad (3.30)$$

Dans le cas de l'eau $\partial \epsilon_r / \partial T = -0,3595$, et le troisième terme de l'équation (3.30) est égal à environ $-0,0176$ à 298 K.

□ EXERCICE

Les nanoparticules métalliques dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres sont des espèces rédox intéressantes car elles peuvent donner ou accepter successivement plusieurs électrons. Calculer à l'aide du modèle de Born présenté ci-dessus, le potentiel rédox absolu d'une nanoparticule métallique chargée pour le couple $z/z - 1$.

Pour la réponse, consulter Bin Su et Hubert H. Girault, J. Phys. Chem., 109 (2005) 11427. □

3.2.5 Energie de Gibbs électrostatique

Une autre façon de calculer le travail de charge de l'ion est de considérer l'énergie de Gibbs électrostatique

$$w_c = \frac{1}{2} \iiint_V \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \, dv \quad (3.31)$$

Cette énergie correspond à l'énergie emmagasinée dans le diélectrique lorsque l'on charge l'ion. En effet, si l'on considère un dipôle comme deux charges de signe opposé rattachées par un ressort, le champ électrique généré par l'ion augmente la distance entre les deux charges et par voie de conséquence le champ électrique dipolaire. On peut ainsi dire que la présence d'un ion dans un diélectrique augmente son énergie interne. Cette énergie correspond au travail de charge de l'ion dans un diélectrique. L'équation ci-dessus est tout à fait similaire à celle utilisée dans le modèle de Born pour calculer le travail de charge dans le diélectrique, la seule différence est la variable d'intégration (la charge dans le premier, le volume dans le second).

Cette deuxième approche est plus avantageuse lorsque l'on veut calculer l'énergie de Gibbs de solvation d'un ion à proximité d'une paroi. En effet, lorsque l'ion s'approche de cette paroi, il va interagir avec son image (voir exercice ci-dessous). Cependant, ce type de problème dépasse le cadre de cet exposé. Considérons ici le cas simple d'un ion placé dans un grand volume de diélectrique, et développons l'équation (3.31)

$$\begin{aligned} w_c &= \frac{1}{2} \iiint_V \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \, dv = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iiint_V E^2 \, dv \\ &= -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iiint_V \mathbf{E} \cdot \mathbf{grad} \phi \, dv \end{aligned} \quad (3.32)$$

En utilisant l'identité

$$\operatorname{div}(\phi \mathbf{E}) = \mathbf{grad} \phi \cdot \mathbf{E} + \phi \operatorname{div} \mathbf{E} \quad (3.33)$$

on obtient

$$w_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iiint_V \phi \operatorname{div} \mathbf{E} \, dv - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iiint_V \operatorname{div}(\phi \mathbf{E}) \, dv \quad (3.34)$$

En appliquant l'équation de Poisson dans le volume externe à l'ion

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 0 \quad (3.35)$$

on obtient en appliquant le théorème de Green-Ostrogradski

$$\begin{aligned} w_c &= -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iiint_V \operatorname{div}(\phi \mathbf{E}) \, dv = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iint_S \phi \mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}} \, ds \\ &= \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \iint_S \phi \mathbf{grad} \phi \cdot \hat{\mathbf{n}} \, ds \end{aligned} \quad (3.36)$$

où la surface d'intégration est la surface de l'ion.

Dans le milieu diélectrique homogène où réside l'ion de charge ze , le potentiel généré par l'ion est

$$\phi = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (3.37)$$

et l'intégrale de l'équation (3.36) s'écrit alors

$$I = \left(\frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \iint_S \frac{1}{r} \mathbf{grad} \frac{1}{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} \, ds \quad (3.38)$$

La surface d'intégration est celle d'où sortent les lignes de champ, c'est-à-dire la surface de l'ion considéré comme sphérique. Ainsi sachant que

$$\mathbf{grad} r = \hat{\mathbf{r}} \quad (3.39)$$

et donc que

$$\mathbf{grad} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2} \quad (3.40)$$

nous pouvons calculer l'intégrale en coordonnées sphériques

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{r^3} r \sin \theta \, d\theta \, r d\phi = \frac{4\pi}{r} \quad (3.41)$$

En conclusion, l'énergie de Gibbs électrostatique volumique due à la présence d'un ion s'écrit :

$$w_c = \frac{(ze)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{\text{ion}}} \quad (3.42)$$

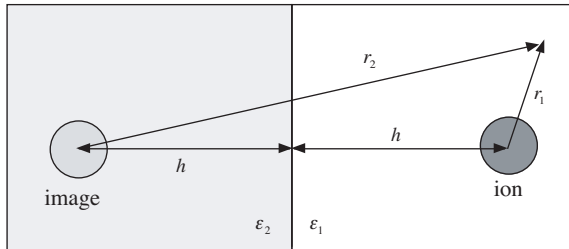
On retrouve ainsi l'équation (3.25).

□ EXERCICE

Démontrer que l'énergie de charge d'un ion dans un milieu de permittivité relative ϵ_1 et situé près d'un milieu de permittivité relative ϵ_2 est donnée

$$w_c = \frac{(ze)^2}{32\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_1} \left[4 + 2 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \left(\frac{r_1}{h} \right) - \frac{1}{12} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \left(\frac{r_1}{h} \right)^4 \right]$$

Sachant que les deux milieux sont séparés par un plan comme illustré ci-dessous.



Info: Le potentiel généré par l'ion près de la paroi est donné par

$$\phi_1 = \frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_1} + \frac{ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1 r_2} \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)$$

où le deuxième terme correspond à la contribution du potentiel généré par l'image de l'ion ($h > r_1$). □

3.3 ASPECTS STRUCTURELS DE LA SOLVATATION IONIQUE

La présence d'un ion dans un solvant polaire entraîne une orientation des dipôles au voisinage de l'ion. Cette zone où l'ion induit un ordre en réduisant les rotations des molécules s'appelle de façon générale **couche de solvation**, et dans le cas de l'eau **couche d'hydratation** comme schématisé par la figure 3.12.

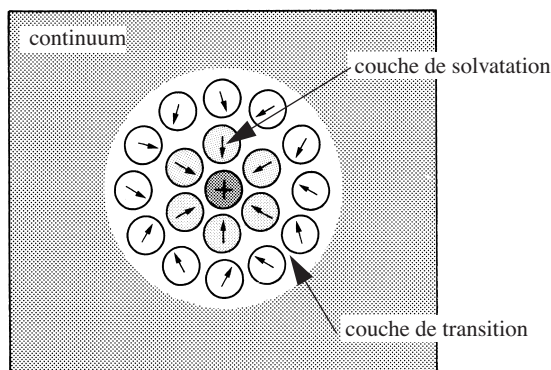


Fig. 3.12 Modèle à deux couches de solvation dans un continuum.

Cet ordre induit diffère de l'ordre structural du solvant et, entre ces deux ordres, il existe une région désordonnée. Si le nombre de molécules d'eau est plus grand dans la couche d'hydratation que dans la couche désordonnée, l'ion est dit *structure-maker* (Li^+ , F^- , Mg^{2+}) alors que dans le cas inverse, l'ion est dit *structure-breaker* (Cs^+ , Rb^+ , ClO_4^-). Un ion *structure maker* se distingue par une entropie d'hydratation fortement négative et un volume partiel molaire standard négatif (tab. 3.3).

3.3.1 Temps de solvation

Par divers types de mesures dont la relaxation de résonance magnétique, il est possible de mesurer les temps de résidence des molécules de solvants dans la première couche de solvation.

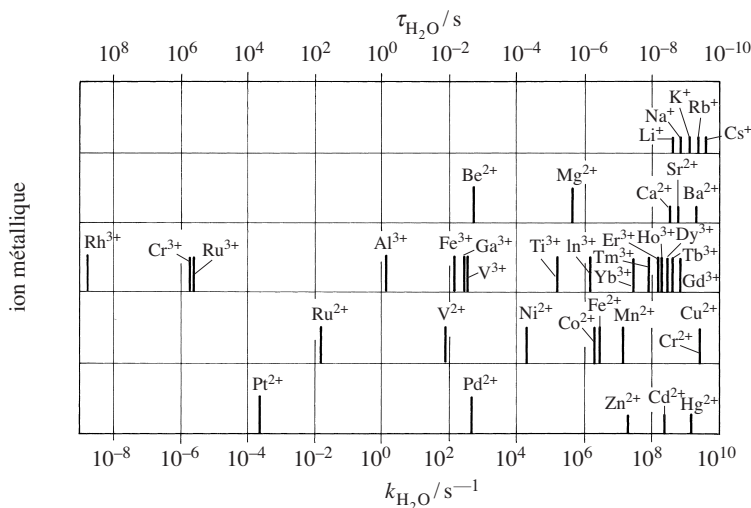


Fig. 3.13 Constante de vitesse d'échange d'une molécule d'eau autour d'un ion métallique (adapté de S.F. Lincoln et A.E. Merbach, *Adv. Inorg. Chem.*, vol. 42, Academic Press).

Le temps de résidence d'une molécule d'eau autour d'un ion varie énormément en fonction de sa nature (fig. 3.13). Les temps les plus courts de l'ordre de la pico-seconde sont autour des anions Cl^- , I^- , Br^- ou des ions tels Me_4N^+ ; pour les ions alcalins le temps de résidence est de l'ordre de la nanoseconde, tandis que pour les ions doublement chargés les temps varient de 10 ns pour Ca^{2+} , 100 ns pour Fe^{2+} , 10 μs pour Ni^{2+} et Mg^{2+} , jusqu'à plusieurs jours pour Cr^{3+} .

3.3.2 Nombre de solvation

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour estimer le nombre de molécules de solvants formant la première couche de solvation. Entre autres, on peut citer les spectroscopies (UV-VIS, Raman, Spectrométrie de masse et RMN), les méthodes basées sur le transport en solution ou les mesures de radiotraceurs. Les valeurs obtenues sont très dépendantes des méthodes utilisées et varient pour la plupart entre 4 et 9, la valeur 6 étant la plus fréquente.

L'énergie d'interaction d'un ion avec les molécules de solvant qui l'entourent est un paramètre essentiel pour estimer l'enthalpie d'hydratation. Il est intéressant à cet égard de comparer les enthalpies d'interaction d'un ion en phase gazeuse avec des clusters de molécules de solvant.

Tableau 3.4 Enthalpies d'interaction ion-molécules d'eau en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, Interéditions, 1995, Paris).

Ion	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	Liquide
Li^+	-142	-250	-338	-405	-463	-513	-515
Na^+	-100	-181	-248	-305	-357	-401	-405
F^-	-97	-166	-223	-280	-335		-505
Cl^-	-55	-108	-157	-203			-370

A partir des valeurs du tableau 3.4, on remarque que pour les cations, l'énergie d'hydratation correspond surtout à l'énergie d'interaction avec les molécules d'hydratation rapprochées, tandis que pour les anions, cette énergie d'interaction ne représente qu'environ la moitié de l'énergie d'hydratation.

Pour mieux comprendre ces résultats, il est nécessaire d'étudier plus en détail les interactions ion-dipôles.

3.3.3 Potentiel d'un dipôle

Considérons un dipôle composé d'une charge $-e$ et $+e$ séparé d'une distance $2l$, le vecteur polarisation \mathbf{p} pointant de $-e$ vers $+e$ comme illustré sur la figure 3.14.

En un point M de l'espace, les distances aux charges $-e$ et $+e$ sont respectivement r_- et r_+ .

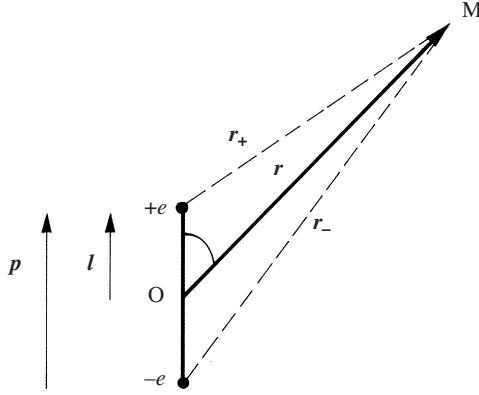


Fig. 3.14 Potentiel d'un dipôle en un point M de l'espace.

Dans le vide, le potentiel créé par ce dipôle est donc

$$V(M) = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 r_+} - \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 r_-} \quad (3.43)$$

Pour calculer le potentiel créé par un dipôle idéal ($l \rightarrow 0$ quand p reste constant), on écrit le potentiel $V(M)$ sous la forme

$$V(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \left[\frac{e}{\|r-l\|} - \frac{e}{\|r+l\|} \right] \quad (3.44)$$

car

$$r_+ = r - l \quad \text{et} \quad r_- = r + l \quad (3.45)$$

Etant donné que l est petit devant r , on peut faire un développement limité au 2^e ordre

$$\frac{1}{\|r-l\|} = \frac{1}{\sqrt{(r-l)^2}} = \frac{1}{\sqrt{r^2 - 2r \cdot l + l^2}} = \frac{1}{r} \left[1 + \frac{r \cdot l}{r^2} - \frac{l^2}{2r^2} + \dots \right] \quad (3.46)$$

et

$$\frac{1}{\|r+l\|} = \frac{1}{r} \left[1 - \frac{r \cdot l}{r^2} - \frac{l^2}{2r^2} + \dots \right] \quad (3.47)$$

d'où

$$V(M) = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0} \frac{2r \cdot l}{r^3} = \frac{p \cdot r}{4\pi \varepsilon_0 r^3} \quad (3.48)$$

3.3.4 Travail d'interaction ion-dipôle

Si dans un milieu diélectrique homogène, on place un ion de charge ze au point M, le travail d'interaction entre l'ion et un dipôle sera

$$w_{\text{ion-dipôle}} = \int_0^{ze} V dq = \int_0^{ze} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^3} dq = \frac{(ze)p \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (3.49)$$

Cette équation montre que dans le cas d'un cation, l'énergie d'interaction ion-dipôle sera négative et maximale si le dipôle est aligné avec le vecteur du champ électrique généré par l'ion, et à l'opposé l'interaction sera positive et maximale si le dipôle est dirigé vers l'ion. Dans le cas de l'eau, l'interaction cation-eau est très forte pour les petits ions tels que le lithium.

□ EXEMPLE

Calculons le travail d'interaction entre un ion monovalent, par exemple le sodium, et une molécule d'eau considérée comme un dipôle de moment dipolaire de 1,85 Debye en phase gazeuse et de 2,6 Debye en phase liquide (1 Debye = $3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Calculons ce travail en phase liquide et en phase gazeuse. Prenons pour les rayons de l'ion et de l'eau, 100 et 150 pm respectivement.

Si on considère que la permittivité relative de l'eau égale à 78, alors on trouve:

$$\begin{aligned} w &= \frac{(ze)p \cos \theta N_A}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} (\text{C}) \cdot 2,6 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} (\text{C} \cdot \text{m}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})}{1,11 \cdot 10^{-10} (\text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}) \cdot 78 \cdot 250^2 \cdot 10^{-24} (\text{m}^2)} \\ &= 1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Si on considère que la permittivité relative dans la première d'hydratation est égale à 5, alors on trouve une valeur de $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour la phase gazeuse, en prenant la permittivité du vide, la valeur numérique issue de l'équation (3.49) est alors $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui se rapproche des valeurs expérimentales (tab. 3.4). □

3.3.5 Travail moyen d'interaction ion-dipôle

Dans un solvant polaire, l'agitation thermique se traduit par une rotation libre des dipôles. La présence d'un ion oriente les dipôles en contact avec ce dernier, mais influence aussi l'orientation des dipôles à l'extérieur de la première couche de solvation. Pour quantifier cet effet, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction moyenne entre un ion et les molécules de solvants qui l'entourent en utilisant la fonction de distribution de Boltzmann (voir annexe 3A):

$$\langle w_{\text{ion-dipôle}} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi w_{\text{ion-dipôle}}(r, \theta, \phi) e^{-w_{\text{ion-dipôle}}(r, \theta, \phi)/kT} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-w_{\text{ion-dipôle}}(r, \theta, \phi)/kT} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (3.50)$$

En remplaçant l'expression (3.49) du travail d'interaction ion-dipôle, on a

$$\langle w_{\text{ion-dipôle}} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{(ze)p}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} e^{-\frac{(ze)p \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2 kT}} \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{(ze)p \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2 kT}} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (3.51)$$

Pour calculer ces deux intégrales, posons

$$x = -\frac{(ze)p \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (3.52)$$

et

$$a = \frac{(ze)p}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (3.53)$$

nous avons ainsi

$$\begin{aligned} \langle w_{\text{ion-dipôle}} \rangle &= \frac{-\int_{-a}^a x e^{x/kT} dx}{\int_{-a}^a e^{x/kT} dx} = \frac{-\left[xkT e^{x/kT} - k^2 T^2 e^{x/kT} \right]_{-a}^a}{\left[kT e^{x/kT} \right]_{-a}^a} \\ &= -a \coth\left(\frac{a}{kT}\right) + kT = -a L\left(\frac{a}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.54)$$

où $L(a)$ représente la **fonction de Langevin** dont l'allure est illustrée sur la figure 3.15.

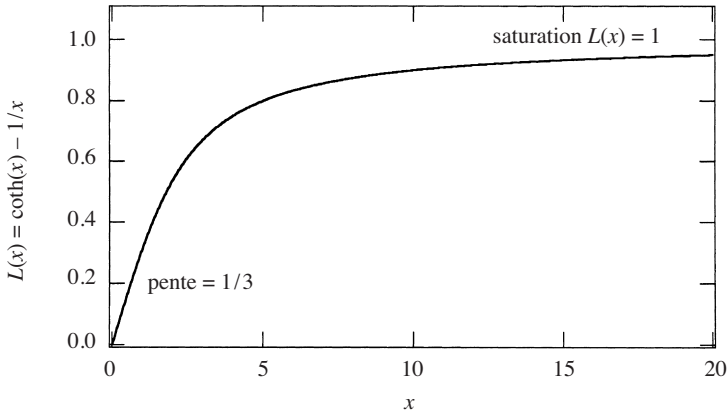


Fig. 3.15 Fonction de Langevin.

Pour des valeurs petites de a , c'est-à-dire pour des distances ion-dipôle r assez grandes, un développement limité de la fonction de Langevin donne

$$L\left(\frac{a}{kT}\right) \equiv \frac{a}{3kT} \quad (3.55)$$

soit ainsi

$$\langle w_{\text{ion-dipôle}} \rangle = -\frac{a^2}{3kT} = -\frac{1}{3kT} \left[\frac{(ze)p}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \right]^2 \quad (3.56)$$

Cette relation montre que le travail moyen d'interaction à longue distance est inversement proportionnel à la température et dépend de la distance en $1/r^4$.

□ EXEMPLE

Calculons le travail d'interaction moyen entre un ion sodium et une molécule d'eau située à 250 pm et à 2,5 nm.

$$\begin{aligned} \langle w \rangle &= \frac{N_A}{3kT} \left[\frac{(ze)p}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \right]^2 \\ &= \frac{6,02 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1})}{1,38 \cdot 10^{-23} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot 298 (\text{K})} \left[\frac{1,6 \cdot 10^{-19} (\text{C}) \cdot 2,6 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} (\text{C} \cdot \text{m})}{1,11 \cdot 10^{-10} (\text{J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}) \cdot 78 \cdot 250^2 \cdot 10^{-24} (\text{m}^2)} \right] \\ &= 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

et à 2,5 nm

$$\langle w \rangle = 0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi, dès la deuxième couche de solvation, les interactions ion-dipôle deviennent faibles. □

3.3.6 Commentaires

Il est difficile d'aller plus avant dans la modélisation des aspects structuraux de la solvation, car le degré de complexité augmente rapidement dès que l'on essaye d'aller plus loin que les quelques considérations énergétiques des interactions ion-dipôles.

3.4 INTERACTIONS IONS-IONS

3.4.1 Travail d'interaction électrostatique et coefficient d'activité

En solution, la charge électrique des ions engendre des forces entre ces derniers (répulsion et attraction suivant les signes). Ces interactions électrostatiques sont d'autant plus intenses que la concentration est plus élevée, car la distance entre les ions diminue. Les propriétés des électrolytes fondus ou en solution dépendent par conséquent largement de cette interaction. Un écart non négligeable par rapport

à une solution idéalement diluée en électrolyte se produit déjà pour des solutions encore plus diluées que dans le cas des solutés neutres, car les interactions électrostatiques se manifestent à des distances bien plus grandes que les autres interactions qui caractérisent les solutions réelles non ioniques.

Pour calculer l'interaction ion-ion, on peut imaginer de calculer quelle serait la variation d'énergie de Gibbs ΔG correspondant au passage d'une solution idéale, formée d'ions déchargés, où l'interaction ion-ion est donc absente, à la même solution réelle, formée d'ions chargés, où l'interaction ion-ion se manifeste.

Pour une solution idéale infiniment diluée en solutés neutres, le travail de dilution osmotique de c_1 à c_2 (à p et T constantes) s'écrit

$$w_{\text{osm}} = nRT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \quad (3.57)$$

où n représente le nombre total de moles de solutés et c la concentration; si $c_2 < c_1$, alors $w_{\text{osm}} < 0$: il y a bien libération d'un travail au cours de la dilution, comme pour l'accroissement du volume d'un gaz.

Si le soluté devient chargé, la solution perd son caractère idéal et le travail de dilution total s'exprime alors par

$$w_{\text{dilut}} = nRT \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) \quad (3.58)$$

où a_2 et a_1 représentent les activités thermodynamiques dans l'échelle des concentrations. S'agissant de solutions assez diluées pour que seules les interactions électrostatiques entre les ions soient responsables de la déviation par rapport au comportement idéal, le travail de dilution d'une solution électrolytique s'écrit donc

$$w_{\text{dilut}} = w_{\text{osm}} + w_{\text{élec}} = nRT \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right) + nRT \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \quad (3.59)$$

Le travail de dilution de la solution électrolytique diluée comprend donc deux termes, l'un de nature osmotique et l'autre de nature électrostatique

$$w_{\text{élec}} = nRT \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \quad (3.60)$$

Etant donné que γ tend vers l'unité quand la concentration décroît, il en résulte que le composant électrique du travail de dilution $w_{\text{élec}}$ est positif. Contrairement au travail osmotique, il y a donc absorption d'énergie lors de la dilution. Ceci est dû au travail nécessaire pour diminuer les interactions ion-ion.

3.4.2 Théorie de Debye-Hückel (1923)

Hypothèses

La théorie de Debye-Hückel fondée sur le modèle de l'atmosphère ionique a pour objectif le calcul du coefficient d'activité γ dans l'échelle des concentrations pour déterminer l'énergie de Gibbs d'interaction ionique.

Autour d'un ion central, choisi de manière arbitraire au sein d'une solution et pris désormais comme référence, il y a toujours statistiquement plus d'ions de charge opposée que d'ions de charge semblable; il existe donc une distribution de charges dont la moyenne temporelle est bien définie dans le référentiel mobile qui accompagne l'ion central. Ce nuage ionique comporte des ions de chaque espèce, avec une majorité de charge opposée à celle de l'ion central, et est nommé par Debye *atmosphère ionique*. La charge totale de cette atmosphère ionique est égale et opposée à celle de l'ion central, pour que l'électro-neutralité de la solution soit assurée. Pour le calcul du travail d'interaction, on considère les hypothèses suivantes:

- seules les forces coulombiennes sont prises en considération; les interactions moléculaires du type Van der Waals intervenant à des distances beaucoup plus courtes sont négligées;
- à toute concentration, l'électrolyte est complètement dissocié;
- la permittivité relative de la solution est celle du solvant pur; ses variations avec la concentration sont donc négligées;
- les ions sont considérés comme des sphères rigides, donc impolarisables, dont la charge engendre un champ électrique à symétrie sphérique;
- l'énergie d'interaction électrostatique est faible vis-à-vis de celle liée à l'agitation thermique dans la solution.

Avant de calculer le travail de charge des ions en solution, il faut établir la distribution du potentiel électrique moyen au cours du temps autour d'un ion central, choisi arbitrairement au sein de la solution et considéré comme origine d'un référentiel mobile solidaire de cet ion. Les grandeurs relatives à l'ion central portent l'indice c , et celles qui concernent les ions positifs ou négatifs de l'atmosphère ionique d'un indice i , différent pour chaque espèce ionique.

Calcul de la densité volumique de charge

Dans les calculs qui vont suivre, toutes les grandeurs sont des moyennes temporelles, afin de ne pas avoir à tenir compte de l'agitation moléculaire.

Soit N_i^∞ ions par m^3 , la densité volumique moyenne des ions d'espèce i et de charge $z_i e$. Les ions sont distribués dans la solution suivant une répartition de Boltzmann (voir annexe 3A, p. 179). Ainsi, la densité $N_i(r)$ des ions d'espèce i dans un volume élémentaire à la distance r de l'ion central est donnée par

$$N_i(r) = N_i^\infty e^{-z_i e [\phi(r) - \phi(\infty)] / kT} \quad (3.61)$$

où $\phi(r)$ est le potentiel électrique à la distance r de l'ion central. En prenant le potentiel au sein de la solution $\phi(\infty)$ égal à zéro, on a

$$N_i(r) = N_i^\infty e^{-z_i e \phi(r) / kT} \quad (3.62)$$

La densité de charge électrique $\rho(r)$ à cette distance s'obtient par sommation pour toutes les espèces d'ions présentes

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i(r) = \sum_i z_i e N_i^\infty e^{-z_i e \phi(r) / kT} \quad (3.63)$$

Une hypothèse de la théorie considère que l'interaction électrostatique est faible devant l'agitation thermique ($z_i e \phi(r) \ll kT$) ceci permettant de linéariser l'expression (3.63).

□ APPLICATION NUMÉRIQUE

Considérons numériquement les conditions imposées par $z_i e \phi(r) \ll kT$. Sachant que

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, 4\pi\epsilon_0 = 1,11 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}, k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

on a

$$kT/e = 25,7 \text{ mV}$$

Le potentiel généré par un cation monovalent est en première approximation celui généré par un ion isolé dans un milieu diélectrique

$$\phi(r) = V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

soit numériquement

r/nm	$\phi(r)/\text{mV}$	$\exp(-e\phi(r)/kT)$	$1 - e\phi(r)/kT$
0,1	185	$7,40 \cdot 10^{-4}$	-6,21
1	18,5	0,486	0,279
10	1,85	0,930	0,928
3	6,18	0,787	0,760

Ce bref calcul montre que l'on a besoin d'une distance d'au moins quelques nm pour que l'approximation soit valide.

Calculons maintenant la distance moyenne entre les ions en solution. Une solution 1 M de sel monovalent contient $2000 N_A = 12 \cdot 10^{26}$ ions par m^3 . Considérons la solution d'électrolyte comme des sphères de solvant ayant un ion au centre. Si le co-volume de chaque ion est $4\pi a^3/3$, le rayon de chaque co-sphère est

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{8000\pi N_A c}} = 6 \cdot 10^{-10} \cdot c^{-1/3}$$

soit numériquement

c/M	a/nm
1	0,6
0,1	1,3
0,01	2,8
0,001	6

Ce bref calcul montre que la condition $z_i e \phi(r) \ll kT$ impose que la concentration soit inférieure à 0,01 M. \square

Avec l'approximation $z_i e \phi(r) \ll kT$, un développement limité du premier ordre de l'exponentielle permet d'écrire

$$\rho(r) \cong \sum_i z_i e N_i^\infty \left[1 - \frac{z_i e \phi(r)}{kT} \right] \quad (3.64)$$

L'électroneutralité de la solution donne

$$\sum_i z_i e N_i^\infty = 0 \quad (3.65)$$

d'où il résulte que

$$\rho(r) = - \sum_i \frac{z_i^2 e^2 N_i^\infty \phi(r)}{kT} = - \frac{e^2}{kT} \left[\sum_i N_i^\infty z_i^2 \right] \phi(r) \quad (3.66)$$

qui est la relation linéaire entre la densité de charge et le potentiel électrique.

Calcul du potentiel électrique $\phi(r)$

En coordonnées polaires et dans un système à symétrie sphérique, l'équation de Poisson définie par l'équation (1.40)

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = - \operatorname{div} \mathbf{grad} \phi = - \nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.67)$$

devient

$$\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = - \frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.68)$$

soit dans notre cas

$$\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \left[\sum_i N_i^\infty z_i^2 \right] \phi(r) = \kappa^2 \phi(r) \quad (3.69)$$

en posant

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i N_i^\infty z_i^2 \quad (3.70)$$

κ étant une constante de dimension de distance réciproque. Sa signification physique précise apparaîtra plus loin. L'intégration de l'équation différentielle (3.69) est facilitée en utilisant l'identité suivante

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 [r\phi(r)]}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial [r\phi(r)]}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} + \phi(r) \right) \\ &= r \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \end{aligned} \quad (3.71)$$

soit

$$\frac{\partial^2 [r\phi(r)]}{\partial r^2} = \kappa^2 [r\phi(r)] \quad (3.72)$$

En posant, $y = r \phi(r)$, on a une équation différentielle assez simple

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \kappa^2 y \quad (3.73)$$

dont la solution générale est

$$y = C_1 e^{-\kappa x} + C_2 e^{\kappa x} \quad (3.74)$$

Dans notre cas, on a ainsi une solution

$$r\phi(r) = C_1 e^{-\kappa r} + C_2 e^{\kappa r} \quad (3.75)$$

dont il reste à calculer les deux constantes d'intégration C_1 et C_2 .

À l'infini, le potentiel est nul par définition, donc $C_2 = 0$. Par ailleurs, la neutralité de la solution veut que la charge totale de l'atmosphère ionique soit égale et de signe contraire à celle de l'ion central

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \rho(r) dr = -z_c e \quad (3.76)$$

où a est la distance minimale d'approche de l'ion central.

En combinant les équations (3.66) et (3.70), la densité de charge autour d'un ion s'écrit

$$\rho(r) = -\phi(r) \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 = -\frac{C_1 \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2}{r} e^{-\kappa r} \quad (3.77)$$

donc

$$4\pi C_1 \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa^2 \int_a^\infty e^{-\kappa r} r dr = z_c e \quad (3.78)$$

Sachant que

$$\int_a^\infty e^{-\kappa r} r dr = \left[-\frac{r e^{-\kappa r}}{\kappa} \right]_a^\infty - \int_a^\infty -\frac{1}{\kappa} e^{-\kappa r} dr = \left[-\frac{(1+\kappa r) e^{-\kappa r}}{\kappa^2} \right]_a^\infty \quad (3.79)$$

on obtient

$$C_1 = \frac{z_c e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \quad (3.80)$$

d'où

$$\phi(r) = \frac{z_c e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.81)$$

a peut en fait être considérée comme une distance inter-ionique moyenne

$$a = r_c + r_i \quad (3.82)$$

à calculer en tenant compte de toutes les espèces i présentes. Le terme entre crochet de l'équation (3.81) est presque égal à 1 et est souvent négligé. La figure 3.16 illustre la différence entre $\phi(r)$ le potentiel autour de l'ion central en présence des autres

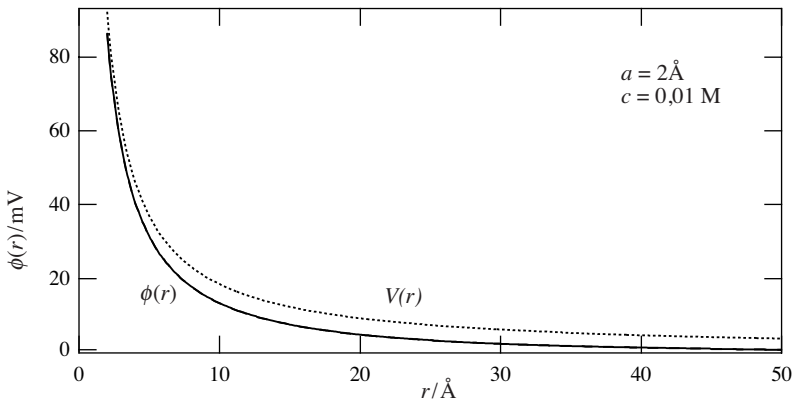


Fig. 3.16 Variation radiale du potentiel électrostatique en présence et en l'absence d'atmosphère ionique.

ions de l'atmosphère ionique et $V(r)$ le potentiel électrostatique généré par la charge de l'ion central seul dans un milieu diélectrique homogène.

$$V(r) = \frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{r} \quad (3.83)$$

Atmosphère ionique

La densité des charges dans l'atmosphère ionique s'écrit

$$\rho(r) = \frac{-z_c e \kappa^2}{4\pi} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (3.84)$$

En fait, cette fonction régulièrement décroissante donne la densité de l'excès de charge opposée à celle de l'ion central. Pour mieux matérialiser la répartition des ions dans l'atmosphère ionique, considérons la charge infinitésimale portée par chaque coquille de rayon r et d'épaisseur dr , $q_{\text{sph}}(r)$

$$q_{\text{sph}}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (3.85)$$

donc

$$q_{\text{sph}}(r) = -z_c e \kappa^2 \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] r e^{-\kappa r} dr \quad (3.86)$$

Cette fonction illustrée en figure 3.17 présente un minimum; en effet, sa dérivée

$$\frac{dq_{\text{sph}}(r)}{dr} = -z_c e \kappa^2 \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] e^{-\kappa r} (1 - \kappa r) \quad (3.87)$$

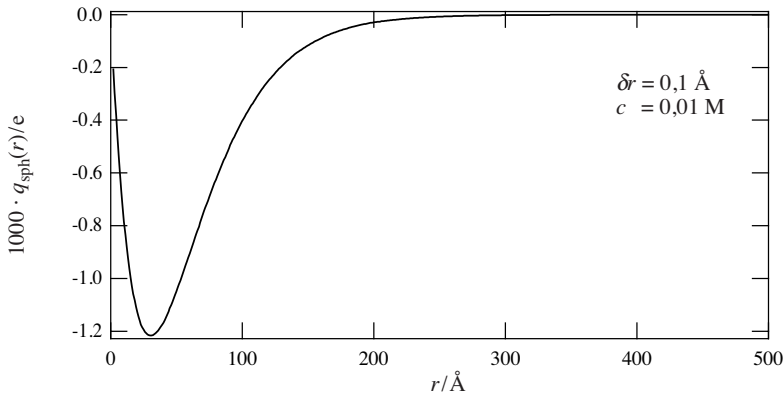


Fig. 3.17 Variation de la charge contenue dans chaque coquille d'épaisseur dr .

s'annule pour $r_{\max} = 1/\kappa$. A cette distance, l'excès de charge de signe opposé à celle de l'ion central est le plus considérable. Ainsi, il apparaît que la constante κ a la dimension de l'inverse d'une longueur, et par conséquent κ est souvent appelée **distance réciproque de Debye**.

En fait, cette distance est souvent considérée comme le rayon moyen de l'atmosphère ionique. En effet, $q_{\text{sph}}(r)/z_c e$ représente la fonction de distribution des contre-ions de l'ion central, et le rayon moyen est défini par

$$\langle r_{\text{atm}} \rangle = \int_a^\infty r \frac{q_{\text{sph}}(r)}{z_c e} dr = -\frac{\kappa^2 e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \int_a^\infty r^2 e^{-\kappa r} dr = \frac{1 + (1 + \kappa a)^2}{\kappa(1 + \kappa a)} \quad (3.88)$$

Cette expression se réduit à κ^{-1} si $\kappa a \ll 1$. La figure 3.18 illustre de façon schématique la notion de rayon moyen.

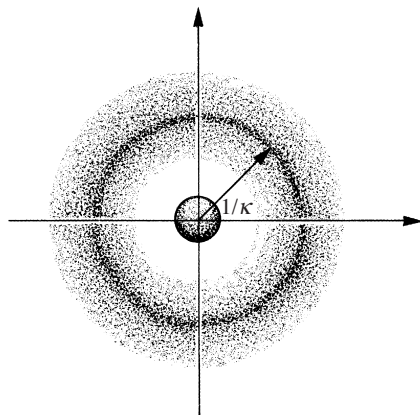


Fig. 3.18 Schéma de l'atmosphère ionique autour de l'ion central.

En faisant apparaître la concentration molaire ionique c_i en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

$$c_i = N_i^\infty / 1000 N_A \quad (3.89)$$

dans l'équation (3.70) donnant κ^2 , on a

$$\kappa^2 = \frac{1000 e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{2000 F^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} I_c \quad (3.90)$$

où I_c est la **force ionique** dans l'échelle des concentrations

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.91)$$

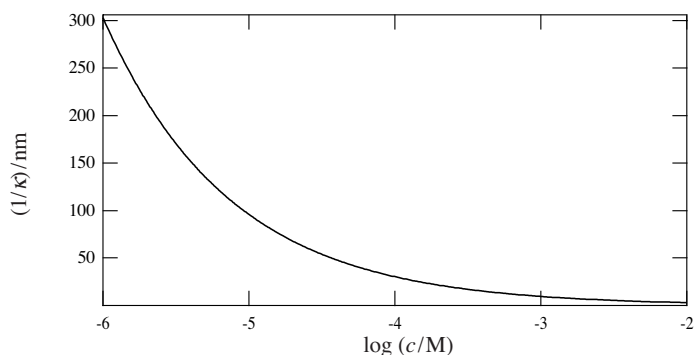


Fig. 3.19 Variation de la distance réciproque de Debye avec la concentration du sel.

Lorsque la concentration augmente, le rayon moyen de l'atmosphère ionique diminue paraboliquement (fig. 3.19); les valeurs précédentes montrent en outre que la théorie de Debye-Hückel ne s'applique qu'aux concentrations faibles. En effet, à hautes concentrations, les rayons calculés sont trop petits pour avoir une signification physique.

Le rayon moyen de l'atmosphère ionique a une signification physique importante, car il représente la **distance d'écrantage** d'une charge. En effet, toute autre charge située à des distances supérieures à $1/\kappa$ d'une charge centrale «ne verra pratiquement pas» et ne pourra interagir avec cette charge, car vu de l'extérieur la charge centrale est quasiment écrantée par son nuage.

Lorsque l'on compare les valeurs numériques de la distance réciproque de Debye en fonction de la concentration avec celles des rayons des co-sphères (voir l'application numérique ci-dessus), on s'aperçoit qu'elles sont du même ordre de grandeur, ce qui implique que lorsque un sel est dissous en solution, les ions se répartissent de façon plus ou moins homogène afin d'occuper tout l'espace.

Calcul du coefficient d'activité ionique

Le potentiel $\phi(r)$ résulte autant de la charge de l'ion central que de celle de l'atmosphère ionique. L'ion central seul dans le solvant donnerait le potentiel $V(r)$ donné par l'équation (3.83).

La partie du potentiel électrique qui résulte de la charge de l'atmosphère ionique est égale à la différence

$$\phi_{\text{atm}}(r) = \phi(r) - V(r) = \frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{1}{r} \right] \quad (3.92)$$

à cause du principe de superposition des potentiels. On pourrait croire en observant la figure 3.16 que les potentiels $\phi(r)$ et $V(r)$ deviennent égaux quand la distance r diminue. En fait, comme illustré sur la figure 3.20, la différence $\phi(r) - V(r)$ est plus importante près de l'ion. A la distance a de l'ion central, la valeur du potentiel produit par l'atmosphère ionique est donc

$$\phi_{\text{atm}}(a) = \frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa a}}{a} - \frac{1}{a} \right] = -\frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (3.93)$$

la distance a étant la distance minimale à laquelle un ion peut approcher l'ion central.

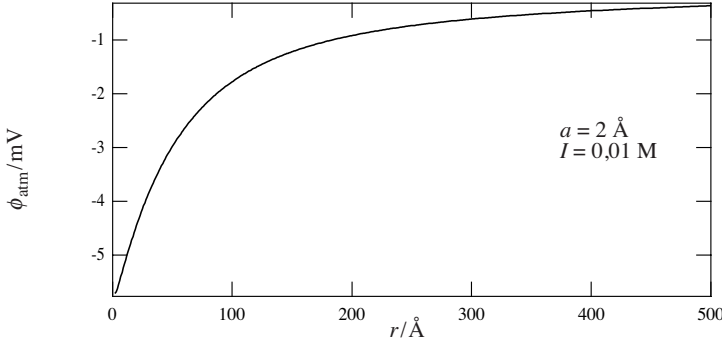


Fig. 3.20 Variation du potentiel de l'atmosphère ionique en fonction de la distance par rapport à l'ion central.

L'interaction entre l'ion central et son atmosphère correspond au travail de charge de cet ion de zéro à $z_c e$ comme dans le modèle de Born, la différence étant que le potentiel à considérer n'est pas le potentiel généré par l'ion $V(r_{\text{ion}})$ comme dans l'équation (3.83) mais le potentiel généré par l'atmosphère ionique $\phi_{\text{atm}}(a)$, soit

$$\begin{aligned} w_{\text{ion-ion}} &= N_A \int_0^{z_c e} \phi_{\text{atm}}(a) dq = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \int_0^{z_c e} q dq \\ &= -\frac{N_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa(z_c e)^2}{1 + \kappa a} \end{aligned} \quad (3.94)$$

On remarquera que l'on a considéré r_{ion} comme étant égal à a , ce qui n'est pas très rigoureux. Néanmoins, cette approximation porte peu à conséquence (*vide infra* à l'équation (3.104)), et est totalement justifiée pour les solutions diluées où $\kappa a \ll 1$.

En combinant ce résultat à celui de l'équation (3.60), on peut calculer le travail de dilution d'une solution ionique à une solution infiniment diluée comme l'opposé du travail d'interactions ion-ion et obtenir ainsi une expression du coefficient d'activité dans l'échelle des concentrations

$$\ln \gamma_i^c = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (3.95)$$

De plus, en remplaçant κ par l'expression (3.90) et en passant aux logarithmes décimaux, on obtient

$$\log \gamma_i^c = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_c}}{1 + aB\sqrt{I_c}} \quad (3.96)$$

où A et B sont des constantes. B est simplement définie à partir de l'équation (3.90)

$$\begin{aligned} B &= \frac{\kappa}{\sqrt{I_c}} = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}} \\ &= 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1} \text{ pour l'eau à } 25^\circ \text{C} \end{aligned} \quad (3.97)$$

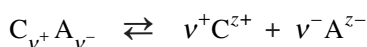
et A est alors égale à

$$\begin{aligned} A &= \frac{e^2 B}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r kT \ln(10)} \\ &= 0,509 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \text{ à } 25^\circ \text{C} \end{aligned} \quad (3.98)$$

si I_c est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et a en mètres.

Calcul du coefficient d'activité ionique moyen d'un sel

Considérons le cas d'un électrolyte binaire $C_{v^+}A_{v^-}$ dissocié en solution



Le potentiel chimique d'un sel est une combinaison linéaire des potentiels électrochimiques ioniques.

$$\begin{aligned} \mu_{\text{sel}} &= v_+ \tilde{\mu}_+ + v_- \tilde{\mu}_- = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \\ &= \mu_{\text{sel}}^\ominus + RT \ln(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}) + v RT \ln(v_\pm c_{\text{sel}}) = \mu_{\text{sel}}^{\text{idéal}} + RT \ln \gamma_{\text{sel}} \end{aligned} \quad (3.99)$$

car l'électroneutralité de la solution impose que

$$v_+ z_+ F \phi + v_- z_- F \phi = 0 \quad (3.100)$$

Etant donné que l'on ne peut pas a priori distinguer de manière expérimentale la déviation de l'idéalité d'un sel entre le cation et l'anion, on définit un coefficient d'activité ionique moyen γ_\pm

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v} = \gamma_{\text{sel}}^{1/v} \quad (3.101)$$

Cette valeur peut être calculée à partir des équations (3.96) et (3.99)

$$\log \gamma_\pm^c = - \left(\frac{v_+ z_+^2}{v} + \frac{v_- z_-^2}{v} \right) \frac{A\sqrt{I_c}}{1 + a_\pm B\sqrt{I_c}} \quad (3.102)$$

La condition d'électroneutralité permet d'écrire

$$\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{\nu} = \frac{(-v_- z_-) z_+ + (-v_+ z_+) z_-}{\nu} = -z_- z_+ \frac{v_- + v_+}{\nu} = -z_- z_+ \quad (3.103)$$

d'où finalement

$$\log \gamma_{\pm}^c = z_+ z_- \frac{A \sqrt{I_c}}{1 + a_{\pm} B \sqrt{I_c}} \quad (3.104)$$

où a_{\pm} est un paramètre souvent considéré comme la distance minimale d'approche du cation et de l'anion.

Pour les solutions diluées, l'équation (3.104) se réduit à l'expression de la tangente à l'origine

$$\log \gamma_{\pm}^c = z_+ z_- A \sqrt{I_c} \quad (3.105)$$

qui pour un électrolyte 1:1, cette équation se réduit à

$$\log \gamma_{\pm}^c = -A \sqrt{c_{\text{sel}}} \quad (3.106)$$

Sur la figure 3.21 sont représentées les équations (3.104) et (3.105) pour des solutions de NaCl, CaCl₂ et LaCl₃. Dans l'approximation linéaire, les pentes sont

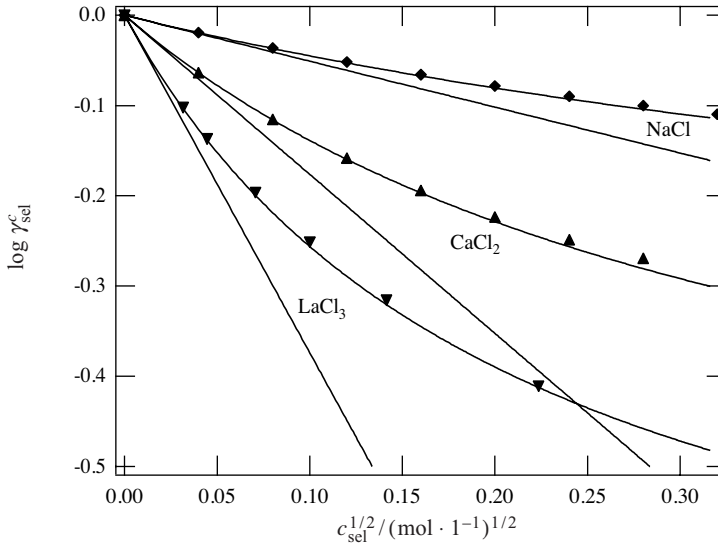


Fig 3.21 Vérification expérimentale de l'approximation linéaire (3.105) et de la loi de Debye-Hückel (3.104). (Les valeurs expérimentales (points) sont tirées de: R.A Robinson & R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959.)

respectivement A , $2A\sqrt{3}$, $3A\sqrt{6}$ en raison des différentes stœchiométries. Les coefficients a_{\pm} sont respectivement 400, 475 et 570 pm. Des valeurs de coefficients a_{\pm} pour d'autres électrolytes sont données dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 Variation du paramètre a_{\pm}

Sel	a_{\pm}/pm
HCl	450
HBr	520
LiCl	430
NaCl	400
KCl	360

La comparaison des coefficients d'activité dans l'échelle des concentrations molaires à des valeurs de la littérature publiées dans l'échelle des molalités peut être source d'erreurs et de confusion pour les solutions concentrées. C'est pourquoi dans ce paragraphe, nous prenons soin d'indiquer, en exposant, l'échelle utilisée. En appliquant l'équation (1.29), nous avons

$$\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m \frac{d_0 m_{\text{sel}}}{c_{\text{sel}}} \quad (3.107)$$

où d_0 est la densité du solvant pur exprimée en $\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$. On rappelle que

$$m_{\text{sel}} = \frac{c_{\text{sel}}}{d \pm c_{\text{sel}} M_{\text{sel}}} \quad (3.108)$$

où M_{sel} est la masse molaire du sel en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour les solutions diluées où la densité de la solution change de façon négligeable, les deux échelles de concentrations se recouvrent.

Par exemple, dans le cas du NaCl, on peut à partir de valeurs expérimentales données dans les tables (voir Annexe B.4 en fin d'ouvrage) exprimer la concentration et la densité en $\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ en fonction de la molalité à l'aide d'un polynôme du deuxième ordre

$$c_{\text{NaCl}} = 0,99921 \cdot m_{\text{NaCl}} - 0,018859 \cdot m_{\text{NaCl}}^2 \quad (3.109)$$

et

$$d_{\text{NaCl}} = 1 + 0,039243 \cdot m_{\text{NaCl}} - 0,0010746 \cdot m_{\text{NaCl}}^2 \quad (3.110)$$

Coefficient d'activité ionique moyen d'un sel concentré

On peut observer sur la figure 3.22 qu'aux hautes concentrations de solutés, le coefficient d'activité atteint un minimum avant de remonter. Ceci est dû au fait qu'à

de telles concentrations de sels, une certaine quantité de molécules de solvant est fixée dans les sphères d'hydratation des ions.

Soit n_T le nombre total de molécules de solvants et n_H le nombre total de molécules de solvants d'hydratation liées directement aux ions. Dans le cas d'une solution contenant n moles de sel, l'énergie Gibbs totale du système s'écrit

$$G = n_T \mu_S + n \mu_{\text{sel}} \quad (3.111)$$

ou encore

$$G = (n_T - n_H) \mu_S + n \mu_{\text{sel}}^h \quad (3.112)$$

où μ_{sel}^h représente le potentiel chimique du sel hydraté. L'égalité de ces deux expressions nous permet d'écrire

$$0 = n_H \mu_S + n (\mu_{\text{sel}} - \mu_{\text{sel}}^h) \quad (3.113)$$

Pour développer ces expressions de potentiels chimiques, il est plus commode de travailler dans l'échelle des fractions molaires, et nous avons ainsi

$$n_H \mu_S^\ominus + n (\mu_{\text{sel}}^\ominus - \mu_{\text{sel}}^{\ominus,h}) = -n_H RT \ln a_S - n RT \ln \left(\frac{x_{\text{sel}} \gamma_{\text{sel}}}{x_{\text{sel}}^h \gamma_{\text{sel}}^h} \right) \quad (3.114)$$

Les fractions molaires du sel et du sel hydraté s'écrivent

$$x_{\text{sel}} = \frac{n}{n_T + n} \quad (3.115)$$

et

$$x_{\text{sel}}^h = \frac{n}{(n_T - n_H) + n} \quad (3.116)$$

et leur rapport est donné par

$$\frac{x_{\text{sel}}}{x_{\text{sel}}^h} = \frac{(n_T - n_H) + n}{n_T + n} \quad (3.117)$$

Dans le cas des solutions très diluées, l'activité du solvant tend vers 1. Il en est de même pour le rapport des fractions molaires et pour les coefficients d'activité du sel. Ainsi, la combinaison linéaire des termes standard de l'équation (3.114) qui est indépendante de la concentration est nulle. En introduisant les coefficients d'activité ioniques moyens dans l'échelle des fractions molaires en tenant compte de l'équation (3.101), on trouve donc que

$$v n \ln \gamma_{\pm}^X = v n \ln \gamma_{\pm}^{hX} - n_H \ln a_S - n \ln \left(\frac{n_T - n_H + n}{n_T + n} \right) \quad (3.118)$$

Afin de pouvoir faire des comparaisons avec les données de la figure 3.22 dans l'échelle des concentrations, il nous faut calculer γ_{\pm}^c . Pour ce faire, nous devons convertir γ_{\pm}^{hX} en γ_{\pm}^{hc} . En appliquant l'équation (1.27), et en exprimant la fraction molaire du solvant

$$x_S = \frac{n_T}{n_T + n_{sel}} = \frac{d - c_{sel} M_{sel}}{d + c_{sel} (M_S - M_{sel})} \quad (3.119)$$

nous avons

$$\gamma_{\pm}^{hX} = \frac{d - c_{sel} M_{sel}}{x_S d_0} \gamma_{\pm}^{hc} = \frac{d + c_{sel} (M_S - M_{sel})}{d_0} \gamma_{\pm}^{hc} \quad (3.120)$$

Ensuite, il nous faut calculer le nombre total de moles d'eau

$$n_T = \left[\frac{d}{c_{sel} M_S} - \frac{M_{sel}}{M_S} \right] \cdot n \quad (3.121)$$

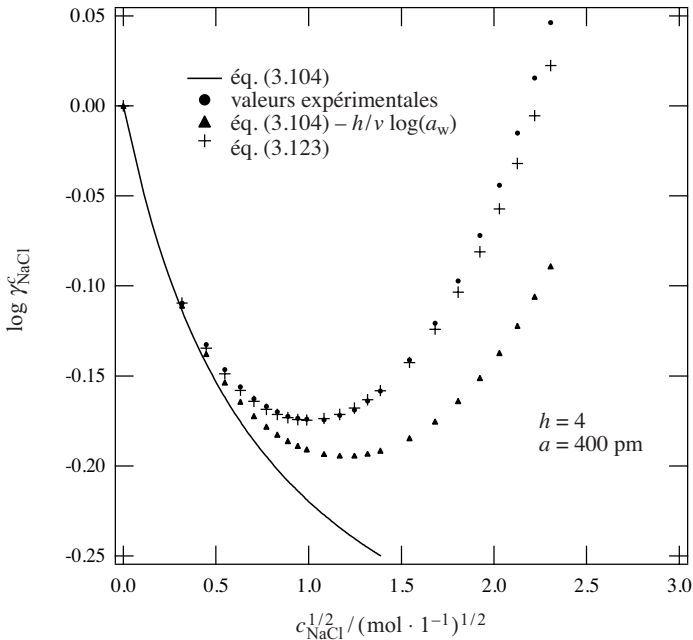


Fig 3.22 Vérification de l'équation (3.123) pour NaCl dans l'eau. (Les valeurs expérimentales (points) sont tirées de: Robinson & Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959.)

En posant, $n_H = hn$, où h est le nombre de moles d'eau liées par mole de sel, le dernier terme de l'équation (3.118) s'écrit

$$\ln \left(\frac{n_T - n_H + n}{n_T + n} \right) = \ln \left(\frac{d - c_{\text{sel}} [M_{\text{sel}} + M_S(h-1)]}{d + c_{\text{sel}} (M_S - M_{\text{sel}})} \right) \quad (3.122)$$

Par substitution dans l'équation (3.118), on trouve alors

$$\ln \gamma_{\pm}^c = \ln \gamma_{\pm}^{hc} - \frac{h}{\nu} \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - \ln \left(\frac{d - c_{\text{sel}} [M_{\text{sel}} + M_S(h-1)]}{d_0} \right)^{1/\nu} \quad (3.123)$$

Le terme γ_{\pm}^{hc} correspondant au travail d'interactions des ions hydratés est donné par l'expression de Debye-Hückel (3.104), et il est possible de calculer une expression de $\ln \gamma_{\pm}^c$ qui dépend de n_H et de l'activité du solvant a_S .

L'activité du solvant peut se calculer à partir de l'équation

$$n_T d\mu_S + n d\mu_{\text{sel}} = 0 \quad (3.124)$$

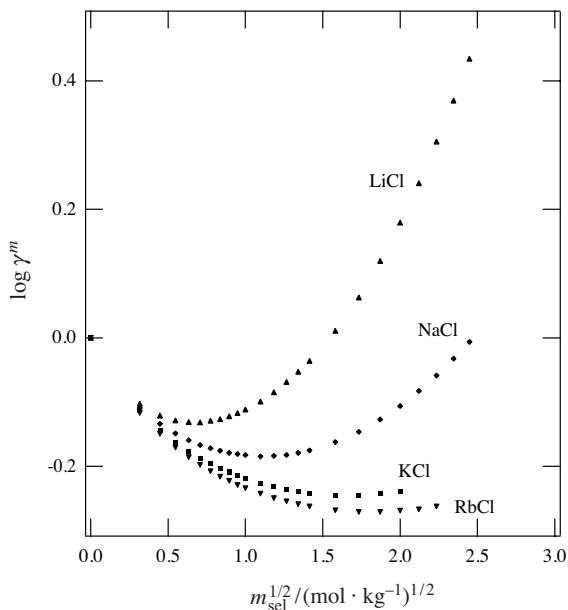


Fig. 3.23 Influence de l'hydratation sur le coefficient d'activité des halogénures de métaux alcalins. (Les valeurs expérimentales (points) sont tirées de: Robinson & Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959.)

soit encore

$$d \ln a_S = - \frac{n}{n_T} d \ln (\gamma_{\pm}^c c_{\text{sel}}) \quad (3.125)$$

Sinon, l'activité de l'eau peut être mesurée (voir Annexe B.4 en fin d'ouvrage) et le polynôme suivant peut être utilisé dans le cas de NaCl dans l'eau

$$a_w = 1 - 0,030931 \cdot c_{\text{NaCl}} - 0,0015192 \cdot c_{\text{NaCl}}^2 \quad (3.126)$$

Le deuxième terme de l'équation (3.123) correspond au travail dû à la disparition de molécules d'eau libres vers les couches de solvation, et le dernier terme correspond à celui dû à l'augmentation de la concentration effective en sels.

La figure 3.23 présente les résultats expérimentaux de mesure des coefficients d'activité des halogénures de métaux alcalins, qui illustrent que plus le cation est hydraté, plus grande est l'importance des deux derniers termes de l'équation (3.123).

Le tableau 3.6 donne les valeurs des coefficients h et a_{\pm} pour différents sels.

Tableau 3.6 Valeurs expérimentales de h et a_{\pm} .

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	HCl	CaCl ₂	MgCl ₂
h	7	3,5	2	1	8	12	14
a_{\pm}/pm	430	400	360	350	450	475	500

3.4.3 Mesure électrochimique des coefficients d'activité

Les mesures de potentiel de cellules telle celle étudiée au paragraphe 2.1.4



nous permettent de déterminer le coefficient moyen d'un sel, dans ce cas l'acide chlorhydrique:

$$E = \left[E_{\frac{1}{2} \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_{\text{H}^+}^m \gamma_{\text{Cl}^-}^m) - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}} \quad (3.127)$$

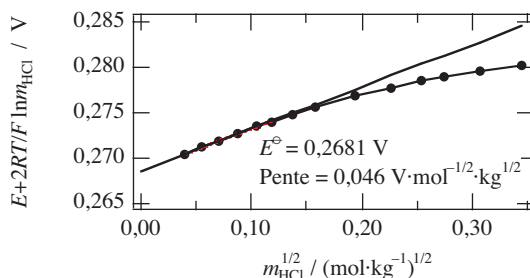
□ EXEMPLE

Reprenons les valeurs numériques de l'exemple du paragraphe 2.1.4, et calculons le potentiel rédox standard de l'électrode au calomel donné par l'équation (3.127).

Etant donné que nous avons affaire à des solutions diluées, les échelles de concentrations et de molalités se recouvrent, et ainsi en exprimant les coefficients d'activité par l'équation (3.106), nous avons

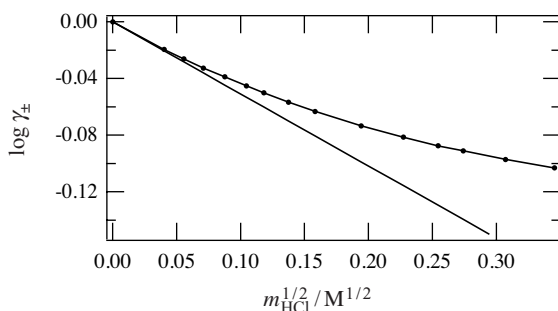
$$E = \left[E_{\frac{1}{2} \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} + \frac{2RT \ln 10}{F} A \sqrt{m_{\text{HCl}}} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\text{HCl}}$$

Ainsi, nous pouvons tracer $E + (2RT/F)\ln[m_{\text{HCl}}]$ en fonction de $\sqrt{m_{\text{HCl}}}$ et obtenir le potentiel rédox standard comme l'ordonnée à l'origine.



Ainsi, en tenant compte des coefficients d'activité, nous avons une bien meilleure extrapolation qui nous permet de déterminer le potentiel rédox standard au dixième de millivolt. La pente devrait être $2ART\ln 10/F$ soit $0,06 \text{ V}/\text{M}^{1/2}$ mais en fait l'extrapolation linéaire nous donne une pente moindre qui indique que l'équation (3.106) n'est pas totalement respectée. En fait, cet exemple illustre aussi une méthode expérimentale de mesures de coefficients d'activité basées sur des mesures de potentiel de cellule. En connaissant le potentiel rédox standard, on peut à partir de l'équation (3.127) mesurer la tension de cellule et déterminer ainsi les coefficients d'activité. En effet, cette équation donne

$$\log \gamma_{\pm \text{HCl}} = \frac{F}{2RT \ln 10} \left(\left[E_{\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus \right]_{\text{SHE}} - E \right) - \log m_{\text{HCl}}$$



Ce graphe où le potentiel rédox standard est pris égal à $0,2681 \text{ V}$ confirme que l'équation (3.106) n'est pas totalement respectée. Ainsi, on peut affiner l'évaluation du potentiel standard en opérant par itérations successives. La valeur finalement obtenue est $0,2679 \text{ V}$. \square

3.4.4 Cinétique de réaction entre ions

Il a été observé expérimentalement que les vitesses de réaction de second ordre entre espèces chargées varient avec la force ionique (fig. 3.24). Quand les espèces ioniques réagissantes ont une charge de même signe, la vitesse augmente avec la force ionique; par contre, lorsqu'elles ont une charge de signe opposé, l'inverse se produit.

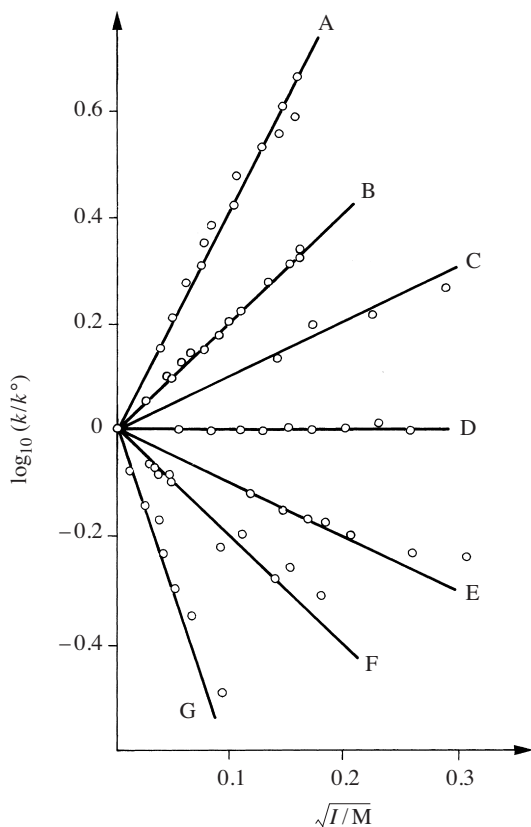


Fig. 3.24 Variation de la constante de vitesse de réactions entre ions en fonction de la force ionique (adapté de Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper & Row, New York, 1987).

A	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	$z_A z_B = 4$
B	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$	$z_A z_B = 2$
C	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N} + \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	$z_A z_B = 1$
D	$[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$z_A z_B = 0$
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$	$z_A z_B = 0$
E	$\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	$z_A z_B = -1$
F	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$	$z_A z_B = -2$
G	$\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}$	$z_A z_B = -6$

Brönsted a suggéré que la constante de vitesse d'une réaction entre deux espèces A et B en solution s'écrit

$$k = k^\circ \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\#} \quad (3.128)$$

où k° est la constante de vitesse pour une solution idéalement diluée, et où $\gamma^\#$ est le coefficient d'activité du complexe activé ionisé.

En appliquant les équations de Debye-Hückel pour exprimer les coefficients d'activités des ions (3.105) dans l'approximation linéaire, on obtient

$$\log_{10} k = \log_{10} k^\circ - A \left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \right] I^{1/2} = \log_{10} k^\circ + 2Az_A z_B I^{1/2} \quad (3.129)$$

Cette équation a été testée sur plusieurs systèmes et décrit en général assez bien les phénomènes observés.

Les résultats de ces mesures cinétiques illustrent bien l'effet d'écrantage. En effet, il est clair que pour que deux ions de même signe puissent réagir, il est nécessaire d'écranter ces deux charges autant que possible pour favoriser la réaction. Ainsi, une augmentation de la force ionique abaisse la distance d'écrantage et par conséquent augmente la cinétique de réactions entre deux ions de même signe. Inversement, deux ions de signe opposé interagiront à plus longue distance dans des solutions diluées, et, dans ce cas, un accroissement de la force ionique défavorise la réaction.

3.4.5 Commentaires

La théorie de Debye-Hückel est une théorie basée sur l'électrostatique qui permet, malgré l'hypothèse considérant le solvant comme un milieu diélectrique homogène ayant une permittivité relative égale à celle du solvant en l'absence des ions, de prédire les coefficients d'activités ioniques moyens. Ainsi, malgré la complexité du système, ce modèle de mécanique statistique donne une équation à un paramètre (eq. (3.104)) qui prédit assez bien le comportement de solutions électrolytiques jusqu'à des concentrations de l'ordre de 0,1 M.

Un aspect conceptuel très important de cette théorie est la notion de distance réciproque κ qui montre que les interactions électrostatiques sont écrantées par la présence de l'électrolyte.

3.5 PAIRES D'IONS

La théorie de Debye-Hückel considère que les ions sont des charges ponctuelles qui s'entourent d'une atmosphère ionique de signe opposé. Cependant, il se peut que des ions de charge opposée s'approchent suffisamment l'un de l'autre pour que l'attraction coulombienne soit plus forte que l'énergie cinétique d'agitation thermique. Dans ce cas, ils forment une paire d'ions qui peut être représentée comme un dipôle fluctuant. La question est de savoir quelle est la concentration de paires d'ions.

3.5.1 Théorie de Bjerrum (1923)

Considérons une coquille sphérique de rayon r et d'épaisseur dr autour d'un cation de référence. En faisant l'hypothèse qu'à proximité de l'ion central, le potentiel

est principalement celui créé par l'ion central lui-même (fig. 3.16) ou en d'autres termes en négligeant l'influence de l'atmosphère ionique

$$\phi(a) \gg \phi_{\text{atm}}(a) \quad \text{ou} \quad \phi(a) \approx V(a) \quad (3.130)$$

le nombre de charges négatives $dn_a(r)$ dans cette coquille est défini à partir d'une répartition de Boltzmann

$$dn_a(r) = 4\pi r^2 N_a(r) dr = 4\pi r^2 dr N_a^\infty e^{-\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r kT}} \quad (3.131)$$

où $N_a(r)$ est la densité d'anions autour du cation central.

Si on trace la fonction $dn_a(r)$ comme sur la figure 3.25, on observe qu'elle est très élevée à très courte distance, passe par un minimum et redevient très élevée à longue distance lorsque le volume de la coquille s'amplifie. Ce minimum s'obtient en dérivant l'équation (3.131)

$$\frac{\partial dn_a(r)}{\partial r} = e^{-\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r kT}} \left(8\pi r N_a^\infty + \frac{4\pi r^2 N_a^\infty z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT r^2} \right) = 0 \quad (3.132)$$

Ainsi le minimum a lieu lorsque

$$r = q = -\frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (3.133)$$

L'argument principal est de définir une paire d'ions dès que la distance entre le centre de deux ions de signe opposé est inférieure à q (fig. 3.26).

Dans l'eau ($\epsilon_r = 78,5$), q est égal à 357 pm tandis que dans les solvants organiques tels que le 1,2-dichloroéthane ($\epsilon_r = 10$), q est égal à 2,8 nm.

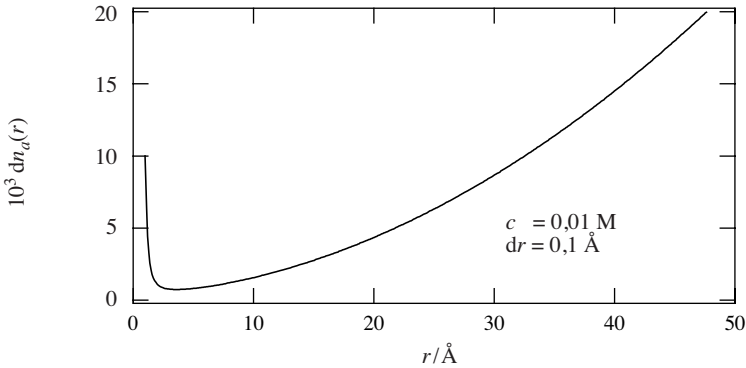


Fig. 3.25 Variation du nombre de contre-ions dans des coquilles d'épaisseur dr .

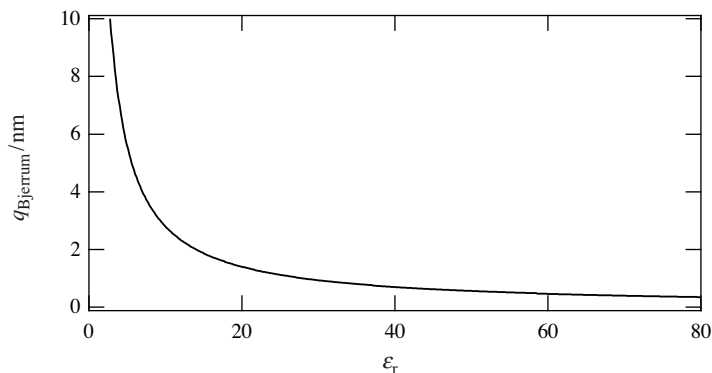


Fig. 3.26 Distance maximale de formation de paires d'ions en fonction de la permittivité relative du solvant.

Les rayons des ions alcalins obtenus par cristallographie varient de 60 pm pour le lithium à 169 pm pour le césium et ceux des halogénures varient de 136 pm pour le fluorure à 216 pm pour l'iodure (tab. 3.3). Ceci montre que l'iodure de césium ne peut pas former de paires d'ions dans l'eau, du moins au sens de la théorie de Bjerrum.

Ce choix de distance de séparation maximale à q n'est pas fortuit. Premièrement, à $r = q$, l'énergie électrostatique d'interaction $U(r)$

$$U(r) = -\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (3.134)$$

est égale à $2 kT$, kT étant l'énergie d'agitation thermique. Deuxièmement, le nombre total d'anions dans la sphère de rayon q est égal à

$$\theta = \int_a^q dn_a(r) dr = 4\pi N_a^\infty \int_a^q r^2 e^{2q/r} dr \quad (3.135)$$

où a est la distance d'approche minimale.

Par définition, θ doit être compris entre 0 et 1 car c'est une fraction d'ions. Ainsi, en choisissant le minimum de la fonction $dn_a(r)$ comme limite supérieure de l'intégrale, celle-ci converge et peut être calculée numériquement.

Le seul problème provient du fait que dans l'équation (3.135), la densité de contre-ions libres autour de l'ion N_a^∞ dépend de la concentration en sel, mais aussi de la fraction de paires d'ions. Ainsi, pour calculer θ , nous devons opérer de façon itérative comme indiqué au paragraphe 3.5.2.

3.5.2 Constante d'association

Pour un sel 1:1, l'équilibre entre les ions dissociés et les paires d'ions peut s'écrire



La constante de cet équilibre s'écrit

$$K_A = \frac{a_{IP}}{a_{C^+} a_{A^-}} \quad (3.136)$$

Si θ est la fraction de paires d'ions, on a

$$K_A = \frac{\theta c \gamma_{IP}}{(1-\theta)c \gamma_{C^+} (1-\theta)c \gamma_{A^-}} = \frac{\theta}{(1-\theta)^2 c} \frac{\gamma_{IP}}{\gamma_{\pm}^2} \quad (3.137)$$

où c est la concentration en sel, γ_{IP} le coefficient d'activité de la paire d'ion et γ_{\pm} le coefficient d'activité moyen du sel ($\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{C^+} \gamma_{A^-}$). Du fait que IP est une espèce neutre, et que nous attribuons les déviations des coefficients d'activité de leur valeur unitaire aux effets électrostatiques seulement, la valeur de γ_{IP} est prise égale à 1.

Etant donné que la constante d'association K_A est la même pour toutes les concentrations, le plus judicieux est de la calculer pour des solutions très diluées, pour lesquelles les coefficients d'activité peuvent être considérés comme unitaires

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2 c} \approx \frac{\theta}{c} \quad (3.138)$$

En remplaçant θ par l'équation (3.135) et en exprimant la densité ionique N_a^∞ (nombre d'ions par m^3) en terme de concentration (nombre de moles par litre) et de la constante d'Avogadro, on obtient

$$K_A = 4000 \pi N_A \int_a^q r^2 e^{2q/r} dr \quad (3.139)$$

Ceci montre que les constantes d'association peuvent être calculées numériquement et que la constante d'association est bien indépendante de la concentration.

Pour calculer θ dans les solutions concentrées, on peut opérer itérativement de la façon suivante:

- Calculer K_A .
- Assumer que γ_{\pm} est unitaire et calculer θ .
- Ayant obtenu θ , calculer γ_{\pm} à partir de la formule de Debye-Hückel donnée par l'équation (3.104) en ne considérant que la concentration en ions libres. Dans le cas des électrolytes 1:1, celle-ci s'écrit $c\sqrt{1-\theta}$ et l'équation (3.104) devient

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A z_+ z_- \sqrt{(1-\theta)c}}{1 + Bq \sqrt{(1-\theta)c}} \quad (3.140)$$

Le choix de q comme valeur du paramètre a_{\pm} est plutôt arbitraire, mais peut être justifié par le fait que cette distance est la distance d'interaction des ions lorsqu'ils forment une paire au sens de la théorie de Bjerrum.

- Remplacer la valeur obtenue dans K_A et recalculer θ .
- Et ainsi de suite...

□ EXEMPLE

Calculons la fraction de paires pour une solution 10^{-3} M de bromure de tétrabutylammonium dans le 1,2-dichloroéthane sachant que $\epsilon_r = 10$, $r_{\text{TBA}^+} = 383$ pm et $r_{\text{Br}^-} = 196$ pm.

Tout d'abord calculons la distance q (éq. (3.133)):

$$q = -\frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{8 \times 3,14 \times 8,85 \cdot 10^{-12} \times 10 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 298} = 2,8 \text{ nm}$$

et la constante d'équilibre par (3.139). Pour ce faire, nous devons faire appel à un logiciel de calcul pouvant faire des intégrations numériques. En prenant pour a la somme des rayons, on obtient ainsi:

$$K_A = 5222 \text{ M}^{-1}$$

La première valeur de θ est alors la racine de l'équation quadratique (3.137) en prenant $\gamma_{\pm} = 1$. Ensuite, on calcule le coefficient d'activité moyen en tenant compte du fait que les constantes A et B de l'équation (3.104) dépendent du solvant et valent ici $11,20 \text{ M}^{-1/2}$ et $9,21 \cdot 10^9 \text{ M}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$

Les résultats obtenus pour 4 itérations donnent alors

γ_{\pm}	θ
1	0,648
0,722	0,550
0,702	0,541
0,701	0,541

□

3.5.3 Théorie de Fuoss

Les défauts principaux de la théorie de Bjerrum sont liés au caractère arbitraire de la distance q qui définit la formation de paires d'ions et également au fait que les ions n'ont pas besoin d'être en contact physique pour qu'une paire d'ions existe. Dans la théorie de Fuoss, on ne considère comme paires d'ions que des ions de charge opposée en contact pour une durée arbitraire.

Considérons une solution d'un sel monovalent contenant des ions libres et des paires d'ions. Le nombre d'anions libres n_a^l est égal au nombre de cations libres n_c^l , c'est-à-dire au nombre total d'anions ou de cations n^l respectivement, moins le nombre de paires d'ions existantes n_p

$$n_a^l = n_a^t - n_p = n_c^l = n_c^t - n_p = n^l \quad (3.141)$$

Si l'on ajoute dn ions de chaque espèce à cette solution, une partie formera des paires d'ions et l'autre partie restera libre. La variation du nombre d'anions libres sera proportionnelle à dn et à la fraction du volume non occupé par les cations

$$dn_a^l = \frac{V - n_c^t V_c}{V} dn \quad (3.142)$$

où V est le volume de la solution, et V_c le volume occupé par un cation. Dans le cas de solutions diluées, il est possible de négliger le volume occupé par les cations par rapport au volume de la solution, et l'équation (3.142) se réduit à

$$dn^l \cong dn \quad (3.143)$$

La variation du nombre de paire d'ions est aussi proportionnelle à dn , mais cette fois proportionnellement à la fraction du volume occupé par les ions libres, le tout corrigé par un facteur de distribution de Boltzmann faisant intervenir l'énergie d'interaction cation-anion définie ici à partir de l'équation (3.81), c'est-à-dire $U(r) = e\phi(r)$

$$dn_p = \frac{n_c^l V_c + n_a^l V_a}{V} e^{-U(r)/kT} dn \quad (3.144)$$

En combinant ces deux expressions, on obtient

$$dn_p = n^l \left(\frac{V_c + V_a}{V} \right) e^{-U(r)/kT} dn^l \quad (3.145)$$

Par intégration, on obtient alors

$$n_p = (n^l)^2 \left(\frac{V_c + V_a}{2V} \right) e^{-U(r)/kT} \quad (3.146)$$

L'énergie d'interaction correspond alors à l'énergie coulombienne d'interaction entre un ion et un ion central lorsque ceux-ci sont en contact, c'est-à-dire à la distance a l'un de l'autre. Connaissant l'expression du potentiel électrique autour d'un ion central (éq. (3.81)), on a ainsi

$$U(a) = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r a} \left[\frac{1}{1 + \kappa a} \right] \quad (3.147)$$

En conclusion, la concentration de paires d'ions peut être calculée directement. En faisant l'approximation supplémentaire que le volume d'exclusion moyen d'un ion est $4/3 \pi a^3$, on obtient que

$$\frac{n_p}{V} = \left(\frac{n^l}{V} \right)^2 \frac{4\pi a^3}{3} e^{\frac{-z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a kT}} \left[\frac{1}{1+\kappa a} \right] \quad (3.148)$$

En définissant la fraction de paires d'ions θ comme

$$\frac{n_p}{V} = \theta 1000c N_A \quad (3.149)$$

où c est donnée en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, V en m^3 , et la fraction d'ions libres par

$$\frac{n^l}{V} = (1-\theta) 1000c N_A \quad (3.150)$$

cette fraction s'obtient comme solution de l'équation quadratique

$$\theta = 1000c N_A (1-\theta)^2 \frac{4\pi a^3}{3} e^{\frac{-z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a kT}} \left[\frac{1}{1+\kappa a} \right] \quad (3.151)$$

Ainsi, la constante d'équilibre pour les solutions diluées s'écrit

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2 c} = 1000 N_A \left(\frac{4\pi a^3}{3} \right) e^{\frac{-z_+ z_- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a kT}} \left[\frac{1}{1+\kappa a} \right] \quad (3.152)$$

La dépendance de K_A en fonction de la constante diélectrique (fig. 3.27) montre clairement que la formation de paires d'ions est un phénomène important pour tous les solvants peu polaires.

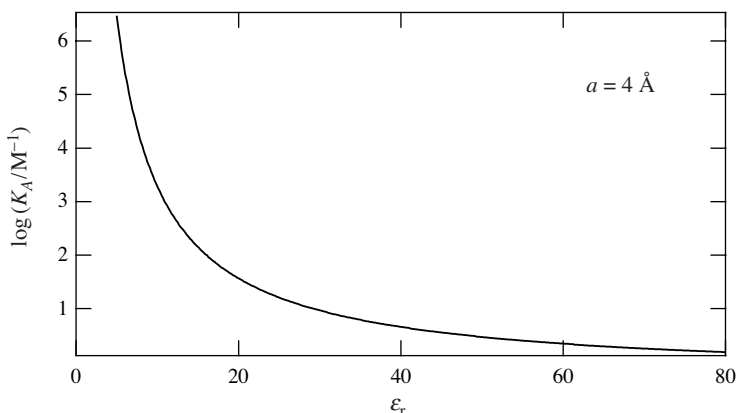


Fig. 3.27 Logarithme décimal de la constante d'association pour un électrolyte 1:1 en fonction de la constante diélectrique.

Dans la pratique, l'expérience corrobore aussi bien la théorie de Bjerrum que celle de Fuoss. Les constantes d'association peuvent être obtenues à partir de mesure de conductivité des solutions (§ 4.2.4).

□ EXEMPLE

Calculons, cette fois par la méthode de Fuoss, la fraction de paires d'ions pour une solution 10^{-3} M de bromure de tétrabutylammonium dans le 1,2-dichloroéthane.

En prenant pour a , la somme des rayons, on obtient :

$$K_A = 1895 \text{ M}^{-1} \text{ et } \theta = 0,49$$

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment par l'approche de Bjerrum. □

3.6 MÉTHODES COMPUTATIONNELLES

3.6.1 Méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo consiste à considérer un ensemble de $N + 1$ particules dans une boîte cubique de volume $(N + 1)L^3$. La configuration initiale de cet ensemble est totalement aléatoire. L'énergie $U(q)$ de la configuration se calcule comme la somme de toutes les énergies d'interactions entre toutes les particules, soit

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij} \quad (3.153)$$

La méthode consiste à tirer au sort une particule et à la déplacer de façon aléatoire et incrémentale, et de calculer l'énergie de chaque nouvelle configuration. A chaque déplacement, la nouvelle configuration est acceptée si son énergie $U(t + 1)$ est inférieure à celle de l'étape précédente $U(t)$. Dans le cas contraire, on peut tout de même accepter la nouvelle configuration si la quantité $\exp[-U(t + 1)/U(t)]$ est plus petite qu'un nombre tiré au sort entre 0 et 1. Ces calculs s'arrêtent lorsque l'énergie de la configuration converge vers une valeur minimum. Les calculs sont en général répétés pour diverses positions initiales afin de vérifier que la configuration optimale atteinte par convergence représente bien une propriété du système.

Dans le cas de la modélisation d'une solution électrolyte où, comme dans la théorie de Debye-Hückel, les ions sont considérés comme des sphères rigides, l'énergie d'interaction entre deux ions est purement de nature coulombienne, c'est-à-dire

$$u_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}^2} \quad \text{pour } r_{ij} \geq a \quad (3.154)$$

$$u_{ij} = \infty \quad \text{pour } r_{ij} \leq a \quad (3.155)$$

A partir de la configuration optimale, il est possible de calculer les fonctions de corrélation de paires entre les ions de même signe g et les ions de signe opposé $g_{+/-}$.

Les fonctions de corrélation obtenues par la méthode de Monte-Carlo corroborent assez bien celles prédites par la théorie de Debye-Hückel obtenues à partir des équations (3.61) et (3.81).

$$g_{D-H} = e^{-ze\phi(r)/kT} = e^{\pm \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r}} \quad (3.156)$$

De façon plus générale, une valeur moyenne d'une propriété P de l'ensemble canonique des particules peut se calculer en prenant une fonction de distribution de Boltzmann de l'énergie du système

$$\langle P \rangle = \frac{\int P(q) \exp^{-U(q)/kT} dq}{\int \exp^{-U(q)/kT} dq} \quad (3.157)$$

3.6.2 Dynamique moléculaire

Les années 1990 ont été marquées par l'importance croissante de la dynamique moléculaire de l'étude des propriétés physiques des liquides et des solutions électrolytiques.

De manière très succincte, le principe de la dynamique moléculaire consiste à étudier le comportement d'un système contenant N particules qui peuvent représenter des espèces différentes en faisant l'hypothèse que ce système obéit aux lois de la mécanique classique.

Ce qui différencie la dynamique moléculaire des méthodes de Monte-Carlo provient du fait qu'en dynamique moléculaire, la configuration initiale contient non seulement une distribution spatiale des particules, mais aussi une distribution des vecteurs vitesses de ces dernières. On laisse le système évoluer à énergie cinétique constante ($3/2 NkT$) en calculant les déplacements des particules par pas de quelques femtosecondes. Cette approche présente l'avantage de pouvoir étudier les trajectoires des différentes particules et d'obtenir des informations quant au mode de transport des espèces. Les résultats de ces calculs dépendent énormément des potentiels d'interaction entre espèces, mais il ne fait aucun doute que l'augmentation de la puissance de calculs des nouveaux ordinateurs fait de la dynamique moléculaire un outil incontournable de l'étude des solutions.

ANNEXE 3A: STATISTIQUE DE BOLTZMANN

Considérons un système de N molécules ayant une énergie totale E . La population n_j du niveau d'énergie ε_j est égale au nombre de molécules ayant une énergie ε_j . La population reste presque constante pour une température donnée, bien que l'identité des molécules dans chaque état change à chaque collision. Pour calculer la population des niveaux d'énergie, nous faisons les hypothèses suivantes:

- Les molécules sont indépendantes et l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies moléculaires.
- Nous acceptons le principe d'équi-probabilité de remplissage des états d'un niveau d'énergie. Par exemple, la probabilité de remplissage d'états vibrationnels ayant une certaine énergie est égale à celle de remplissage d'états rotationnels ayant la même énergie.

Nous appelons *configuration instantanée* du système l'ensemble des valeurs $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$. Une telle configuration peut être atteinte par W voies différentes. W désigne le poids statistique de la configuration

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots n_s!} = N! \prod_{j=\text{niveau}} \left(\frac{1}{n_j!} \right) \quad (3.A1)$$

et représente le nombre de façon de remplir s boîtes avec un nombre total de N molécules, de façon telle que la boîte 0 en contienne n_0 , la boîte 1 n_1 , etc.

S'il y a g_j différent états ayant la même énergie ε_j , alors le poids statistique devient

$$W = N! \prod_{j=\text{niveau}} \left(\frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right) \quad (3.A2)$$

Dans le cas de particules indiscernables comme des ions en solution ou des molécules en phase gazeuse, l'équation (3.A2) se réduit à ce qui est appelé le poids statistique de Boltzmann

$$W_{\text{Bo}} = \prod_{j=\text{niveau}} \left(\frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right) \quad (3.A3)$$

En prenant le logarithme de l'équation (3.A3) et en appliquant l'approximation de Stirling

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x \quad (3.A4)$$

on obtient

$$\ln W_{\text{Bo}} = N + \sum_{j=\text{niveau}} n_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \quad (3.A5)$$

Les autres conditions imposées au système sont liées à son énergie totale E définissant l'énergie interne U et au nombre total N de particules. Elles peuvent s'écrire

$$\sum_{j=\text{niveau}} n_j \varepsilon_j = E = U - U(T=0) \quad (3.A6)$$

et

$$\sum_{j=\text{niveau}} n_j = N \quad (3.A7)$$

Pour connaître la configuration la plus probable, il faut chercher le critère pour lequel W_{Bo} est maximum

$$d \ln W_{\text{Bo}} = \sum_{j=\text{niveau}} \left(\frac{\partial \ln W_{\text{Bo}}}{\partial n_j} \right) dn_j = 0 \quad (3.A8)$$

Parce que les dn_j ne sont pas indépendants, l'expression

$$\frac{\partial \ln W_{\text{Bo}}}{\partial n_j} = 0 \quad (3.A9)$$

n'est pas une solution de l'équation. Pour résoudre cette équation, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. En considérant les contraintes (3.A6) et (3.A7), nous avons comme conditions supplémentaires

$$\sum_{j=\text{niveau}} \varepsilon_j dn_j = 0 \quad (3.A10)$$

et

$$\sum_{j=\text{niveau}} dn_j = 0 \quad (3.A11)$$

Pour résoudre l'équation (3.A8), on multiplie ces deux équations par des coefficients α et $-\beta$, et on résout l'équation

$$d \ln W_{\text{Bo}} = \sum_j \left(\frac{\partial \ln W_{\text{Bo}}}{\partial n_j} \right) dn_j + \alpha \sum_j dn_j - \beta \sum_j \varepsilon_j dn_j = 0 \quad (3.A12)$$

On a ainsi

$$d \ln W_{\text{Bo}} = \sum_j \left[\frac{\partial \ln W_{\text{Bo}}}{\partial n_j} + \alpha - \beta \varepsilon_j \right] dn_j \quad (3.A13)$$

Maintenant, tous les dn_j peuvent être traités comme indépendants et la solution de cette équation est

$$\frac{\partial \ln W_{Bo}}{\partial n_j} + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0 \quad (3.A14)$$

En dérivant l'équation (3.A5), on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln W_{Bo}}{\partial n_j} &= \frac{\partial N}{\partial n_j} + \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\sum_{j=\text{niveau}} n_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\sum_{j=\text{niveau}} n_j \right) + \frac{\partial}{\partial n_j} \left(n_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \right) \\ &= 1 + \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) - 1 = \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \end{aligned} \quad (3.A15)$$

Ainsi, la population du niveau d'énergie j s'écrit

$$n_j = g_j e^{\alpha - \beta \varepsilon_j} \quad (3.A16)$$

On obtient la distribution de Boltzmann en écrivant

$$N = \sum_{j=\text{niveau}} n_j = e^{\alpha} \sum_{j=\text{niveau}} g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.A17)$$

et en éliminant e^{α}

$$n_j = \frac{N g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_{j=\text{niveau}} g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{N g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{q} \quad (3.A18)$$

où q est la fonction de partition moléculaire. Cette formule est intéressante, car elle permet de comparer la différence de population de deux niveaux d'énergie, ε_i et ε_j

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{n_i}{g_i} e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (3.A19)$$

Comme pour la statistique de Fermi-Dirac, on montre que

$$\beta = 1/kT \quad (3.A20)$$

En effet, l'entropie est définie par

$$S = k \ln W_{Bo} = kN + k \sum_{j=\text{niveau}} n_j \ln \left(\frac{g_j}{n_j} \right) \quad (3.A21)$$

soit en développant en utilisant l'équation (3.A18)

$$\begin{aligned}
 S &= kN + k \sum_{j=\text{niveau}} n_j \ln \left(\frac{q e^{\beta \varepsilon_j}}{N} \right) = kN + kN \ln q - kN \ln N + k\beta \sum_{j=\text{niveau}} n_j \varepsilon_j \\
 &= kN + kN \ln q - kN \ln N + k\beta [U - U(T=0)]
 \end{aligned} \tag{3.A22}$$

Ainsi, sachant que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\beta,V,N} = k\beta \tag{3.A23}$$

on vérifie l'équation (3.A20).

Dans le cas d'un gaz monoatomique, la fonction de partition moléculaire se réduit à la fonction de partition de translation. Connaissant les niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte de dimension a, b, c , la fonction de partition de translation est donnée par

$$q_{\text{trans}} = \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT} \right) \right] \left[\sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_y^2}{8mb^2 kT} \right) \right] \left[\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_z^2}{8mc^2 kT} \right) \right] \tag{3.A24}$$

Les niveaux d'énergie étant nombreux et rapprochés, on peut écrire

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT} \right) = \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 kT} \right) dn_x = \frac{a\sqrt{2\pi mkT}}{h} \tag{3.A25}$$

et l'équation (3.A24) se réduit à

$$q_{\text{trans}} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \tag{3.A26}$$

Ainsi, on peut calculer l'entropie d'un gaz monoatomique en développant l'équation (3.A22) pour obtenir

$$\begin{aligned}
 S_{\text{trans}} &= kN + kN \ln q + k\beta [U - U(T=0)] \\
 &= knN_{\text{Av}} + knN_{\text{Av}} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3nR}{2} \\
 &= \frac{5nR}{2} + nR \ln \left[\frac{kT}{p} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]
 \end{aligned} \tag{3.A27}$$

Cette équation s'appelle l'équation de Sackur-Tetrode.

TRANSPORT EN SOLUTION

4.1 TRANSPORT DANS LES SOLUTIONS IONIQUES

Pour toute phase fluide, on peut distinguer deux types de transport de masse:

- la convection liée à l'agitation thermique ou mécanique,
- le transport dû à un gradient de potentiel chimique, voire électrochimique dans le cas des ions.

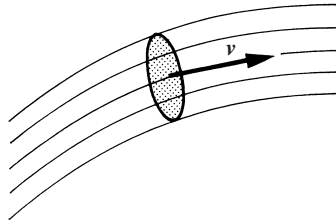


Fig. 4.1 Lignes de flux à travers une surface.

La convection est le mouvement des espèces ioniques ou neutres avec la solution qui les entoure. Le flux J_i d'une espèce i à travers un élément de surface s'écrit alors

$$J_i = c_i v \quad (4.1)$$

où v est le vecteur vitesse de la solution. La dimension d'un flux est un nombre de moles par unité de temps et de surface.

4.1.1 Gradient de potentiel électrochimique

Considérons une espèce ionique sous l'action d'un gradient de potentiel électrochimique. La force motrice entraînant le déplacement de cet ion est un gradient de potentiel électrochimique

$$F = -\frac{1}{N_A} \text{grad } \tilde{\mu} \quad (4.2)$$

où $\tilde{\mu}$ est le potentiel électrochimique pour une mole d'ions défini par l'équation (1.73) et où N_A est la constante d'Avogadro. Le mouvement de l'ion dans un solvant visqueux est limité par une force de friction f proportionnelle à la vitesse de déplacement de l'ion

$$f = -\zeta v \quad (4.3)$$

La résolution de l'équation de Newton (fig. 4.2)

$$f + F = ma \quad (4.4)$$

montre que la vitesse tend rapidement vers une valeur stationnaire (comme pour la chute d'une bille dans un liquide visqueux sous l'action de la gravité).

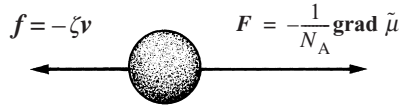


Fig. 4.2 Bilan de forces sur une sphère dans un milieu visqueux.

□ EXEMPLE

Calculons la loi de vitesse d'une bille tombant dans un liquide visqueux sous l'action de la gravité.

A partir de l'équation (4.4), l'équation différentielle à résoudre est :

$$f + F = -\zeta v + mg = m \frac{dv}{dt}$$

Si la vitesse est nulle au temps $t = 0$, la loi de vitesse s'écrit

$$v = \frac{mg}{\zeta} \left[1 - e^{-\frac{\zeta t}{m}} \right]$$

On voit ainsi que la vitesse tend vers une valeur stationnaire. □

Ainsi, la force de friction devient égale à l'opposé de la force motrice, et la vitesse stationnaire est donnée par

$$v = -\frac{1}{N_A \zeta} \text{grad } \tilde{\mu} \quad (4.5)$$

Le flux proportionnel à la vitesse et à la concentration s'écrit ainsi

$$J_i = c_i v = -\frac{c_i}{N_A \zeta} \text{grad } \tilde{\mu}_i = -c_i \tilde{u}_i \text{grad } \tilde{\mu}_i \quad (4.6)$$

\tilde{u}_i s'appelle la **mobilité électrochimique** définie de façon générale comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse et la force motrice ($\text{mol}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{J}^{-1}$).

Par définition, la mobilité électrochimique est toujours positive.

En considérant que l'ion est une sphère de rayon r , l'hydrodynamique (annexe 4.A, p. 228) nous enseigne que la constante de friction ζ est égale à

$$\zeta = 6\pi\eta r \quad (4.7)$$

Cette expression est valable dans le cas de sphères solides où la vitesse des molécules de solvant à la surface de la sphère est égale à celle de la sphère (condition *stick*), η étant la viscosité du solvant ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$); par contre

$$\zeta = 4\pi\eta r \quad (4.8)$$

dans le cas où la sphère est fluide comme par exemple pour des bulles d'air montant dans l'eau (condition *slip*). Il est intéressant de noter au passage que cette théorie hydrodynamique est basée sur une approche macroscopique considérant le liquide comme un milieu homogène visqueux, et qu'«à l'insu de son plein gré» l'équation (4.7) trouve ici une application pour traiter de mouvement d'ions et de molécules dans un solvant lui-même composé de molécules ayant des modes de translation, de rotation et de vibration.

En développant l'expression du potentiel électrochimique pour une solution idéalement diluée en tenant compte du terme osmotique lié à la pression, on a

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\ominus + RT \ln c_i + \bar{V}_i p + z_i F \phi \quad (4.9)$$

où \bar{V}_i est le volume partiel molaire. On obtient ainsi l'expression générale du flux sous gradient de potentiel électrochimique

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \mu_i - z_i F c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \phi - c_i \tilde{u}_i \bar{V}_i \mathbf{grad} p \quad (4.10)$$

4.1.2 Lois empiriques de Fick et d'Ohm

Dans ce paragraphe, nous allons examiner comment cette loi générale explique les lois empiriques observées pour la diffusion, la migration et le mouvement sous pression.

La diffusion

La première loi empirique de Fick stipule que le flux de diffusion, pour lequel la seule force motrice est un gradient de concentration ($\mathbf{grad} \phi = \mathbf{grad} p = 0$), est proportionnel à ce gradient. Dans le cas des systèmes linéaires, le flux de diffusion est ainsi donnée par

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{\phi,p} \quad (4.11)$$

D_i , tel qu'il est défini dans cette équation, n'est qu'un coefficient de proportionnalité appelé **coefficient de diffusion** exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et plus familièrement en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est important de souligner que les phénomènes de diffusion en solution ne peuvent être observés si l'agitation thermique, voire mécanique, homogénéise la concentration des solutés. Les phénomènes de diffusion en solution ne peuvent en fait être observés que près de parois solides. En effet, à l'interface solide | liquide, il existe une couche de solution «stagnante» appelée **couche de diffusion** d'épaisseur de l'ordre du micromètre (chap. 7). Ainsi, les phénomènes de diffusion sont souvent mesurés dans des systèmes poreux (membrane en verre fritté, gel de polyacrylamide, membranes de dialyse, etc.) où les phénomènes de convection sont négligeables. La loi empirique de Fick se vérifie aisément en mesurant le flux par exemple de colorants entre deux récipients contenant des concentrations différentes et séparés par une membrane poreuse. On observe alors que le flux initial est proportionnel à la différence de concentrations et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. La couleur dans les récipients est constante de par l'agitation thermique ou mécanique.

Par comparaison avec l'équation phénoménologique (4.10), on obtient

$$D_i = RT \tilde{u}_i = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (4.12)$$

car

$$\text{grad } \mu_i = \frac{RT}{c_i} \text{grad } c_i \quad (4.13)$$

La relation entre le coefficient de diffusion et la mobilité électrochimique s'appelle **loi d'Einstein**, et celle entre le coefficient de diffusion et la viscosité s'appelle **équation de Stokes-Einstein**. On verra à la section 4.6 que la diffusion peut être expliquée par une approche statistique.

La migration

Un courant électrique est défini comme un *débit de charges positives* entre deux surfaces équipotentielles, par exemple de potentiel V_A et V_B (fig. 4.3). Dans le cas de conducteurs métalliques, ce débit est égal à l'opposé du flux d'électrons entre ces deux surfaces multiplié par l'aire de la section du conducteur. Un courant est exprimé en ampères ($A = C \cdot s^{-1}$).

Une loi empirique de proportionnalité entre le courant de A vers B et la tension aux bornes d'un conducteur métallique, appelée **loi d'Ohm**, s'écrit

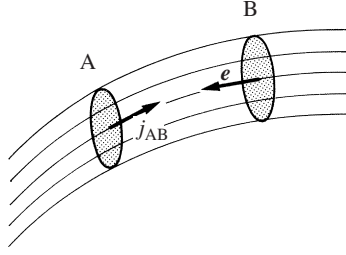


Fig. 4.3 Lignes de courant dans un conducteur.

$$R I_{A \rightarrow B} = V_A - V_B \quad (4.14)$$

où R est la résistance définie comme coefficient de proportionnalité ayant pour dimension l'ohm ($\Omega = V \cdot A^{-1}$). Dans les conducteurs ioniques, cette loi est également observée pour chaque espèce ionique et la densité de courant \mathbf{j}_i qui est un flux de charge portée par les espèces i s'écrit

$$\mathbf{j}_i = z_i F \mathbf{J}_i = -\sigma_i \mathbf{grad} \phi = \sigma_i \mathbf{E} \quad (4.15)$$

où σ_i est défini comme un coefficient de proportionnalité appelé **conductivité ionique** ayant pour dimension $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ou encore Siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$) voire encore $S \cdot cm^{-1}$. Un Siemens est défini par $S = \Omega^{-1}$. Il ne faut pas confondre la conductivité et la conductance $G(S)$; cette dernière étant définie comme l'inverse d'une résistance.

Une comparaison avec l'équation phénoménologique (4.10), où la seule force motrice est le champ électrique défini comme le gradient du potentiel électrique ($\mathbf{grad} \phi = \mathbf{grad} p = \mathbf{0}$) nous montre que

$$\sigma_i = z_i^2 F^2 c_i \tilde{u}_i = z_i F c_i u_i = \lambda_i c_i = z_i^2 F^2 \frac{D_i c_i}{RT} \quad (4.16)$$

où u_i s'appelle la **mobilité électrique** ou parfois la **mobilité électrophorétique** ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$):

$$u_i = z_i F \tilde{u}_i \quad (4.17)$$

Elle est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse et le champ électrique

$$\mathbf{v}_i = -z_i F \tilde{u}_i \mathbf{grad} \phi = z_i F \tilde{u}_i \mathbf{E} = u_i \mathbf{E} \quad (4.18)$$

Par définition, la mobilité électrique est positive pour les cations et négative pour les anions.

λ_i s'appelle la **conductivité ionique molaire**:

$$\lambda_i = z_i F u_i = \frac{\sigma_i}{c_i} \quad (4.19)$$

ayant pour unité familière $\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Cette partie de la chimie physique des solutions électrolytes est encombrée d'un vocabulaire multiple et souvent désuet. Ceci est dû au fait que les études expérimentales ont précédé les études théoriques et que ce domaine a progressé à partir de lois empiriques, avec leur vocabulaire propre. En particulier, il faut être vigilant quant à la définition de la mobilité électrique utilisée jadis comme étant égale à la valeur absolue du rapport vitesse sur champ électrique. Dans ce cas, la conductivité ionique molaire est égale au produit de la valeur absolue de la charge, de la mobilité électrique et de la constante de Faraday. De plus, certains anciens ouvrages parlent de conductivité ionique équivalente (un équivalent étant défini comme une mole de cations monovalents); cette conductivité ionique équivalente était définie comme étant égale à $\lambda_i/|z_i|$.

Equation de Nernst-Planck

En présence de diffusion et de migration, l'équation (4.10) se réduit à

$$\mathbf{J}_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \mu_i - z_i F c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \phi = -D_i \left[\mathbf{grad} c_i - \frac{z_i F c_i}{RT} \mathbf{grad} \phi \right] \quad (4.20)$$

Cette équation est connue comme l'*équation de Nernst-Planck*.

La pression

Le flux osmotique de l'espèce i généré par les différences de pression, comme par exemple dans la filtration par osmose inverse, s'écrit

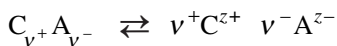
$$\mathbf{J}_i = -c_i \tilde{u}_i \bar{V}_i \mathbf{grad} p \quad (4.21)$$

4.2 CONDUCTIVITÉ DES ÉLECTROLYTES

4.2.1 Conductivité molaire limite

Nous avons introduit le concept de conductivité ionique molaire λ_i . Dans ce paragraphe, nous étudions le rapport entre la densité de courant et la différence de potentiel (tension) dans un électrolyte contenant plusieurs espèces ioniques.

Pour un électrolyte $C_{v^+}A_{v^-}$ dissocié en solution



la densité de courant total est

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_+ + \mathbf{j}_- = -(\sigma_+ + \sigma_-) \mathbf{grad} \phi = -\sigma \mathbf{grad} \phi = \sigma \mathbf{E} \quad (4.22)$$

Une comparaison avec la loi d'Ohm nous montre que la conductivité σ (parfois notée κ) est l'inverse de la résistivité

$$\sigma = 1/\rho \quad (4.23)$$

On définit la **conductivité molaire** d'un électrolyte comme le rapport de la conductivité sur la concentration

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{sel}}} = \frac{\sigma_+ + \sigma_-}{c_{\text{sel}}} = \frac{v_+ \sigma_+}{c_+} + \frac{v_- \sigma_-}{c_-} = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (4.24)$$

Sa dimension est familièrement exprimée en $\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$. (Il convient de faire attention aux unités si la conductivité est donnée en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et la concentration en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, car on a alors $\Lambda_m = 1000 \sigma/c$.)

Tableau 4.1 Conductivité molaire à 25°C
(R.A. Robinson & R.H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959).

c_{sel}/M	$\Lambda_m \text{ NaCl}$ / $\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\Lambda_m \text{ KCl}$ / $\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\Lambda_m \text{ BaCl}_2$ / $\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	$\Lambda_m \text{ LaCl}_3$ / $\text{S}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^2$
0 (limite)	126,45	149,85	139,98	146,0
0,0005	124,51	147,81	134,34	135,21
0,001	123,74	146,95	132,27	131,16
0,005	120,64	143,55	123,94	118,11
0,01	118,53	141,27	119,09	111,25
0,02	115,76	138,34	—	—
0,05	111,06	133,37	105,19	94,95
0,1	106,74	128,96	98,68	87,89
0,2	101,71	124,08	—	—
0,5	93,62	117,27	80,60	66,68
1	85,76	111,87	68,98	51,15
1,5	79,86	108,27	—	—
2	74,71	105,23	—	—
3	65,57	99,46	—	—
4	57,23	93,46	—	—
5	49,46	—	—	—

Comme le montre les données du tableau 4.1, la conductivité molaire d'un électrolyte varie avec la concentration et atteint une valeur limite Λ_m° pour les solutions idéalement diluées appelée **conductivité molaire limite**.

Pour ces solutions idéalement diluées où l'on peut négliger les interactions ion-ion, la conductivité ionique molaire tend aussi vers une valeur limite λ_i° appelée **conductivité ionique molaire limite**.

On définit alors la conductivité molaire limite de l'électrolyte comme la combinaison linéaire des conductivités ioniques molaires limites

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+^\circ + \nu_- \lambda_-^\circ$$

(4.25)

Le tableau 4.2 donne les conductivités ioniques molaires limites de quelques ions usuels.

□ EXEMPLE

La conductivité molaire limite du ZnCl_2 est

$$\Lambda_m^\circ \text{ZnCl}_2 = \lambda_{\text{Zn}^{2+}}^\circ + 2 \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ = 105,6 + 2 \times 76,3 = 258,2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

□

D'un point de vue purement électrique, on peut considérer un électrolyte comme un système de résistances en parallèle, chaque résistance correspondant au transport du courant par un ion comme l'illustre de façon schématique la figure 4.4.

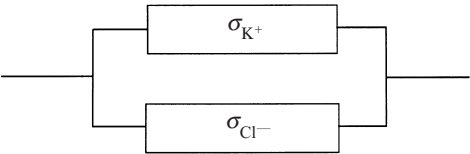


Fig. 4.4 Circuit électrique équivalent pour la migration dans une solution de KCl.

Tableau 4.2 Conductivité ionique molaire limite à 25°C
(R.A. Robinson & R.H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959).

Cation	$\lambda_i^\circ / \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Anion	$\lambda_i^\circ / \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	77,8	I ⁻	76,4
Cs ⁺	77,3	NO ₃ ⁻	71,5
NH ₄ ⁺	73,6	ClO ₄ ⁻	67,4
Me ₄ N ⁺	44,9	SCN ⁻	66,0
Mg ²⁺	106,1	SO ₄ ²⁻	160,0
Ca ²⁺	119,0	Fe(CN) ₆ ³⁻	302,7
Fe ³⁺	204,0	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	442,0

Alors que pour un circuit de résistances en série, la résistance totale est la somme des résistances composant le circuit, pour un circuit de résistances en

parallèle, il est plus facile de parler de conductance car la conductance totale d'un circuit de résistances en parallèle est égale à la somme des conductances composant ce circuit. Ceci explique pourquoi, dans le cas des solutions électrolytiques, nous parlerons plus facilement en termes de conductance que de résistance.

Dans le cas de solutions diluées, chaque ion transporte ainsi du courant dans sa branche de circuit sans interagir avec le mouvement des autres ions.

De façon générale, on appelle **nombre de transport** la fraction de courant portée par chaque ion. Ainsi pour le cation, on a

$$t_+ = \frac{j_+}{j} = \frac{\sigma_+}{\sigma} = \frac{v_+ \lambda_+}{\Lambda_m} \quad (4.26)$$

□ EXEMPLE

Dans le cas du KCl, les conductivités ioniques molaires limites sont presque égales

$$\lambda_{K^+}^\circ = 73,52 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\lambda_{Cl^-}^\circ = 76,34 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ceci est équivalent à deux résistances à peu près égales en parallèle, le courant étant transporté de façon égale par les deux ions $t_{K^+} = 0,49, t_{Cl^\pm} = 0,51$. Si on remplace le potassium par le proton dont la conductivité ionique molaire limite est $\lambda_{H^+}^\circ = 350 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, la majorité du courant (82 %) sera transportée par le proton et 18 % par le chlorure $t_{H^+} = 0,82, t_{Cl^\pm} = 0,18$.

Pour $ZnCl_2$, les nombres de transport sont respectivement $t_{Zn^{2+}} = 0,41, t_{Cl^\pm} = 0,59$. □

La raison pour laquelle la conductivité ionique molaire limite du proton est si élevée est due au mécanisme de la **protomobilité**. Si l'on considère qu'un ion se déplace par sauts successifs entraînant avec lui une partie de sa couche d'hydratation, il avait été proposé par de Grotthus (1806) que le proton se déplace plutôt par «réactions en chaînes» de cassure de liaisons covalentes se reformant à la place de liaisons hydrogènes comme illustré sur la figure 4.5, le transport de protons se faisant le long de chaînes de quelques molécules d'eau.

De plus, il faut être attentif que lorsqu'on écrit le proton sous la forme chimique H_3O^+ , ceci représente déjà une simplification majeure. En effet, certains travaux théoriques tendent à prouver que la forme la plus stable du proton aqueux fait intervenir des complexes de plus grande taille telle que $H_9O_4^+$, c'est-à-dire un ion H_3O^+ entouré de trois molécules d'eau et appelé cation d'Eigen. D'autres travaux ont mis en évidence le partage d'un proton par deux molécules d'eau pour former le cation de Zundel $H_5O_2^+$. Ce qui est clair est que l'hydratation d'un proton fait intervenir plusieurs molécules d'eau reliées par un réseau de liaisons hydrogènes, et que le déplacement de la charge ne s'effectue pas par le déplacement physique d'un proton, mais par un changement en chaîne de la coordination des molécules d'eau.

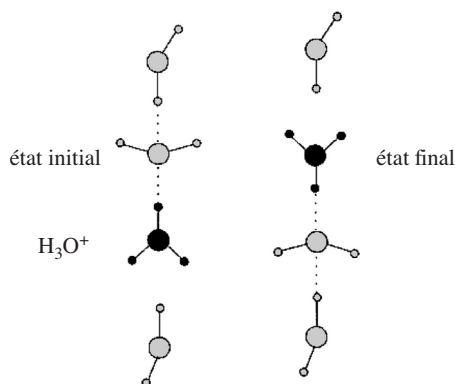


Fig. 4.5 Schéma de protomobilité par «diffusion structurale» (adapté de A.A. Kornyshev *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, 107 (2003) 3351) .

4.2.2 Mesure des conductivités

De la même manière que la résistance électrique d'un matériau dépend de sa résistivité et de ses dimensions géométriques, la résistance d'une solution électrolytique dépendra de sa conductivité et des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure.

Dans le cas d'un conducteur linéaire (fig. 4.6(a)), la loi d'Ohm s'écrit comme la circulation du vecteur champ électrique

$$V_A - V_B = \int_A^B \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = \int_A^B \rho \mathbf{j} \cdot d\mathbf{l} = \rho j l \quad (4.27)$$

et le courant comme un flux à travers une surface

$$I = \iint_S \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = jS \quad (4.28)$$

Ainsi, la résistance d'un conducteur linéaire s'écrit

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (4.29)$$

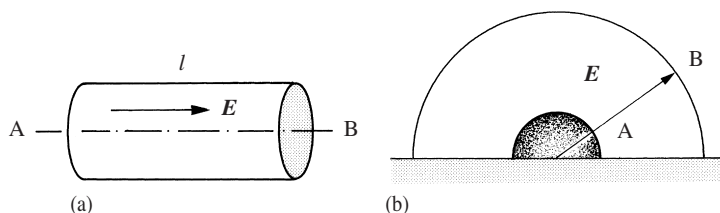


Fig. 4.6 Conduction linéaire (a) et conduction hémisphérique (b).

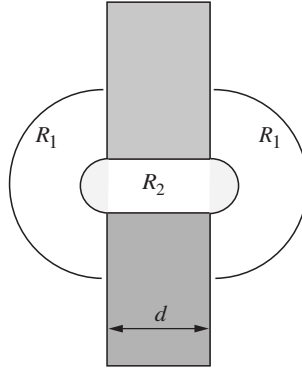
Dans le cas d'un courant I entre deux électrodes hémisphériques concentriques (fig. 4.6(b)), la résistance peut se calculer par la même méthode

$$V_A - V_B = \int_A^B \rho \mathbf{j} \cdot d\mathbf{r} = \int_A^B \rho \frac{I}{2\pi r^2} dr = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \quad (4.30)$$

□ EXEMPLE

Calculer la résistance d'un micropore de rayon r dans un film d'épaisseur d dans une solution de résistivité ρ .

On peut considérer le système comme trois résistances en série.



De chaque côté du film, en négligeant la résistance à l'intérieur des hémisphères de rayon r (grisés), la résistance R_1 est donnée par l'équation (4.30) qui se réduit à

$$R_1 = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_\infty} \right) = \frac{\rho}{2\pi r}$$

La résistance à l'intérieur du micropore est donnée par l'équation (4.29) qui s'écrit dans ce cas

$$R_2 = \frac{\rho d}{\pi r^2}$$

La résistance totale est donc

$$R = 2R_1 + R_2 = \frac{\rho}{\pi r} \left(1 + \frac{d}{r} \right)$$

De plus, si le rayon du trou est faible par rapport à l'épaisseur du film, cette équation se réduit à

$$R = \frac{\rho d}{\pi r^2}$$

□

Les cellules de mesure de conductivité classique sont souvent composées de deux électrodes planes et rectangulaires se faisant face. Etant donné que la géométrie exacte d'une telle cellule de mesure est difficile à déterminer et que la distribution des lignes de courant n'est pas uniforme comme illustrée par la figure 4.7, nous

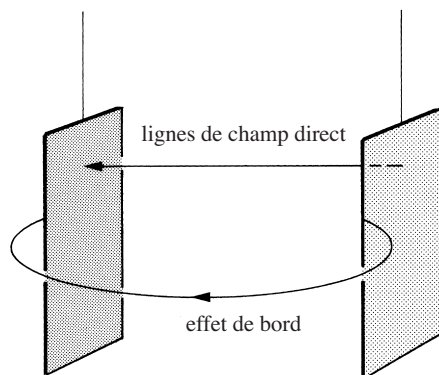


Fig. 4.7 Lignes de champ entre deux électrodes parallèles.

appellerons **constante de cellule** k_{cellule} l'équivalent du rapport l/S dans l'équation (4.29) dont l'unité est m^{-1} . Pour chaque cellule de mesure, cette constante peut être déterminée par calibration en mesurant la résistance de solutions de conductivité bien connues (par exemple KCl). La constante de cellule est alors directement proportionnelle à la résistance mesurée

$$k_{\text{cellule}} = \sigma_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{Mesurée}} \quad (4.31)$$

D'un point de vue pratique, la conductivité d'une solution est mesurée avec une tension alternative afin d'éviter des changements de composition chimique de la solution que l'on aurait avec une tension continue en raison des réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode. En tension alternative, il est important de réduire les effets capacitifs et à cet effet, on utilise des électrodes avec des surfaces spécifiques larges telles que des électrodes en noir de platine ou platine amorphe. Les fréquences de travail des conductimètres sont en général de l'ordre du kHz.

□ EXEMPLE

Une cellule de mesure de conductivité à 25°C indique une résistance de 747,5 Ω pour une solution de KCl 0,01 M, et une valeur de 876 Ω lorsque l'électrolyte est une solution de CaCl_2 0,005 M.

Calculons la conductivité et la conductivité molaire de la solution de chlorure de calcium avec les données des tableaux 4.1 et 4.2. Tout d'abord, calculons la constante de cellule à l'aide de l'équation (4.31)

$$\begin{aligned} k_{\text{cellule}} &= R_{\text{KCl}} \cdot \sigma_{\text{KCl}} = R_{\text{KCl}} \cdot \Lambda_{\text{m KCl}} \cdot c_{\text{KCl}} \\ &= 747,5(\Omega) \cdot 141,27(\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 10^{-5}(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}) = 1,056 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Expérimentalement, il est clair qu'il faut mesurer la constante de cellule pour diverses dilutions.

Avec cette valeur, nous pouvons calculer la conductivité de la solution du chlorure de calcium

$$\sigma_{\text{CaCl}_2} = \frac{k_{\text{cellule}}}{R_{\text{CaCl}_2}} = \frac{1,056}{876} = 1,20 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

et ainsi la conductivité molaire de CaCl_2

$$\Lambda_{\text{m CaCl}_2} = \frac{\sigma_{\text{CaCl}_2}}{c_{\text{CaCl}_2}} = \frac{1,20 \cdot 10^{-3} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})}{5 \cdot 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})} = 241,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur est inférieure à la conductivité molaire limite de CaCl_2

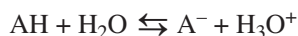
$$\Lambda_{\text{m CaCl}_2}^{\circ} = \lambda_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} + 2\lambda_{\text{Cl}^{-}}^{\circ} = 119 + 2 \cdot 76,4 = 271,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ceci est dû aux interactions ion-ion comme décrit au paragraphe 4.3.1. □

4.2.3 Mesure des constantes d'acidité

Pendant de nombreuses années, les mesures conductimétriques ont été fréquemment utilisées pour mesurer les constantes d'acidité des acides faibles. D'ailleurs, la notion même d'acide fort et d'acide faible a pour origine leur caractéristique de conductivité. En effet, un acide fort est par définition un acide dont la conductivité suit la loi de Kohlrausch (sect. 4.3). Un acide faible est alors un acide dont la conductivité molaire est faible aux concentrations moyennes, mais qui augmente rapidement lorsque la concentration diminue.

Considérons la dissociation de l'acide AH



La constante de dissociation correspondante est alors, en négligeant les coefficients d'activité

$$K_A = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^{+}} c_{\text{A}^{-}}}{c_{\text{AH}}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_{\text{total}} \quad (4.32)$$

où α est le degré de dissociation de l'acide et c_{total} est la concentration totale en acide. Dans le cas des faibles concentrations, on peut faire l'hypothèse que le degré de dissociation devient égal au rapport de la conductivité molaire sur la conductivité molaire limite.

$$\alpha = \Lambda_{\text{m}} / \Lambda_{\text{m}}^{\circ} \quad (4.33)$$

Les données de la figure 4.8 représentent des mesures de conductivités molaires en fonction de la concentration. Le problème est qu'il est difficile expérimentalement

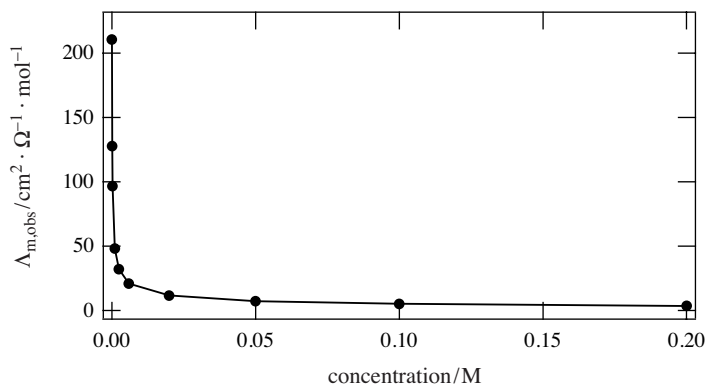


Fig. 4.8 Conductivité molaire de l'acide acétique en solution. $\Lambda_m^\circ = 390,7 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeurs numériques: Robinson & Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959).

d'obtenir une valeur précise de la conductivité molaire limite. Pour ce faire, nous utilisons les propriétés d'additivité des conductivités ioniques molaires limites, comme par exemple

$$\Lambda_m^\circ \text{HOAc} = \Lambda_m^\circ \text{HCl} + \Lambda_m^\circ \text{NaOAc} - \Lambda_m^\circ \text{NaCl} \quad (4.34)$$

Ainsi en combinant les deux équations (4.32) et (4.33), on obtient la *loi de dilution d'Ostwald*

$$c_{\text{total}} \Lambda_m = \frac{(\Lambda_m^\circ)^2 K_A}{\Lambda_m} - K_A \Lambda_m^\circ \quad (4.35)$$

qui permet de déterminer la constante de dissociation en traçant $c_{\text{total}} \Lambda_m$ en fonction de Λ_m^{-1} . A partir des données de la figure 4.8 reportées dans la figure 4.9, on obtient une constante d'association égale à $1,77 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

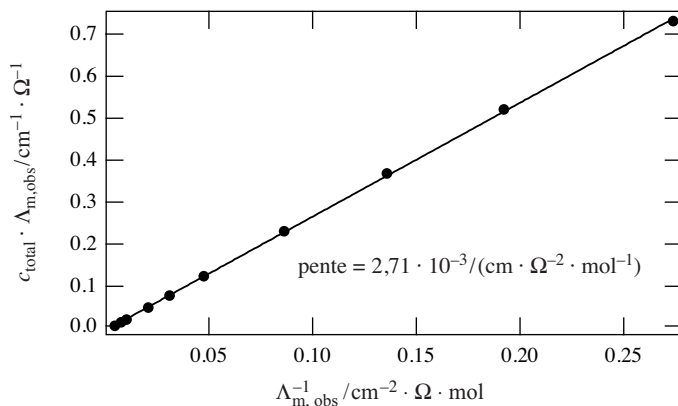


Fig. 4.9 Graphe de l'équation (4.35).

□ EXEMPLE

En 1894, Kohlrausch & Heydweiller ont mesuré la conductivité de l'eau égale à $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. A partir des valeurs du tableau 4.2, estimons la constante d'ionisation de l'eau.

$$\Lambda_{\text{m H}_2\text{O}}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 548,1 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ainsi, en appliquant l'équation (4.24), on peut calculer la concentration en eau dissociée c et faire l'hypothèse que la conductivité molaire est égale à la conductivité molaire limite

$$\begin{aligned} c &= \sigma / \Lambda_{\text{m H}_2\text{O}}^{\circ} = 6,2 \cdot 10^{-6} (\text{m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}) / 548,1 (\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{soit } K_{\text{H}_2\text{O}} = c^2 = 1,28 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

□

4.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LA CONDUCTIVITÉ

4.3.1 Loi de Kohlrausch

La loi de Kohlrausch est une loi empirique qui exprime la dépendance de la conductivité molaire d'un électrolyte en fonction de sa concentration dans le cas des solutions diluées, comme illustré sur la figure 4.10 pour le chlorure de sodium et le chlorure de potassium

$$\Lambda_{\text{m}} = \Lambda_{\text{m}}^{\circ} - K\sqrt{c} \quad (4.36)$$

Cette loi a pour cause l'effet des interactions ion-ion lorsque ces derniers sont soumis à un champ électrique. La loi de Kohlrausch peut être justifiée par une modélisation microscopique du transport en solution et par une approche thermodynamique.

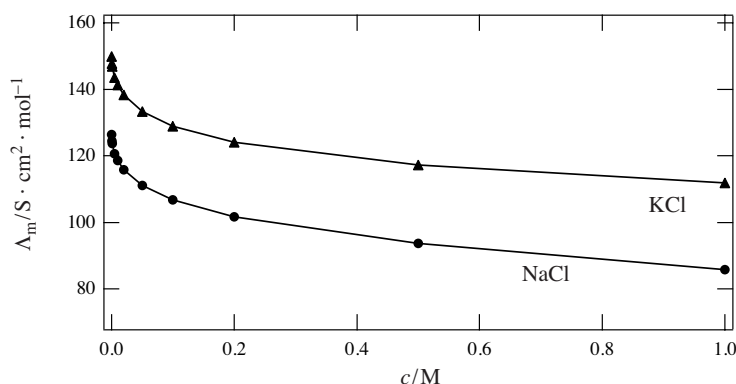


Fig. 4.10 Conductivités molaires de solutions aqueuses de NaCl et KCl.

4.3.2 Approche thermodynamique

En effet, si l'on considère les interactions ion-ion, la solution n'est pas idéalement diluée et on ne peut plus écrire que

$$\mathbf{grad} \mu = \frac{RT}{c} \mathbf{grad} c \quad (4.37)$$

Il faut donc tenir compte des coefficients d'activité (éq. (1.27))

$$\mathbf{grad} \mu = RT \mathbf{grad} \ln a = RT [\mathbf{grad} \ln \gamma + \mathbf{grad} \ln c] \quad (4.38)$$

Ainsi, dans les systèmes unidimensionnels, on voit que

$$J_i = -RT c_i f_i \left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} + \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right] = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (4.39)$$

soit

$$D_i = RT f_i \left[1 + c_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial x}{\partial c_i} \right) \right] \quad (4.40)$$

ou encore

$$D_i = D_i^\circ \left[1 + c_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \right) \right] \quad (4.41)$$

En utilisant la loi de Debye-Hückel pour les électrolytes 1:1 (voir l'équation (3.104) en approximation linéaire)

$$\log \gamma_i^c = -z_i^2 A \sqrt{I_c} = -A \sqrt{c} \quad (4.42)$$

on obtient

$$D_i = D_i^\circ \left[1 - \frac{\ln 10}{2} A \sqrt{c} \right] \quad (4.43)$$

Pour démontrer la loi de Kohlrausch, on fait appel à l'additivité des conductivités ioniques molaires et à la loi d'Einstein:

$$\begin{aligned} \Lambda_m &= v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- = F(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) \\ &= F^2 (v_+ z_+^2 \tilde{u}_+ + v_- z_-^2 \tilde{u}_-) = \frac{F^2}{RT} (v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_-) \end{aligned} \quad (4.44)$$

soit

$$\Lambda_m = \frac{F^2}{RT} (v_+ z_+^2 D_+^\circ + v_- z_-^2 D_-^\circ) \left[1 - \frac{\ln 10}{2} A \sqrt{c} \right] \quad (4.45)$$

On retrouve ainsi pour les électrolytes 1:1

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - K \sqrt{c} \quad (4.46)$$

4.3.3 Effet électrophorétique

Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'ion central se déplace dans un sens opposé à son atmosphère ionique comme l'illustre de façon schématisée la figure 4.11. Par friction, aussi bien l'ion central que l'atmosphère ionique entraînent des molécules de solvant dans leur mouvement. Ceci résulte en une diminution de la conductivité.

La vitesse électrophorétique de l'atmosphère ionique peut être calculée comme celle qui s'exercerait sur une sphère de rayon $1/\kappa$ (rayon moyen de l'atmosphère ionique défini par l'équation (3.88)) et dont la charge serait égale à l'opposé de celle de l'ion central égale à $z_c e$. En régime stationnaire, la force du champ électrique sur l'atmosphère est égale à la force de friction visqueuse, d'où on déduit que

$$v_E = - \frac{z_c e \kappa E}{6\pi\eta} \quad (4.47)$$

Cette équation obtenue d'une façon plutôt simpliste, représente en fait l'approximation au premier degré de la théorie d'Onsager & Fuoss.

L'approche d'Onsager & Fuoss consiste à partir d'un équilibre des forces k_S agissant d'une part sur les molécules de solvants, et d'autre part sur les cations et sur les anions dans une solution au repos

$$n_S k_S = -(n_+ z_+ + n_- z_-) e E \quad (4.48)$$

où n_S , n_+ et n_- représentent les concentrations de molécules de solvant, de cations et d'anions au sein de la solution. La somme des forces df s'exerçant sur une coquille sphérique d'épaisseur dr autour d'un ion central s'écrit

$$\begin{aligned} df &= \left[(n_+^{\text{coq.}} z_+ + n_-^{\text{coq.}} z_-) e E + n_S k_S \right] 4\pi r^2 dr \\ &= \left[(n_+^{\text{coq.}} - n_+) z_+ + (n_-^{\text{coq.}} - n_-) z_- \right] 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (4.49)$$

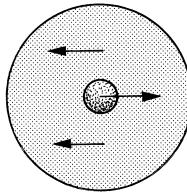


Fig. 4.11 Effet électrophorétique.

en faisant l'hypothèse que la concentration en solvant est uniforme. Si l'on considère que chaque coquille est soumise à une force de friction telle que celle décrite par les équations (4.3) et (4.7), on obtient par élimination

$$v_E = \int_{r=a}^{\infty} \frac{eE}{6\pi r \eta} \left[(n_+^{\text{coq.}} - n_+)z_+ + (n_-^{\text{coq.}} - n_-)z_- \right] 4\pi r^2 dr \quad (4.50)$$

En admettant que la distribution des ions dans la coquille sphérique obéit à une distribution de Boltzmann (éq. (3.62))

$$n_{\pm}^{\text{coq.}} = n_{\pm} e^{-z_{\pm} e \phi(r) / kT} \quad (4.51)$$

que l'on peut linéariser pour les solutions diluées comme nous l'avons fait pour la théorie de Debye-Hückel, et en admettant que le potentiel électrique autour de l'ion central est donné par l'équation (3.81)

$$\phi(r) = \frac{z_c e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{\pm \kappa r}}{r} \quad (4.52)$$

l'équation (4.50) devient

$$\begin{aligned} v_E &= \frac{2e^2 E}{3\eta kT} [n_+ z_+^2 + n_- z_-^2] \int_{r=a}^{\infty} \phi(r) r \, dr \\ &= \frac{z_c e^3 E}{6\pi \epsilon_0 \epsilon_r \eta kT} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] [n_+ z_+^2 + n_- z_-^2] \int_{r=a}^{\infty} e^{\pm \kappa r} dr \\ &= - \frac{z_c e^3 E}{6\pi \epsilon_0 \epsilon_r \eta kT} \left[\frac{1}{1 + \kappa a} \right] [n_+ z_+^2 + n_- z_-^2] \end{aligned} \quad (4.53)$$

Le dernier terme entre crochet représente deux fois la force ionique, et peut être exprimé en fonction de la distance réciproque de Debye définie par l'équation (3.70)

$$n_+ z_+^2 + n_- z_-^2 = \kappa^2 \frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2} \quad (4.54)$$

Ainsi, par substitution, on obtient

$$v_E = - \frac{z_c e E}{6\pi \eta} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (4.55)$$

Le terme $1 + \kappa a$ est lié à la prise en considération de la taille des ions. En négligeant ce terme, on retrouve donc l'équation (4.47).

4.3.4 Effet de relaxation de l'atmosphère ionique

L'origine de cet effet est due au temps de relaxation de l'atmosphère ionique qui varie entre 1 μ s et 1 ns suivant les concentrations. En première approximation, le temps de relaxation peut être estimé à partir de l'équation d'Einstein-Smoluchowski (4.181):

$$\tau_R = \frac{(1/\kappa)^2}{2D} \quad (4.56)$$

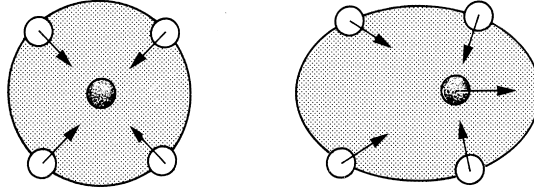


Fig. 4.12 Relaxation de l'atmosphère ionique.

En effet, lors du mouvement de l'ion central et de son atmosphère sous l'effet du champ électrique, il y a rupture de la symétrie sphérique. Ceci se traduit par une force de rappel de l'atmosphère ionique sur l'ion central, et τ_R représente un temps caractéristique pour que l'ion central retrouve une atmosphère.

La théorie d'Onsager-Falkenhagen qui permet de modéliser les phénomènes de relaxation de l'atmosphère ionique présente une complexité mathématique qui dépasse le cadre de cet ouvrage. Le concept principal de cette théorie est de considérer que le champ électrique E est partiellement compensé par un *champ de relaxation* ΔE tel que

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{z_+ z_- e^2}{12\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (4.57)$$

avec

$$q = \frac{-z_+ z_-}{z_+ - z_-} \left(\frac{\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ}{z_+ \lambda_-^\circ - z_- \lambda_+^\circ} \right) \quad (4.58)$$

Ce paramètre q se réduit à 1/2 dans le cas des électrolytes symétriques.

Ainsi, la force exercée sur une coquille d'épaisseur dr autour d'un ion central s'écrit

$$\left[(n_+^{\text{coq}} z_+ + n_-^{\text{coq}} z_-) e(E + \Delta E) + n_S k_S \right] 4\pi r^2 dr \quad (4.59)$$

et un calcul similaire au précédent nous donne une expression similaire à l'équation (4.55) soit

$$v_E = -\frac{z_c e (E + \Delta E)}{6\pi\eta} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (4.60)$$

La vitesse de l'ion central ralentie par la relaxation de l'atmosphère ionique s'écrit alors

$$v_R = \tilde{u}_c^\circ z_c F (E + \Delta E) \quad (4.61)$$

En combinant l'effet électrophorétique et l'effet de relaxation de l'atmosphère ionique, on peut calculer la conductivité molaire d'un électrolyte

$$v = v_R + v_E = \tilde{u}_c^\circ z_c F (E + \Delta E) - \frac{z_c e (E + \Delta E)}{6\pi\eta} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (4.62)$$

La mobilité électrique résultante s'écrit alors

$$u_{\text{app}} = \frac{v}{E} = \tilde{u}_c^\circ z_c F \left(1 - \frac{1}{6\pi\eta\tilde{u}_c^\circ N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (4.63)$$

Ainsi, les conductivités ioniques molaires définies par l'équation (4.19) sont données par

$$\begin{aligned} \lambda_+ &= z_+ F u_{\text{app}+} = \tilde{u}_+^\circ z_+^2 F^2 \left(1 - \frac{1}{6\pi\tilde{u}_+^\circ \eta N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \\ &= \lambda_+^\circ \left(1 - \frac{z_+^2 F^2}{6\pi\eta\lambda_+^\circ N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned} \lambda_- &= z_- F u_{\text{app}-} = \tilde{u}_-^\circ z_-^2 F^2 \left(1 - \frac{1}{6\pi\tilde{u}_-^\circ \eta N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \\ &= \lambda_-^\circ \left(1 - \frac{z_-^2 F^2}{6\pi\eta\lambda_-^\circ N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \end{aligned} \quad (4.65)$$

La conductivité molaire de la solution s'obtient alors classiquement par combinaison linéaire des conductivités ioniques molaires

$$\begin{aligned} \Lambda_m &= v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \\ &= \left(\Lambda_m^\circ - \frac{(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) F^2}{6\pi\eta N_A} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \end{aligned} \quad (4.66)$$

En négligeant les termes du deuxième ordre et le terme $1 + \kappa a$ lié à la taille de l'ion, on obtient

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - \frac{z_+ z_- e^2 \kappa \Lambda_m^\circ}{12 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k T} \left(\frac{q}{1 + \sqrt{q}} \right) - \frac{(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) F^2 \kappa}{6 \pi \eta N_A} \quad (4.67)$$

Etant donné que la distance réciproque de Debye varie avec la racine carré de la force ionique, on retrouve la loi empirique de Kohlrausch.

□ EXEMPLE

Développons l'équation (4.67) dans le cas du NaCl, CaCl₂ et LaCl₃ et comparons par rapport aux valeurs expérimentales.

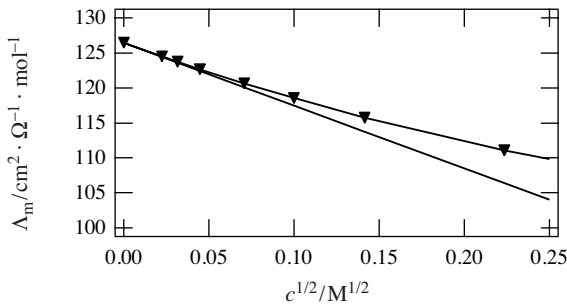
	λ_+° /cm ² · Ω ⁻¹ · mol ⁻¹	λ_-° /cm ² · Ω ⁻¹ · mol ⁻¹	q	$\frac{q}{1 + \sqrt{q}}$
NaCl	50,1	76,4	0,500	0,2929
CaCl ₂	119	76,4	0,464	0,2760
LaCl ₃	209,1	76,4	0,384	0,2371

Pour la distance réciproque de Debye, on peut utiliser l'équation (3.97):

$$\kappa = B \sqrt{I_c} = 3,29 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$$

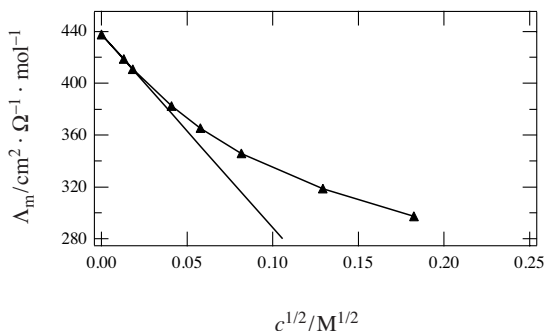
Ainsi, la variation de la conductivité molaire du chlorure de sodium est donnée par:

$$\Lambda_{\text{NaCl}} = \Lambda_{\text{NaCl}}^\circ - \left[\frac{e^2 B \Lambda_{\text{NaCl}}^\circ}{12 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k T} \left(\frac{q_{\text{NaCl}}}{1 + \sqrt{q_{\text{NaCl}}}} \right) + \frac{2 F^2 B}{6 \pi \eta N_A} \right] \sqrt{c_{\text{NaCl}}}$$



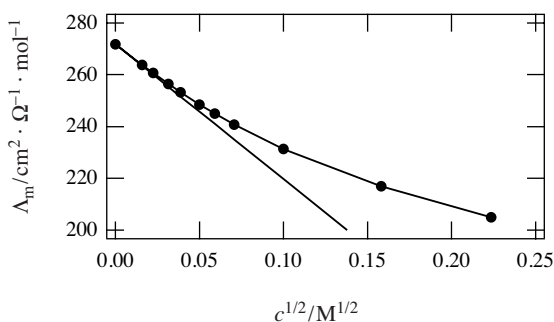
Pour le chlorure de calcium:

$$\Lambda_{\text{CaCl}_2} = \Lambda_{\text{CaCl}_2}^\circ - \left[\frac{2 e^2 B \sqrt{3} \Lambda_{\text{CaCl}_2}^\circ}{12 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k T} \left(\frac{q_{\text{CaCl}_2}}{1 + \sqrt{q_{\text{CaCl}_2}}} \right) + \frac{6 F^2 B \sqrt{3}}{6 \pi \eta N_A} \right] \sqrt{c_{\text{CaCl}_2}}$$



et pour le chlorure de lanthane :

$$\Lambda_{\text{LaCl}_3} = \Lambda_{\text{LaCl}_3}^\circ - \left[\frac{3e^2 B \sqrt{6} \Lambda_{\text{LaCl}_3}^\circ}{12\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \left(\frac{q_{\text{LaCl}_3}}{1 + \sqrt{q_{\text{LaCl}_3}}} \right) + \frac{4F^2 B \sqrt{6}}{6\pi\eta N_A} \right] \sqrt{c_{\text{LaCl}_3}}$$



Les valeurs expérimentales des graphes ci-dessus sont tirées de Robinson & Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 1959. Les droites représentent les équations respectives. □

Ces résultats valident la modélisation de la loi de Kohlrausch basée sur l'action combinée de l'effet électrophorétique et de la relaxation de l'atmosphère ionique. On peut ainsi conclure que la loi expérimentale de Kohlrausch a pour cause les interactions ion-ion.

4.3.5 Effet de relaxation à hautes fréquences

Le temps de relaxation de l'atmosphère ionique est de l'ordre de 10 à 100 ns, et si l'on mesure la conductivité d'une solution en utilisant une source de tension à hautes fréquences dans la gamme des fréquences radio e.g. 10 MHz, l'atmosphère ionique n'est plus en mesure de suivre la vitesse de mouvement des ions, et ainsi les

conductivités mesurées sont plus grandes. Cet effet prédit par Debye et Falkenhagen a été vérifié expérimentalement en 1928 par Sack et prit ainsi le nom d'*effet Debye-Falkenhagen* ou d'*effet Sack*.

Un autre effet peut être observé en plaçant une solution électrolytique dans un champ électrique assez fort pour que l'ion central traverse rapidement son nuage ionique sans que ce dernier ne puisse suivre. L'ion n'étant plus retardé par un effet électrophorétique a une plus grande mobilité, et les conductivités mesurées sont plus grandes. Ce deuxième effet s'appelle l'*effet Wien*.

4.4 FRICTION DIÉLECTRIQUE

Dans la section précédente, nous avons parlé de la diminution de la conductivité induite par les interactions ions-ions. Dans cette section, nous allons nous intéresser à la diminution de conductivité dans les solvants polaires induite par les interactions ion-dipôles. Avant d'aborder cette question de friction diélectrique du solvant sur le mouvement de l'ion, il est utile de compléter nos connaissances des interactions ion-dipôles et de considérer le champ électrique induit par un dipôle.

4.4.1 Le champ électrique créé par un dipôle

Le champ électrique étant défini comme le gradient du potentiel électrique

$$\mathbf{E} = -\mathbf{grad} V \quad (4.68)$$

l'expression du potentiel généré par un dipôle (équ. (3.48)) permet d'écrire

$$4\pi\epsilon_0 \mathbf{E} = -\mathbf{grad} \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = -(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{grad} \left(\frac{1}{r^3} \right) - \frac{1}{r^3} \mathbf{grad} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \quad (4.69)$$

$\mathbf{grad} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})$ étant par la définition du vecteur gradient égal à \mathbf{p} . En effet, on a

$$\begin{aligned} \mathbf{grad} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} (p_x x) + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} (p_y y) + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} (p_z z) \\ &= \mathbf{i} p_x + \mathbf{j} p_y + \mathbf{k} p_z = \mathbf{p} \end{aligned} \quad (4.70)$$

D'autre part, nous avons

$$\mathbf{grad} \left(\frac{1}{r^3} \right) = -\frac{3}{r^4} \mathbf{grad} r = -\frac{3 \mathbf{r}}{r^5} \quad (4.71)$$

En effet, si $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$,

$$\mathbf{grad} r = \mathbf{i} \frac{\partial r}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial r}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{\mathbf{r}}{r} = \hat{\mathbf{r}} \quad (4.72)$$

car

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} 2x = \frac{x}{r} \quad (4.73)$$

Ainsi, le champ s'écrit

$$\mathbf{E} = \frac{3 \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi \epsilon_0 r^5} \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}}{4\pi \epsilon_0 r^3} \quad (4.74)$$

En développant les produits scalaires, on obtient

$$4\pi\epsilon_0 E_x = \frac{3x^2 - r^2}{r^5} p_x + \frac{3xy}{r^5} p_y + \frac{3xz}{r^5} p_z \quad (4.75)$$

$$4\pi\epsilon_0 E_y = \frac{3yx}{r^5} p_x + \frac{3y^2 - r^2}{r^5} p_y + \frac{3yz}{r^5} p_z \quad (4.76)$$

$$4\pi\epsilon_0 E_z = \frac{3zx}{r^5} p_x + \frac{3zy}{r^5} p_y + \frac{3z^2 - r^2}{r^5} p_z \quad (4.77)$$

soit en notation de tenseur

$$\mathbf{E} = -\mathbf{T} \cdot \mathbf{p} \quad (4.78)$$

où le signe négatif est dû à l'usage, et où le tenseur du champ dipolaire \mathbf{T} est défini par

$$\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \begin{pmatrix} 1 - \frac{3x^2}{r^2} & -\frac{3xy}{r^2} & -\frac{3xz}{r^2} \\ -\frac{3yx}{r^2} & 1 - \frac{3y^2}{r^2} & -\frac{3yz}{r^2} \\ -\frac{3zx}{r^2} & -\frac{3zy}{r^2} & 1 - \frac{3z^2}{r^2} \end{pmatrix} \quad (4.79)$$

En notation tenseur, on écrira

$$\mathbf{T} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\mathbf{I} - \frac{3 \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}}{r^2} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\mathbf{I} - 3 \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{r}}) \quad (4.80)$$

où \mathbf{I} est le *tenseur unitaire*.

4.4.2 Relaxation des diélectriques

D'un point de vue macroscopique, les solvants polaires peuvent être considérés comme des milieux diélectriques homogènes (§ 1.1.3). On a déjà vu qu'à hautes fréquences, les diélectriques ont une certaine inertie comme l'illustre la diminution de la permittivité relative lorsque la fréquence de la perturbation augmente. Ainsi,

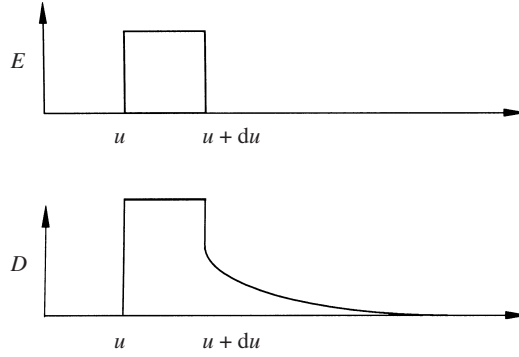


Fig. 4.13 Réponse du vecteur déplacement électrique à une impulsion de champ électrique.

pour les systèmes transitoires, leur temps de réponse à une perturbation doit être pris en compte. Afin de comprendre les phénomènes de friction diélectrique, il est nécessaire d'étudier de façon succincte les principes liés à la relaxation de milieux diélectriques suite à des perturbations.

On a défini par l'équation (1.65) le vecteur déplacement électrique comme étant proportionnel au champ électrique (fig. 4.13), la constante de proportionnalité étant égale à la permittivité du milieu. Cette définition est valable pour les systèmes stationnaires ou harmoniques. Dans le cas des systèmes transitoires, l'inertie des dipôles va entraîner une réponse retardée. Si on applique au temps $t = u$ pendant une durée du un champ électrique sur un diélectrique, il résultera une orientation des dipôles qui se relaxeront avec un certain décalage temporel. Pendant la durée du , une partie du diélectrique réagit de façon instantanée (polarisation électronique) et ainsi la réponse du vecteur déplacement électrique à une impulsion de champ électrique s'écrit

$$\begin{aligned} D(t-u) &= \varepsilon_0 E(u) \alpha(t-u) du && \text{pour } t > u + du \\ D(t-u) &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(u) + \varepsilon_0 E(u) \alpha(0) du && \text{pour } u < t < u + du \end{aligned} \quad (4.81)$$

où ε_∞ est la permittivité relative aux fréquences (à partir de l'infra-rouge) pour lesquelles les dipôles peuvent être considérés comme gelés.

La fonction $\alpha(t-u)$ est une fonction d'amortissement, appelée aussi parfois fonction mémoire, que l'on assume constante et égale à $\alpha(0)$ pendant l'intervalle de temps du .

Si maintenant au temps $t = 0$, on applique un champ électrique $E(t)$, par le principe de superposition des réponses données par l'équation (4.81) pour des intervalles de temps dt , le vecteur déplacement s'écrit alors sous forme intégrale

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_0^t E(u) \alpha(t-u) du \quad (4.82)$$

Le premier terme de l'équation (4.82) correspond à la réponse instantanée et le deuxième correspond à la relaxation du milieu diélectrique. On peut prendre en première approximation une fonction d'amortissement exponentielle

$$\alpha(t) = \alpha(0)e^{-t/\tau} \quad (4.83)$$

Sachant que

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_a^t F(u)G(t-u)du \right] = F(t)G(0) + \int_a^t F(u) \left(\frac{\partial G(t-u)}{\partial t} \right) du \quad (4.84)$$

on a ainsi en différenciant l'équation (4.82) et en multipliant par τ

$$\tau \frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \tau \frac{\partial \mathbf{E}(t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \tau \alpha(0) \mathbf{E}(t) - \varepsilon_0 \int_0^t \mathbf{E}(u) \alpha(t-u) du \quad (4.85)$$

En substituant l'équation (4.82) dans l'équation (4.85), on obtient l'équation différentielle suivante

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{D}(t) - \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t)] + [\mathbf{D}(t) - \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t)] = \tau \alpha(0) \mathbf{E}(t) \quad (4.86)$$

Pour éliminer $\alpha(0)$, considérons le cas statique dans un champ électrique constant où $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$. Dans ce cas, on a :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{D}(t) - \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t)] = 0 \quad (4.87)$$

et ainsi

$$\tau \alpha(0) = \varepsilon_r - \varepsilon_\infty \quad (4.88)$$

La fonction d'amortissement s'écrit alors

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_\infty}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (4.89)$$

L'équation différentielle (4.86) s'écrit donc

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{D}(t) - \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t)] + [\mathbf{D}(t) - \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}(t)] = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) \mathbf{E}(t) \quad (4.90)$$

Considérons maintenant la relaxation d'un diélectrique dans un condensateur plan suite à une variation échelon de charge. L'approche de l'équilibre se fait avec comme conditions

$$\frac{\partial \mathbf{D}(t)}{\partial t} = 0 \quad (4.91)$$

et $D(t) = D_0$ car une charge constante sur le condensateur implique une polarisation constante. L'équation (4.91) devient

$$\frac{\tau \varepsilon_\infty}{\varepsilon_r} \frac{\partial E(t)}{\partial t} + E(t) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (4.92)$$

qui s'intègre pour donner

$$E = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[1 - e^{-t/(\varepsilon_\infty \tau / \varepsilon_r)} \right] = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[1 - e^{-t/\tau_L} \right] \quad (4.93)$$

τ_L s'appelle le **temps de relaxation longitudinal**. Maintenant, si on s'intéresse à la relaxation d'un diélectrique suite à une variation échelon de potentiel, l'approche de l'équilibre se fait avec comme conditions

$$\frac{\partial E(t)}{\partial t} = 0 \quad (4.94)$$

et $E(t) = E_0$ car une différence de potentiel constante implique un champ électrique constant. L'équation (4.90) devient

$$\tau \frac{\partial D(t)}{\partial t} + D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0 \quad (4.95)$$

qui s'intègre pour donner

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[1 - e^{-t/\tau_D} \right] \quad (4.96)$$

Le temps de relaxation pour une variation de potentiel s'appelle le **temps de relaxation de Debye** τ_D . Pour les deux types de perturbations, on a une approche exponentielle de l'équilibre. Les deux temps de relaxation définis ci-dessus sont reliés par

$$\tau_L = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_r} \tau_D \quad (4.97)$$

Considérons maintenant un champ électrique périodique $E = E_0 e^{-i\omega t}$ de fréquence ω . Le déplacement électrique est alors défini en introduisant une permittivité relative complexe de fréquence ω .

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) E \quad (4.98)$$

On a ainsi

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -i\omega E \quad (4.99)$$

et

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -i\omega\epsilon_0\epsilon_r(\omega)E \quad (4.100)$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (4.90), on obtient

$$\epsilon_r(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (4.101)$$

où ϵ_{rs} est la permittivité relative statique (champ constant). En séparant la partie réelle et la partie imaginaire, on a

$$\text{Re}(\epsilon_r(\omega)) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.102)$$

et

$$\text{Im}(\epsilon_r(\omega)) = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.103)$$

Le déphasage est alors donné par

$$\tan\phi = \frac{\text{Im}(\epsilon_r(\omega))}{\text{Re}(\epsilon_r(\omega))} = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_{rs} + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (4.104)$$

Les équations (4.102)-(4.104) s'appellent les *équations de Debye*. Dans le cas de l'eau à 25°C, $\epsilon_\infty = 5,2$ et $\tau_D = 8,27$ ps. Le tableau 4.3 donne les valeurs des parties réelles (équ. (4.102)) et imaginaires (équ. (4.103)) en fonction de la fréquence.

Tableau 4.3 Permittivité relative de l'eau à 25°C,
Handbook of Chemistry and Physics, CRC Presss, Boca Raton, 85th edition, 2004-2005.

f/Hz	0	10^6	10^7	10^8	$5 \cdot 10^8$	10^9	$5 \cdot 10^9$	10^{10}	$5 \cdot 10^{10}$
$\text{Re}(\epsilon)$	78,36	78,36	78,36	78,36	78,31	78,16	73,73	62,81	14,64
$\text{Im}(\epsilon)$	0,00	0,00	0,04	0,38	1,90	3,79	17,81	29,93	24,53

4.4.3 Coefficient de friction diélectrique

Pour modéliser les mécanismes de la friction diélectrique, considérons d'abord un ion immobile dans un solvant. Les molécules de solvants polaires autour de l'ion subissent une polarisation d'orientation, mais par symétrie, aucune force résultante n'est exercée en retour sur l'ion. Par contre, si l'ion est déplacé sous l'action d'une force extérieure, alors que la polarisation est restée «gelée», la cassure de symétrie résulte en une force qui correspond à une force de rappel (fig. 4.14).

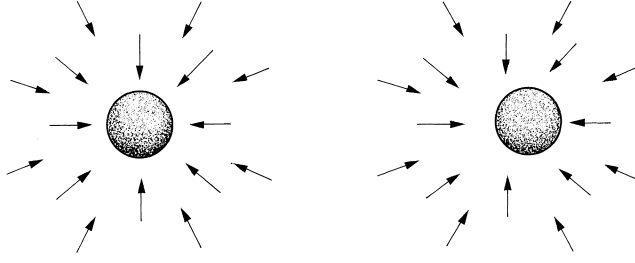


Fig. 4.14 Forces de rappel des dipôles «gelés» lors du déplacement d'un ion.

Pour de petits déplacements, on peut faire l'hypothèse que la force de rappel est comme dans le cas d'un ressort proportionnel au déplacement, et ainsi écrire

$$\mathbf{F}^d = \left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] \cdot \mathbf{r} \quad (4.105)$$

où l'exposant d se rapporte à la force de rappel du diélectrique.

Si l'ion se déplace sous l'effet d'une force extérieure \mathbf{F}^e , on peut écrire qu'en régime stationnaire, l'équation (4.4) comporte un terme supplémentaire dû à la friction diélectrique

$$\mathbf{F}^e = \mathbf{F}^d + \mathbf{f}^{\text{visc}} \quad (4.106)$$

où \mathbf{f}^{visc} est la force du frottement visqueux proportionnelle à la vitesse définie par l'équation (4.5). Cette équation peut être réécrite en notation tensorielle en faisant apparaître le tenseur unitaire \mathbf{I}

$$\mathbf{f}^{\text{visc}} = \zeta^\circ \mathbf{I} \cdot \mathbf{v} \quad (4.107)$$

On rappelle que dans le cas d'un frottement collant (*stick*), le coefficient de friction s'écrit

$$\zeta^\circ = 6\pi\eta a \quad (4.108)$$

où a est le rayon de l'ion et η la viscosité du solvant (annexe 4.A, p. 228).

Pour relier le déplacement à la vitesse, considérons le déplacement d'un ion sous l'effet d'une force extérieure, comme illustré sur la figure 4.14. Si l'ion se déplace rapidement par rapport à l'inertie du solvant que l'on peut ainsi considérer comme «gelé», le déplacement aura lieu jusqu'au moment où la force extérieure est compensée par la force de rappel diélectrique. A ce point, l'ion s'arrête et le solvant peut se relaxer avec un temps de relaxation caractéristique du temps de relaxation longitudinale τ_L du diélectrique. En considérant le mouvement d'un ion comme une série de déplacements élémentaires $d\mathbf{l}$ suivis de relaxation, la vitesse d'avancement

de l'ion est d/τ_L , et ainsi la distance élémentaire parcourue est donc $v\tau_L$. La force de friction peut ainsi s'écrire

$$\mathbf{F}^d = \left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] \cdot v \tau_L \quad (4.109)$$

et l'équation (4.97) donne en notation tensorielle

$$\mathbf{F}^e = \left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] \cdot v \tau_L + \zeta^\circ \mathbf{I} \cdot v = \zeta \mathbf{I} \cdot v \quad (4.110)$$

où ζ est le coefficient de friction effectif tel que

$$\zeta \mathbf{I} = \zeta^\circ \mathbf{I} + \left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] \tau_L \quad (4.111)$$

Maintenant, nous pouvons essayer d'évaluer la force de rappel. Le champ électrique généré à l'ion à la distance r de celui-ci est

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \hat{\mathbf{r}} \quad (4.112)$$

La polarisation d'un élément de volume $d^3\mathbf{r}$ au point \mathbf{r} due à l'orientation moléculaire causée par la présence de la charge q s'écrit alors

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = (\epsilon_r - \epsilon_\infty) \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \left(\frac{\epsilon_r - \epsilon_\infty}{4\pi} \right) \frac{q}{\epsilon_r r^2} \hat{\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (4.113)$$

On note que l'on a soustrait de la polarisation totale \mathbf{P}_{tot}

$$\mathbf{P}_{\text{tot}} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4.114)$$

la polarisation due à la polarisation instantanée \mathbf{P}_∞ .

$$\mathbf{P}_\infty = (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4.115)$$

La force exercée en retour sur l'ion par la polarisation induite de cet élément de volume est

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{q \mathbf{E}_{\text{pol}}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} d^3\mathbf{r} = - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty} \mathbf{T}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (4.116)$$

car tous les dipôles sont considérés «gelés» et la permittivité relative du milieu est ainsi ϵ_∞ . $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ est le tenseur du champ dipolaire défini précédemment dans le vide par l'équation (4.80).

Afin de faciliter la compréhension de ce calcul vectoriel, nous allons le développer étape par étape :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} f_x \\ f_y \\ f_z \end{pmatrix} &= -\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty r^8} \begin{pmatrix} 3x^2 - r^2 & 3xy & 3xz \\ 3yx & 3y^2 - r^2 & 3yz \\ 3zx & 3zy & 3z^2 - r^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ &= -\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) q^2}{16\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty r^8} \begin{pmatrix} 2xr^2 \\ 2yr^2 \\ 2zr^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.117)$$

soit en notation vectorielle

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\frac{q^2 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^5} \quad (4.118)$$

Si l'ion se déplace de la distance $d\mathbf{r} = dx \mathbf{i} + dy \mathbf{j} + dz \mathbf{k}$, la variation de la force peut être exprimée par la matrice du jacobien de la force définie par :

$$d\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} f_x & \frac{\partial}{\partial y} f_x & \frac{\partial}{\partial z} f_x \\ \frac{\partial}{\partial x} f_y & \frac{\partial}{\partial y} f_y & \frac{\partial}{\partial z} f_y \\ \frac{\partial}{\partial x} f_z & \frac{\partial}{\partial y} f_z & \frac{\partial}{\partial z} f_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} \quad (4.119)$$

En développant chaque terme de la matrice, on obtient

$$d\mathbf{f}(\mathbf{r}) = -\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) q^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{x}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{y}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{y}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) & \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^3} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} \quad (4.120)$$

qui se simplifie pour s'écrire

$$df(\mathbf{r}) = -\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)q^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty} \begin{pmatrix} \frac{r^2 - 6x^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{-6xy}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{-6xz}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} \\ \frac{-6yx}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{r^2 - 6y^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{-6yz}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} \\ \frac{-6zx}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{-6zy}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} & \frac{r^2 - 6z^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} \quad (4.121)$$

soit encore

$$df(\mathbf{r}) = -\frac{q^2(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty} \frac{1}{r^6} (\mathbf{I} - 6\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) d\mathbf{r} \quad (4.122)$$

On obtient ainsi

$$\left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] = \iiint \left[\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right] d^3\mathbf{r} = -\frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_\infty)q^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r \varepsilon_\infty} \iiint \frac{1}{r^6} (\mathbf{I} - 6\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) d^3\mathbf{r} \quad (4.123)$$

L'intégrale du tenseur peut être calculée en passant en coordonnées sphériques

$$\iiint \frac{1}{r^6} (\mathbf{I} - 6\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) d^3\mathbf{r} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_a^\infty \begin{pmatrix} \frac{\sin\phi - 6\cos^2\theta \sin^3\phi}{r^4} & \frac{-6\cos\theta \sin\theta \sin^3\phi}{r^4} & \frac{-6\cos\theta \cos\phi \sin^2\phi}{r^4} \\ \frac{-6\cos\theta \sin\theta \sin^3\phi}{r^4} & \frac{\sin\phi - 6\sin^2\theta \sin^3\phi}{r^4} & \frac{-6\sin\theta \cos\phi \sin^2\phi}{r^4} \\ \frac{-6\cos\theta \cos\phi \sin^2\phi}{r^4} & \frac{-6\sin\theta \cos\phi \sin^2\phi}{r^4} & \frac{\sin\phi - 6\cos^2\phi \sin\phi}{r^4} \end{pmatrix} d\theta d\phi dr \quad (4.124)$$

Sachant que

$$\int_0^\pi \sin^3\phi d\phi = \frac{4}{3}, \quad \int_0^{2\pi} \cos^2\theta d\theta = \pi, \quad \int_a^\infty \frac{1}{r^4} dr = \frac{1}{3a^3}$$

le terme (1,1) est égal à $-4\pi/3a^3$. De même, sachant que

$$\int_0^{2\pi} \sin^2\theta d\theta = \pi$$

le terme (2,2) est égal à $-4\pi/3a^3$. Finalement, sachant que

$$\int_0^\pi \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi = \frac{2}{3}$$

le terme (3,3) est aussi égal à $-4\pi/3a^3$.

De plus, en ce qui concerne les termes non diagonaux sachant que

$$\int_0^{2\pi} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = 0, \quad \int_0^\pi \cos \phi \sin^2 \phi \, d\phi = 0$$

tous ces termes sont nuls. Ainsi a-t-on

$$\left[\frac{\partial \mathbf{F}^d}{\partial \mathbf{r}} \right] = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty) q^2}{8\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r \epsilon_\infty} \frac{4\pi}{3a^3} \mathbf{I} \quad (4.125)$$

et le coefficient de friction diélectrique s'écrit

$$\zeta^d = \frac{q^2 (\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{6\pi \epsilon_0 \epsilon_r \epsilon_\infty a^3} \quad \tau_L = \frac{q^2 (\epsilon_r - \epsilon_\infty)}{6\pi \epsilon_0 \epsilon_r^2 a^3} \quad \tau_D \quad (4.126)$$

D'un point de vue pratique, il est clair que plus l'ion est petit et plus le solvant a une permittivité relative élevée, plus l'effet devient non négligeable.

Ce calcul a été présenté comme exemple de calcul vectoriel auquel on est confronté dès que l'on s'intéresse aux interactions ion-dipôles.

4.5 THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES

4.5.1 Equations phénoménologiques d'Onsager

Pour comprendre les phénomènes de transport d'un point de vue thermodynamique, il est important de pouvoir relier les flux qui représentent la directionnalité dans le temps d'une évolution avec les forces motrices. Les phénomènes de transport sont donc caractérisés par le fait que le système n'est pas à l'équilibre et produit de l'entropie en dissipant continuellement de l'énergie si une force motrice extérieure est appliquée. Cet accroissement d'entropie est exprimé à partir de la définition de la *fonction de dissipation*

$$\phi = T \frac{dS}{dt} = \sum_i \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i \quad (4.127)$$

où \mathbf{J} représente les flux et \mathbf{X} les forces motrices. Si les systèmes sont linéaires, c'est-à-dire si le flux est proportionnel à la force motrice, on a

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (4.128)$$

Onsager a montré que les coefficients de couplage symétriques sont égaux

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (4.129)$$

Dans le cas d'un électrolyte C^+A^- , on a donc

$$J_{C^+} = L_{C^+C^+} X_{C^+} + L_{C^+A^-} X_{A^-} \quad (4.130)$$

$$J_{A^-} = L_{A^-C^+} X_{C^+} + L_{A^-A^-} X_{A^-} \quad (4.131)$$

4.5.2 Tension de diffusion

La diffusion d'un sel, dont les conductivités ioniques molaires sont différentes, génère une tension, appelée **tension de diffusion**. Pour expliquer ce phénomène, considérons l'exemple de la diffusion de NaCl d'une zone de haute concentration vers une zone plus diluée. Le chlorure a une mobilité électrochimique \tilde{u}_{Cl^-} plus grande que celle du cation \tilde{u}_{Na^+} . Ainsi, si les ions diffusaient librement, on aurait une séparation de charges avec des anions devant et des cations derrière. Pour maintenir l'électroneutralité de la solution, un champ électrique s'établit pour freiner les ions les plus rapides, ici les chlorures, et accélérer les ions les plus lents, ici les ions sodium.

Pour quantifier ce phénomène, considérons un élément de volume d'épaisseur dx traversé par un gradient de concentration d'un sel C^+A^- . Si le cation et l'anion ont des mobilités différentes, leurs flux peuvent être exprimés à partir des équations (4.130) et (4.131).

La condition d'électroneutralité pour l'élément de volume s'écrit

$$z_{C^+} F J_{C^+} + z_{A^-} F J_{A^-} = 0 \quad (4.132)$$

Par substitution, on a

$$\left[z_{C^+} F L_{C^+C^+} + z_{A^-} F L_{A^-C^+} \right] X_{C^+} + \left[z_{C^+} F L_{C^+A^-} + z_{A^-} F L_{A^-A^-} \right] X_{A^-} = 0 \quad (4.133)$$

Dans le cas d'un sel, on se limite au transport par diffusion-migration, et la force motrice est simplement

$$X_i = -\mathbf{grad} \tilde{\mu}_i = -\mathbf{grad} \mu_i - z_i F \mathbf{grad} \phi \quad (4.134)$$

Ainsi, en posant

$$\alpha = z_{C^+} F L_{C^+C^+} + z_{A^-} F L_{A^-C^+} \quad (4.135)$$

et

$$\beta = z_{C^+} FL_{C^+A^-} + z_{A^-} FL_{A^-A^-} \quad (4.136)$$

on obtient par substitution une relation qui montre qu'une différence de potentiel est établie par les flux de diffusion

$$-F \mathbf{grad} \phi = \frac{\alpha}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} \mathbf{grad} \mu_{C^+} + \frac{\beta}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} \mathbf{grad} \mu_{A^-} \quad (4.137)$$

La différence de potentiel résultante s'appelle la *tension de diffusion* ou *potentiel de diffusion*.

On peut montrer que

$$\frac{\alpha}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} = \frac{t_{C^+}}{z_{C^+}} \quad (4.138)$$

En effet,

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} &= \frac{z_{C^+} FL_{C^+C^+} + z_{A^-} FL_{A^-C^+}}{z_{C^+} [z_{C^+} FL_{C^+C^+} + z_{A^-} FL_{A^-C^+}] + z_{A^-} [z_{C^+} FL_{C^+A^-} + z_{A^-} FL_{A^-A^-}]} \end{aligned} \quad (4.139)$$

en multipliant le dénominateur et le numérateur par $\mathbf{grad} \phi$, on a

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} &= \left[\frac{J_{C^+}}{z_{C^+} J_{C^+} + z_{A^-} J_{A^-}} \right]_{\mathbf{grad} \mu = 0} \\ &= \frac{1}{z_{C^+}} \left[\frac{j_{C^+}}{j_{C^+} + j_{A^-}} \right]_{\mathbf{grad} \mu = 0} = \frac{t_{C^+}}{z_{C^+}} \end{aligned} \quad (4.140)$$

De la même manière, sachant que $t_{C^+} + t_{A^-} = 1$, on montre que

$$\frac{\beta}{\alpha z_{C^+} + \beta z_{A^-}} = \frac{t_{A^-}}{z_{A^-}} \quad (4.141)$$

On en déduit ainsi une équation de la tension de diffusion en fonction des nombres de transport des ions:

$$-\mathbf{grad} \phi = \sum_i \frac{t_i}{z_i F} \mathbf{grad} \mu_i \quad (4.142)$$

Cette relation indique que plus les nombres de transport sont différents, e.g. HCl, plus la tension sera forte, tandis qu'elle sera faible pour des sels où le nombre de transport du cation et de l'anion seront similaires, e.g. KCl.

4.5.3 Equation de Planck-Henderson

Considérons une jonction liquide comme celle illustrée en figure 2.26 et calculons la tension de diffusion à travers le verre fritté. Pour ce faire, nous devons intégrer l'équation (4.142) entre $x = 0$ et $x = l$, où l est l'épaisseur de la jonction.

$$\Delta\phi = \sum_i \frac{t_i}{z_i F} \int_0^l \frac{d\mu_i}{dx} dx \quad (4.143)$$

Si on fait l'hypothèse que les solutions sont idéalement diluées, l'équation (4.143) s'intègre pour donner

$$\Delta\phi = \sum_i \frac{RT t_i}{z_i F} \int_0^l \frac{\ln c_i}{dx} dx = \sum_i \frac{RT}{F} \frac{t_i}{z_i} \ln \left[\frac{c_i(x=l)}{c_i(x=0)} \right] \quad (4.144)$$

Dans le cas d'un électrolyte 1:1, on a

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} (t_{C^+} - t_{A^-}) \ln \left[\frac{c(l)}{c(0)} \right] = \frac{RT}{F} (2t_{C^+} - 1) \ln \left[\frac{c(l)}{c(0)} \right] \quad (4.145)$$

Si la concentration du sel (e.g. KCl) dans l'électrode de référence est en excès par rapport à la concentration de la solution dans laquelle l'électrode de référence est plongée, alors le nombre de transport des ions de la solution dans le verre fritté sera négligeable. L'équation (4.145) s'applique ainsi principalement au sel du compartiment interne. Si ce sel est du KCl, les valeurs du tableau 4.2 nous montrent que $t_{C^+} \equiv t_{A^-}$ et donc que la tension de jonction liquide est très faible.

4.5.4 Diffusion d'un électrolyte 1:1

La diffusion des ions d'un électrolyte ne peut se faire sans que la condition d'électroneutralité de la phase ne lie les flux de diffusion du cation et de l'anion. Le flux du cation et de l'anion peut s'écrire

$$J_i = -D_i \mathbf{grad} c_i - z_i F c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \phi \quad (4.146)$$

Pour maintenir l'électroneutralité, les flux du cation et de l'anion doivent être égaux et nous avons donc dans le cas d'un sel C^+A^-

$$J = -D_{C^+} \mathbf{grad} c_{C^+} - F c_{C^+} \tilde{u}_{C^+} \mathbf{grad} \phi = -D_{A^-} \mathbf{grad} c_{A^-} + F c_{A^-} \tilde{u}_{A^-} \mathbf{grad} \phi \quad (4.147)$$

soit

$$(D_{C^+} - D_{A^-}) \mathbf{grad} c + c (\tilde{u}_{C^+} + \tilde{u}_{A^-}) F \mathbf{grad} \phi = 0 \quad (4.148)$$

en considérant que par électroneutralité, la concentration en cation est égale à la concentration en anion. Ainsi, en éliminant le terme relatif au gradient de potentiel électrique, le flux du cation et de l'anion, c'est-à-dire le flux de sel est donné par

$$J = -\langle D \rangle \mathbf{grad} c \quad (4.149)$$

avec

$$\langle D \rangle = \frac{D_{C^+} \tilde{u}_{A^-} + D_{A^-} \tilde{u}_{C^+}}{\tilde{u}_{C^+} + \tilde{u}_{A^-}} = 2RT \frac{\tilde{u}_{C^+} \tilde{u}_{A^-}}{\tilde{u}_{C^+} + \tilde{u}_{A^-}} \quad (4.150)$$

Ainsi dans le cas d'un électrolyte, on peut considérer la diffusion des ions comme la diffusion globale du sel dont le coefficient de diffusion moyen est donné par l'équation (4.150). Pour maintenir l'électroneutralité, l'ion ayant la plus forte mobilité électrochimique doit diffuser plus lentement et «tirer» l'ion le plus lent.

4.6 ASPECTS STATISTIQUES DE LA DIFFUSION

Nous avons vu de manière macroscopique que la diffusion correspond à un flux de matière dans un gradient de concentration. Dans cette section, nous allons traiter de manière statistique ce type de transfert de matière.

4.6.1 Marche aléatoire à une dimension

Considérons une particule se déplaçant sur un axe par une série de sauts de longueur égale à l . Chaque saut soit en avant, soit en arrière a une probabilité de $1/2$. Après N sauts à partir de la position $x = 0$, la particule peut se trouver à n'importe quelle position située entre $-Nl$ et Nl

$$-Nl \quad -(N-1)l \quad \dots 0 \dots (N-1)l \quad Nl$$

Maintenant, cherchons à calculer la probabilité $W(m, N)$ que la particule arrive au point m après N sauts.

La probabilité pour n'importe quelle séquence de N sauts est $(1/2)^N$ car tous les sauts ont la même probabilité. Ainsi, la probabilité $W(m, N)$ est égale à $(1/2)^N$ fois le nombre de séquences distinctes qui conduisent au point m après N sauts. Pour arriver au point m , $(N+m)/2$ sauts ont été dans la bonne direction, et $(N-m)/2$ sauts dans la direction opposée. Bien sûr, si N est pair, m doit aussi être pair, et inversement si N est impair.

Le nombre de séquences distinctes est égal à

$$\frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!}$$

et il y a ainsi 4 façons d'aller à la position 2 en 4 coups.

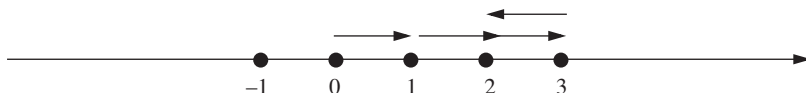


Fig. 4.15 Diffusion sur un axe. Exemple de déplacement à la position 2 en 4 coups.

La probabilité $W(m, N)$ est donnée par

$$W(m, N) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \quad (4.151)$$

La probabilité d'aller à la position 2 en 4 coups en donc égale à 0,25.

Dans le cas où N est large et où $m \ll N$, nous pouvons appliquer l'approximation de Sterling à cette équation

$$\ln N! = \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \quad (4.152)$$

et obtenir ainsi

$$\begin{aligned} \ln(W(m, N)) &= N \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N \\ &\quad - \left[\frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(\frac{N+m+1}{2}\right) \ln \left(\frac{N+m}{2}\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right) \right] \\ &\quad - \left[\frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(\frac{N-m+1}{2}\right) \ln \left(\frac{N-m}{2}\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right) \right] \\ &= -N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N \\ &\quad - \left(\frac{N+m+1}{2}\right) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{m}{N}\right) \right] - \left(\frac{N-m+1}{2}\right) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 - \frac{m}{N}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.153)$$

En développant au deuxième ordre les termes $\ln(1 + m/N)$ et $\ln(1 - m/N)$ suivant le développement limité

$$\ln(1 + \varepsilon) \cong \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} \quad (4.154)$$

on obtient

$$\ln W(m, N) = -\frac{1}{2} \ln N + \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{m^2}{2N} \quad (4.155)$$

Ainsi, pour de larges valeurs de N , la probabilité pour que la particule atteigne le point m est

$$W(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-m^2/2N} \quad (4.156)$$

La probabilité pour que la particule atteigne l'espace après N sauts, entre $x = ml$ et $x + \Delta x$ où l est la longueur d'un saut (avec $\Delta x \gg l$) est telle que

$$W(x, N) \Delta x = W(m, N) \left(\frac{\Delta x}{2l} \right) \quad (4.157)$$

le facteur $1/2$ étant dû au respect de la parité commune de m et N . En effet, m ne peut prendre que des valeurs paires ou impaires si le nombre de sauts est pair ou impair d'où la probabilité $1/2$.

Ainsi

$$W(x, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nl^2}} e^{-x^2/2Nl^2} \quad (4.158)$$

En supposant que la particule fasse n sauts par unité de temps, la probabilité pour qu'elle se trouve entre x et $x + \Delta x$ est alors

$$W(x, t) \Delta x = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \Delta x \quad (4.159)$$

en posant

$$D = \frac{1}{2} nl^2 \quad (4.160)$$

L'équation (4.159) est une gaussienne qui décrit l'élargissement d'une distribution initiale Dirac par diffusion linéaire comme on peut l'observer par exemple dans une colonne de chromatographie.

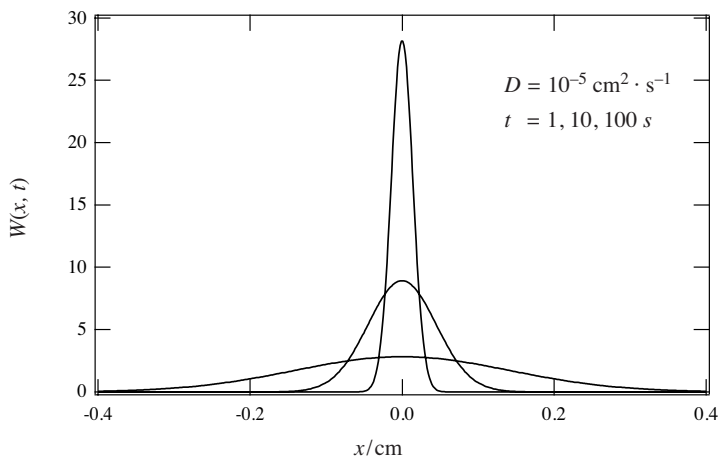


Fig. 4.16 Profil de concentration avec diffusion unidirectionnelle.

4.6.2 Marche aléatoire à une dimension avec un mur absorbant

Considérons un mur absorbant à la distance $m = m_1$. Le premier point à considérer est la probabilité avec laquelle une particule peut atteindre le mur en N sauts. Le deuxième point est la vitesse moyenne à laquelle les particules arrivent sur ce mur.

Dans le premier cas, il est clair que pour calculer la probabilité $W(m, N; m_1)$ d'aller à la position m sachant qu'il y a un mur absorbant à la position m_1 , il faut tenir compte du fait que les particules ne peuvent pas dépasser le mur absorbant, voire même le toucher. Ainsi, par rapport au calcul précédent, il y a des trajectoires interdites qu'il faut soustraire à $W(m, N)$, c'est-à-dire celles qui arriveraient en l'absence du mur absorbant à l'image du point m par rapport au mur, c'est-à-dire au point $2m_1 - m$. Nous avons ainsi

$$W(m, N; m_1) = W(m, N) - W(2m_1 - m, N) \quad (4.161)$$

Dans l'exemple de la figure 4.17, il y a 5 façons d'aller à la position $m = 3$ en 5 coups. Néanmoins, une des trajectoires passe par le plan absorbant et est donc interdite. Dans cet exemple, la trajectoire interdite passe par $2m_1 - m = 8 - 3 = 5$, l'image de m par rapport au plan absorbant.

Lorsque N est grand, en utilisant l'équation (4.156) on obtient alors

$$W(m, N; m_1) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \left[e^{-m^2/2N} - e^{-(2m_1-m)^2/2N} \right] \quad (4.162)$$

ou encore

$$W(x, t; x_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left[e^{-x^2/4Dt} - e^{-(2x_1-x)^2/4Dt} \right] \quad (4.163)$$

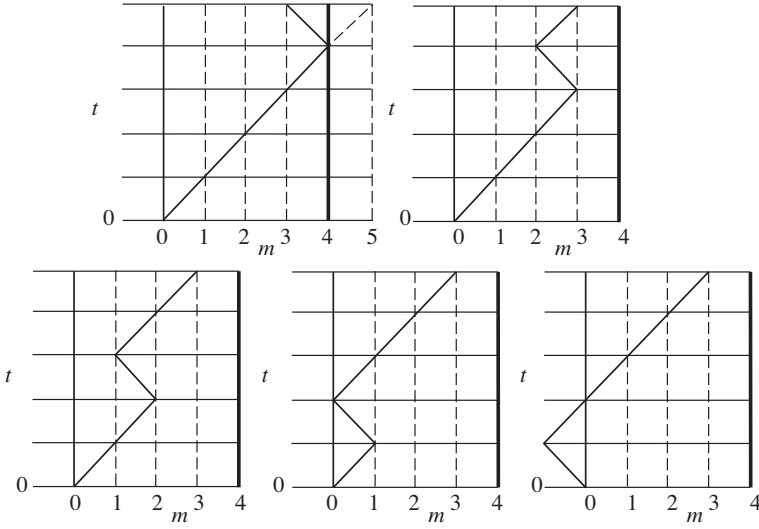


Fig. 4.17 Nombre de façons d'arriver à $m = 3$ en 5 coups. Mur absorbant à $m = 4$.

Notons au passage que

$$W(x_1, t; x_1) = 0 \quad (4.164)$$

et que N et m_1 doivent être de même parité.

En ce qui concerne la vitesse d'arrivée sur le mur, on peut dire que le nombre de façons permises d'arriver à m_1 en N coups est égal au nombre total de façons d'arriver à m_1 en N coups en l'absence de mur, moins deux fois le nombre de façons d'arriver à $m_1 + 1$ en $N - 1$ coups, toujours en l'absence de mur.

Le facteur 2 tient compte des particules qui, en l'absence du mur, ont vraiment atteint la position $m_1 + 1$ ainsi que des particules qui ont atteint $m_1 - 1$ en $N - 1$ coups, mais dont les trajectoires ont coupé le mur absorbant. Etant donné que le nombre de trajectoires arrivant à $m_1 - 1$ en $N - 1$ coups en ayant coupé le mur est égal au nombre de trajectoires atteignant l'image de $m_1 - 1$ à $2m_1 - (m_1 - 1) = m_1 + 1$ toujours en $N - 1$ coups, on voit que la vitesse d'arrivée est

$$\begin{aligned} & \frac{N!}{\left(\frac{N+m_1}{2}\right)! \left(\frac{N-m_1}{2}\right)!} - 2 \frac{(N-1)!}{\left(\frac{N+m_1}{2}\right)! \left(\frac{N-m_1-2}{2}\right)!} \\ &= \frac{N!}{\left(\frac{N-m_1}{2}\right)! \left(\frac{N+m_1}{2}\right)!} \left(1 - \frac{N-m_1}{N}\right) = \frac{m_1}{N} W(m_1, N) \end{aligned} \quad (4.165)$$

Dans le cas où N est grand, l'équation (4.139) nous donne une vitesse d'arrivée égale à

$$\frac{m_1}{N} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-m_1^2/2N} \quad (4.166)$$

Ainsi, la probabilité pour qu'une particule arrive à x_1 pendant l'intervalle de temps entre t et $t + \Delta t$, est

$$q(x_1, t) = \frac{x_1}{t} \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x_1^2/4Dt} = -D \left(\frac{\partial W(x, t; x_1)}{\partial x} \right)_{x=x_1} \quad (4.167)$$

On retrouve ainsi un flux de diffusion comme défini empiriquement par l'équation (4.11). Ces deux exemples à une et deux dimensions illustrent comment la diffusion peut être traitée de manière statistique. Bien sûr, la méthode peut être étendue à un système tridimensionnel.

4.6.3 Mouvement brownien

La découverte du mouvement brownien est due au biologiste Robert Brown qui a étudié le mouvement des pollens en suspension sur l'eau. Ce n'est qu'en 1905 qu'Einstein réussit à expliquer le mouvement brownien en combinant le procédé stochastique du *Random Walk* avec le concept de distribution de Maxwell Boltzmann. L'idée principale de cette théorie est la suivante.

Dans un système non visqueux, les collisions entraînent des variations de célérité. Par contre, dans un système visqueux, la variation de célérité est rapidement dissipée et, en fait, la collision ne conduit qu'à un changement de direction. Einstein a pris comme hypothèse principale la supposition que les collisions entraînent des sauts dans des directions aléatoires. La trajectoire d'une particule est alors un parcours aléatoire ou *Random Walk*.

Equation de Langevin

L'approche de Langevin considère le mouvement d'une particule colloïdale en suspension en faisant l'hypothèse que la particule subit une force de friction et une force fluctuante aléatoire $F(t)$, qui est une caractéristique du mouvement brownien

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt} + \zeta \frac{dx(t)}{dt} = F(t) \quad (4.168)$$

En première approximation, on peut considérer la force de friction comme obéissant à la loi de Stokes

$$\zeta = 6 \pi \eta r \quad (4.169)$$

La force fluctuante a deux caractéristiques spécifiques :

- $F(t)$ est indépendante de la vitesse de la particule,
- $F(t)$ varie de façon infiniment rapide par rapport au déplacement de la particule.

En exprimant l'équation de Langevin en fonction des célérités sur l'axe des x , v_x , on obtient par multiplication par x

$$mx \frac{dv_x}{dt} = -\zeta x v_x + F(t) x \quad (4.170)$$

En utilisant les deux identités

$$x v_x = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt} \quad (4.171)$$

et

$$x \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) - v_x^2 \quad (4.172)$$

la relation (4.170) devient

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) - m v_x^2 = -\zeta \frac{dx^2}{dt} + F x \quad (4.173)$$

En prenant la moyenne de cette équation, le terme aléatoire Fx disparaît et on a ainsi

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle - m \langle v_x^2 \rangle = -\frac{\zeta}{2} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle \quad (4.174)$$

En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie issu de la théorie cinétique des gaz

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad (4.175)$$

on obtient

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle + \frac{\zeta}{2} \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = kT \quad (4.176)$$

En posant

$$u = \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle = \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \quad (4.177)$$

l'équation différentielle s'écrit

$$\frac{m}{2} \frac{du}{dt} + \frac{\zeta}{2} u = kT \quad (4.178)$$

La solution de cette équation est du type

$$u = \frac{2kT}{\zeta} + A e^{-\zeta t/m} \quad (4.179)$$

où A est une constante d'intégration.

Si le rapport $\zeta t/m$ est large, c'est-à-dire pour les particules de petite masse en suspension dans des milieux visqueux, le deuxième terme de cette équation devient négligeable. Dans ce cas, on obtient par intégration de l'équation (4.177)

$$[\langle x^2 \rangle]_0^{\Delta x} = \frac{2kT}{\zeta} [t]_0^{\tau} \quad (4.180)$$

ou encore ce qui s'appelle l'*équation d'Einstein-Schmoluchowski*

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2kT}{\zeta} \tau = 2 D \tau \quad (4.181)$$

Equation de diffusion d'Einstein à une dimension

Une autre approche, toujours pour modéliser la diffusion, est basée sur la probabilité de transition. Considérons un système contenant f particules au temps t dans un volume élémentaire compris entre x et $x + dx$. Après une durée τ , considérons l'élément de volume situé à x' . Durant la période τ , des particules sont entrées et sorties de ce volume. La première hypothèse que nous ferons est de considérer que la probabilité qu'une particule entre dans l'élément de volume ne dépend que de la distance $x' - x$ et de la durée τ . Soit $\phi(x' - x, \tau)$ cette probabilité appelée parfois «probabilité de transition». Ainsi, la densité au temps τ est

$$f(x', t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, t) \phi(x' - x, \tau) dx \quad (4.182)$$

En posant $X = x - x'$ et en fixant x' , l'équation (4.182) devient

$$f(x', t + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x' + X, t) \phi(X, \tau) dX \quad (4.183)$$

Notons au passage que la fonction ϕ est paire dans la mesure où la probabilité d'un mouvement à droite est la même qu'un mouvement à gauche, et donc que $\phi(X, \tau) = \phi(-X, \tau)$. En développant l'équation (4.183) en série, on obtient

$$\begin{aligned} f(x', t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \dots &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ f(x', t) + X \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{X^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots \right\} \phi(X, \tau) dX \\ &= f(x', t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi(X, \tau) dX + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} X \phi(X, \tau) dX \\ &\quad + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} X^2 \phi(X, \tau) dX + \dots \end{aligned} \quad (4.184)$$

$\phi(X, \tau)$ étant une fonction de distribution paire et normée, les propriétés suivantes sont vérifiées :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(X, \tau) dX = 1 \quad (4.185)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} X \phi(X, \tau) dX = 0 \quad (4.186)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} X^2 \phi(X, \tau) dX = \langle X^2 \rangle \quad (4.187)$$

En négligeant les termes d'ordres élevés, on a ainsi

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \langle X^2 \rangle \quad (4.188)$$

f étant une densité de particules (en d'autres termes une concentration), une comparaison avec la loi empirique de Fick

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (4.189)$$

conduit à l'équation d'Einstein-Schmoluchowski

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2 \tau} \quad (4.190)$$

On retrouve ainsi l'équation (4.181). Cette équation est très importante, car elle permet d'accéder à l'échelle des temps des phénomènes de diffusion.

La solution de l'équation différentielle (4.189) est

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (4.191)$$

qui montre que la loi de distribution est une gaussienne comme décrit précédemment par l'équation (4.159) et le graphe de la figure 4.16.

ANNEXE 4.A: ÉLÉMENTS DE MÉCANIQUE DES FLUIDES

Les phénomènes de transport en solutions ayant lieu dans des liquides, présentons succinctement les bases de la mécanique des fluides.

Equation de continuité

Dans le cas d'un liquide, la divergence du flux de matière (ici $\rho \mathbf{v}$) à travers une surface enveloppant un volume est égale à la variation au cours du temps de la masse volumique, soit

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (4.A1)$$

Cette équation est parallèle à l'équation de la conservation de la charge en électromagnétisme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j} = 0 \quad (4.A2)$$

où dans ce cas ρ représente la densité volumique de charge et \mathbf{j} la densité de courant.

En développant l'équation (4.A1), on obtient la relation

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = \rho \text{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} \rho = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (4.A3)$$

soit en regroupant

$$\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} \rho \right] + \rho \text{div} \mathbf{v} = \frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (4.A4)$$

Le terme $d\rho/dt$ représente la variation de masse volumique au cours du temps pour un élément de fluide que l'on suit au cours de l'écoulement.

Si le liquide est incompressible, sa densité est constante et l'équation de continuité de l'hydrodynamique se réduit à

$$\text{div} \mathbf{v} = \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (4.A5)$$

Tenseur de contrainte pour un fluide visqueux

Le tenseur de contrainte est un outil mathématique qui permet de traiter des déformations d'un corps élastique. Soit un élément de volume dont un élément de surface est soumis à une force \mathbf{F} . Nous appellerons S_{ix} le rapport d'une projection de la force agissant sur l'élément de surface perpendiculaire à l'axe des x

$$S_{ix} = \left. \frac{F_{ix}}{\partial y \partial z} \right|_{i=x,y,z} \quad (4.A6)$$

Le premier indice se rapporte à la direction de la composante de la force, et le second indice se réfère à la direction normale à la surface (fig. 4.A1).

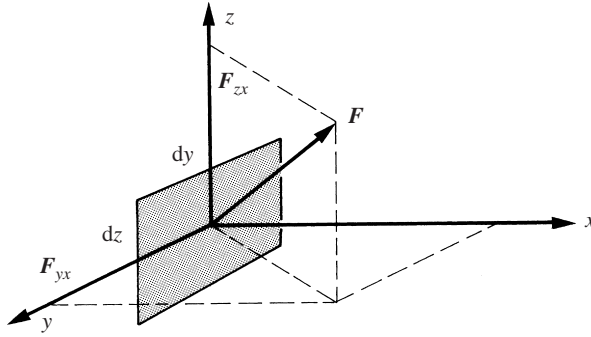


Fig. 4.A1 La force \mathbf{F} sur un élément de surface $dydz$ perpendiculaire à l'axe des x se décompose en 3 composantes.

Le tenseur de contrainte \mathbf{S} est défini tel que la force \mathbf{S}_n agissant sur n'importe quel élément de surface perpendiculaire au vecteur unitaire \hat{n} soit

$$S_{in} = \sum_{j=x,y,z} S_{ij} n_j \quad (4.A7)$$

Dans un fluide au repos, la seule force qui s'exerce sur un élément de surface, et perpendiculairement à ce dernier, est la pression. Dans ce cas, le tenseur de contrainte est un tenseur diagonal car il n'y a pas de force de cisaillement sur l'élément de volume

$$S_{ij} = -p\delta_{ij} \quad (4.A8)$$

où p est la pression hydrostatique. Le signe moins exprime le fait que le volume est comprimé par le fluide.

Dans un fluide en mouvement, les forces de frottement dues à la viscosité de la solution s'exercent de façon tangentielle à l'élément. En plus du terme de pression, le tenseur de contrainte comprend ainsi des éléments liés au frottement visqueux, ce qui pour des fluides incompressibles donne

$$S_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - p\delta_{ij} = S'_{ij} - p\delta_{ij} \quad (4.A9)$$

où η la viscosité et \mathbf{v} le vecteur vitesse. \mathbf{S}' , parfois appelé *tenseur de viscosité*, est un tenseur symétrique.

En l'absence de forces externes appliquées sur un élément de volume, l'équation de Newton appliquée à cet élément de volume s'écrit de façon générale

$$\frac{d}{dt} \left[\iiint_V \rho \mathbf{v} dv \right] = \iint_S \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} ds \quad (4.A10)$$

Cette équation traduit que la variation temporelle de la quantité de mouvement est égale aux forces s'exerçant sur la surface du volume. En appliquant le théorème d'Ostrogradsky, on obtient

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \text{div} \mathbf{S} \quad (4.A11)$$

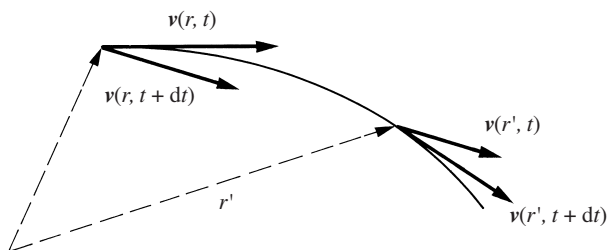


Fig. 4.A2 Accélération en milieu fluide.

Le terme $d\mathbf{v}/dt$ représente l'accélération, c'est-à-dire la variation de vitesse des particules formant le fluide durant leur mouvement dans l'espace, et non pas la variation de vitesse par rapport à une origine de position fixe.

$$d\mathbf{v} = \mathbf{v}(r', t + dt) - \mathbf{v}(r, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} dt + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} dx + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} dy + \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} dz \quad (4.A12)$$

où dx , dy et dz sont les composantes du vecteur $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$.

L'accélération est donc composée de deux termes

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} \right) \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial y} \right) \frac{dy}{dt} + \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \right) \frac{dz}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{grad}) \mathbf{v} \quad (4.A13)$$

Le premier est la dérivée $\partial \mathbf{v} / \partial t$ à une position x , y , z fixe dans l'espace. Le deuxième terme est relatif à la différence de vitesses au même instant en deux points de l'espace séparés par la distance $d\mathbf{r}$, où $d\mathbf{r}$ représente la distance parcourue par le fluide pendant le temps dt .

Ainsi, en remplaçant dans l'équation (4.A11), on a

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \text{div} \mathbf{S} = \eta \text{div}(\mathbf{grad} \mathbf{v}) - \mathbf{grad} p \quad (4.A14)$$

Cette équation s'appelle l'*équation de Navier-Stokes* en l'absence de forces extérieures. Pour des fluides incompressibles avec des vitesses faibles, le terme $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ est négligeable (nombre de Reynolds petit) et l'équation de Navier-Stokes se réduit à la forme linéaire suivante

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p \quad (4.A15)$$

Friction d'écoulement d'un liquide autour d'une sphère

Considérons le mouvement d'une sphère dans un fluide et calculons le coefficient de friction agissant sur la sphère de rayon R . Pour cela, on a intérêt à considérer une sphère immobile dans un flux uniforme de liquide de vitesse \mathbf{u} loin de la sphère (fig. 4.A3). Le problème consiste à résoudre l'équation (4.A15) en régime stationnaire, soit

$$\nabla p - \eta \nabla^2 \mathbf{v} = 0 \quad (4.A16)$$

avec comme conditions aux limites $\mathbf{v} = 0$ pour $r = R$ et $\mathbf{v} = \mathbf{u}$ quand r tend vers l'infini. On prendra un système de coordonnées sphériques tel que l'axe corresponde à la vitesse du fluide ($\theta = 0$).

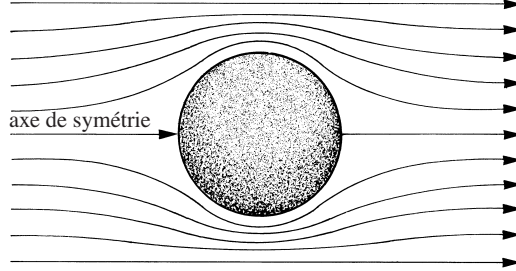


Fig. 4.A3 Ecoulement visqueux autour d'une sphère.

La solution de cette équation est

$$\mathbf{v} = -\frac{3R}{4} \left[\frac{\mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}}}{r} \right] - \frac{R^3}{4} \left[\frac{\mathbf{u} - 3(\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}}}{r} \right] + \mathbf{u} \quad (4.A17)$$

On vérifie ainsi que $\mathbf{v} = \mathbf{u}$ quand r tend vers l'infini.

L'expression de la vitesse en coordonnées polaires obtenues à partir de l'équation (4.A17) sont égales à

$$v_n = u \cos \theta \left[1 - \frac{3R}{2r} + \frac{R^3}{2r^3} \right] \quad (4.A18)$$

$$v_{\theta} = -u \sin \theta \left[1 - \frac{3R}{4r} - \frac{R^3}{4r^3} \right] \quad (4.A19)$$

On vérifie qu'à la surface de la sphère $r = R$, les deux composantes de la vitesse sont nulles.

La force de friction est alors définie comme la résultante des forces qui s'exercent sur la surface de la sphère

$$\mathbf{F} = \iint_{\text{Surface de la sphère}} \left[-p \cos \theta + S'_{nn} \cos \theta - S'_{n\theta} \sin \theta \right] dS \quad (4.A20)$$

où θ est l'angle entre \mathbf{u} et \mathbf{r} .

Les composantes liées à la viscosité du tenseur de contrainte en coordonnées polaires sont

$$S'_{nn} = 2\eta \frac{\partial v_n}{\partial r} \quad (4.A21)$$

$$S'_{n\theta} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial v_n}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} - \frac{v_{\theta}}{r} \right] \quad (4.A22)$$

En reportant dans ces équations, les composantes du vecteur vitesse (4.A18) et (4.A19), on a

$$S'_{nn} = 0 \quad (4.A23)$$

$$S'_{n\theta} = -\frac{3\eta}{2R} u \sin \theta \quad (4.A24)$$

La pression à la surface de la sphère n'est pas uniforme dans le fluide en mouvement. Elle est donnée par

$$p = p_{\infty} - \frac{3\eta R}{2r^2} \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (4.A25)$$

soit en développant en coordonnées sphériques

$$p = p_{\infty} - \frac{3\eta R}{2r^2} u \cos \theta \quad (4.A26)$$

La pression à la surface de la sphère due au mouvement du fluide est alors

$$p = -\frac{3\eta}{2R} u \cos \theta \quad (4.A27)$$

L'intégration de l'équation (4.A20) se réduit à

$$\mathbf{F} = -\frac{3\eta u}{2R} \iint dS = -\frac{3\eta u}{2R} 4\pi R^2 \quad (4.A28)$$

ce qui donne

$$\mathbf{F} = -6\pi\eta R \mathbf{u} \quad (4.A29)$$

On justifie ainsi l'équation (4.7).

INTERFACES ÉLECTRIFIÉES

Nous avons vu au chapitre 1 que toute phase était neutre en son sein, et que tous les excès de charge se répartissaient aux interfaces. La présence de ces charges génère des champs électriques interfaciaux qui peuvent être modifiés par les conditions expérimentales afin par exemple de contrôler les réactions de transfert de charge. Mais avant de considérer la structure et la distribution des charges aux interfaces électrostatiques, il est nécessaire de faire un rappel de thermodynamique interfaciale.

5.1 TENSION INTERFACIALE

5.1.1 Energie de Gibbs de surface

Considérons un liquide en contact avec sa vapeur. A l'équilibre, il existe un échange dynamique de molécules entre les deux phases. Pour comprendre comment un tel équilibre est atteint, prenons un récipient contenant du liquide et de l'air et évacuons l'air à l'aide d'une pompe à vide. L'équilibre est obtenu quand la vitesse d'évaporation est égale à la vitesse de condensation. Les molécules de la phase vapeur ont une énergie potentielle plus grande que celles de la phase liquide. Les molécules à la surface sont pour leur part soumises à une anisotropie des forces intermoléculaires résultant en une force d'attraction vers le sein de la phase (fig. 5.1) et ont ainsi une énergie potentielle comprise entre ces deux valeurs moyennes. La différence entre ces énergies moyennes est

$$\Delta \langle \varepsilon \rangle = \frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{N_A} \quad (5.1)$$

où $\Delta H_{\text{vap},m}$ est l'enthalpie molaire de vaporisation ($= 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau).

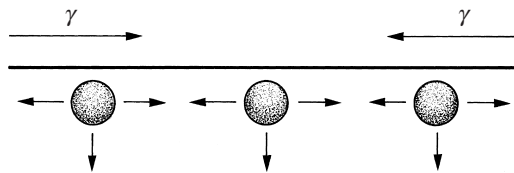


Fig. 5.1 Forces intermoléculaires à une surface liquide | gaz.

On appelle *densité d'énergie Gibbs de surface* l'énergie que le monde extérieur doit fournir au système pour augmenter l'aire de l'interface par une quantité élémentaire dA . Si $\Delta < \varepsilon >$ est l'énergie requise pour casser les interactions entre molécules voisines, la densité d'énergie Gibbs de surface est l'énergie requise pour casser une partie de ces interactions. Ceci peut s'exprimer de façon empirique par

$$\gamma = 0,3 \frac{\Delta H_{\text{vap,m}}}{N_A} \left[\frac{N_A \rho}{M} \right]^{2/3} \quad (5.2)$$

où ρ est la densité et M la masse moléculaire du liquide et N_A la constante d'Avogadro. Dans le cas des gaz rares, cette équation prédit assez bien les valeurs expérimentales comme l'indique le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Tension interfaciale calculée par l'équation (5.2) et les valeurs expérimentales correspondantes (D. Tabor *Gases, Liquids and Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1969).

	$\gamma_{\text{calculée}}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma_{\text{observée}}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
Argon	14	13
Néon	4	5.5
Azote	11	10.5
Oxygène	13	18
Mercure	630	600
Benzène	110	40
Eau		78

Dans le cadre d'une description thermodynamique qui a pour but d'établir des relations entre des quantités expérimentalement observables, il apparaît que le travail que le monde extérieur doit fournir au système pour augmenter l'aire de l'interface par une quantité élémentaire dA est directement proportionnel à cet accroissement de la surface

$$dW = \gamma dA \quad (5.3)$$

La densité d'énergie Gibbs de surface γ est exprimée en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ et apparaît comme une force parallèle à la surface tentant de réduire l'aire de l'interface, de même que la pression apparaît comme une force perpendiculaire à une interface tentant d'augmenter le volume de la phase.

En l'absence de gravité, la condition d'équilibre pour une phase liquide est une forme sphérique, c'est-à-dire la plus petite surface par unité de volume.

5.1.2 Comment relier la densité d'énergie Gibbs de surface aux propriétés mécaniques de l'interface?

D'un point de vue mécanique, il y a deux façons de modifier une surface: l'étirement et le cisaillement. On définit une **ligne de tension** T_{ij} (force par unité de longueur) comme la force dans la direction j par unité de longueur d'arête d'une surface normale à la direction i .

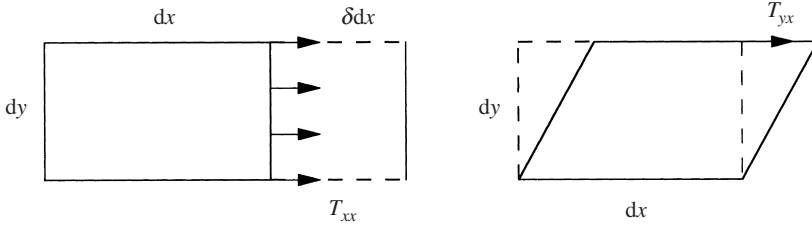


Fig. 5.2 Forces d'étirement et forces de cisaillement sur un élément de surface $dxdy$.

Pour agrandir un élément de surface d'aire $dA = dx dy$ par étirement, le travail requis est

$$\delta W = (T_{xx} dy) \delta dx = \delta(\gamma dA) = \delta\gamma dA + \gamma \delta dA \quad (5.4)$$

où $\delta dA (= \delta dx dy)$ est la variation d'aire de l'élément de surface. On en tire

$$T_{xx} = \gamma + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{xx}} \right]_{\text{autres déformations}} \quad (5.5)$$

avec

$$\delta \epsilon_{xx} = \frac{\delta dx}{dx} \quad (5.6)$$

pour l'étirement suivant l'axe des x .

Dans le cas d'une force de cisaillement, on a

$$\delta W = (T_{yx} dx) \delta dy = \delta\gamma dA \quad (5.7)$$

car $\delta dA = 0$ (pas de changement d'aire), d'où on tire

$$T_{yx} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{yx}} \right]_{\text{autres déformations}} \quad (5.8)$$

avec

$$\delta \epsilon_{yx} = \frac{\delta dy}{dy} \quad (5.9)$$

Cette brève introduction montre que l'on peut définir un tenseur de force de surface dont les éléments s'écrivent

$$T_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}} \right)_{\text{autres déformations}} \quad (5.10)$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronecker ($= 1$ si $i = j$ et $= 0$ si $i \neq j$).

Si la surface est isotrope et homogène, les forces d'étirement sont indépendantes de la direction et il n'y a pas de force de cisaillement. Ainsi, pour les surfaces liquide|liquide et liquide|gaz, le tenseur de force de surface se réduit à des éléments diagonaux tous égaux

$$T_{ii} = \gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon} \right) = \gamma + A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial A} \right) \quad (5.11)$$

Pour les systèmes dans lesquels les molécules au sein d'une phase peuvent se mouvoir rapidement vers la surface lorsque celle-ci s'agrandit, on a un équilibre thermodynamique. Le terme $\partial \gamma / \partial A$ est alors nul, et la densité d'énergie Gibbs de surface γ est égale à la ligne de tension. Dans ces cas-là, la densité d'énergie Gibbs de surface s'appelle **tension interfaciale** pour les interfaces liquide|liquide, ou **tension superficielle** pour les interfaces liquide|gaz.

5.1.3 Equation de Laplace

Considérons le déplacement δr d'une surface courbe élémentaire d'aire dA lors d'un accroissement de volume de la partie concave comme illustré sur la figure 5.3.

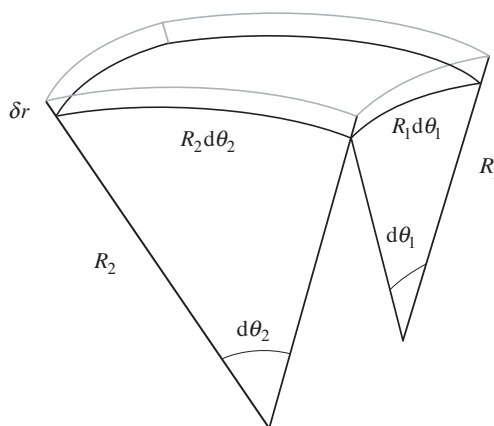


Fig. 5.3 Déplacement d'une surface courbe.

Le travail effectué pour augmenter le volume de la partie concave d'une quantité infinitésimale δdV doit être égal au travail pour augmenter l'aire de la surface.

$$\Delta p \delta dV = \gamma \delta dA \quad (5.12)$$

où Δp représente la différence de pression entre la partie concave (interne) et la partie convexe (externe). On peut exprimer l'aire initiale de cette surface en fonction des rayons de courbure R_1 et R_2 , et donc des longueurs des arcs $R_1 d\theta_1$ et $R_2 d\theta_2$

$$dA = R_1 d\theta_1 R_2 d\theta_2 \quad (5.13)$$

En négligeant les termes du second ordre, l'accroissement du volume de la partie concave est égal à

$$\delta dV = dA \delta r = R_1 d\theta_1 R_2 d\theta_2 \delta r \quad (5.14)$$

La variation de l'aire de la surface élémentaire, obtenue en différentiant l'équation (5.2) tout en gardant $d\theta_1$ et $d\theta_2$ constants, est donnée par

$$\delta dA = \delta R_1 d\theta_1 R_2 d\theta_2 + R_1 d\theta_1 \delta R_2 d\theta_2 = \delta r (R_1 + R_2) d\theta_1 d\theta_2 \quad (5.15)$$

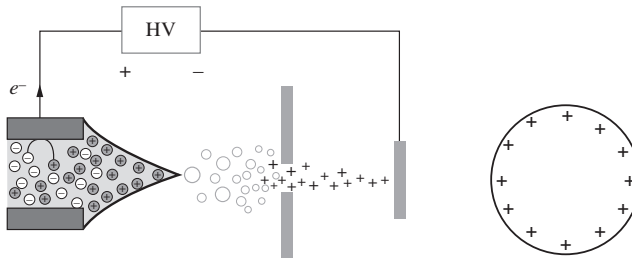
L'égalité des travaux conduit donc à l'équation de Laplace

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.16)$$

qui montre que la pression à l'intérieur d'une surface courbe est plus grande que la pression dans l'espace convexe.

□ EXEMPLE

Calculer la taille maximale d'une gouttelette d'électrolyte chargée de charge Q comme celles générées par électronébulisation (*electrospray*) pour la spectrométrie de masse



Pour une sphère de rayon r l'équation de Laplace (5.5) s'écrit $\Delta p = 2\gamma / r$

La pression électrostatique définie par l'équation (1.50) s'écrit $p = \sigma^2 / 2\epsilon_0$. Ainsi, l'égalité des pressions donne

$$Q = \sigma 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \sqrt{\frac{4\gamma\epsilon_0}{r}}$$

soit

$$r_{\max}^{3/2} = \frac{Q}{8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0}}$$

Ce rayon limite s'appelle la limite de Rayleigh. □

5.2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES

5.2.1 Equation d'adsorption de Gibbs

Il y a deux approches thermodynamiques pour traiter des interfaces. L'approche la plus ancienne est due à Willard Gibbs, et la plus récente à Edward Guggenheim.

Le fait qu'il ne soit pas possible de déterminer une frontière physique de séparation de deux phases représente un dilemme pour traiter d'une interface. Il y a toujours une région de l'espace où les deux phases se mélangent. Nous adopterons dans ce livre l'approche de Guggenheim basée sur la définition d'une interphase.

Une interphase est la phase qui contient toutes les discontinuités. Ses frontières sont arbitraires aussi longtemps que les phases séparées par l'interphase sont homogènes.

Considérons deux phases α et β séparées par une interphase σ (fig. 5.4).

Bien que les frontières $\alpha|\sigma$ et $\sigma|\beta$ soient arbitraires, le volume total V reste la somme des volumes des trois phases

$$V = V^\alpha + V^\sigma + V^\beta \quad (5.17)$$

De même, pour toutes les variables extensives X du système (n_i , U , S , etc.), on aura

$$X = X^\alpha + X^\sigma + X^\beta \quad (5.18)$$

A l'équilibre, toutes les variables intensives (T , p , μ_i , etc.) doivent être égales.

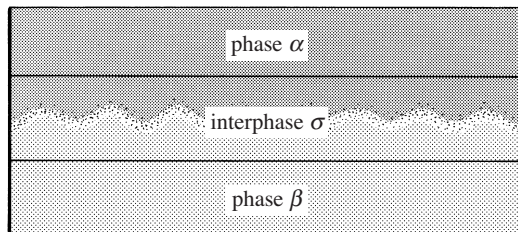


Fig. 5.4 Schéma d'interphase σ entre deux phases α et β .

Par conséquent, nous pouvons écrire les variations d'énergie interne de chaque phase comme

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - pdV^\alpha + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \quad (5.19)$$

$$dU^\sigma = TdS^\sigma - pdV^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (5.20)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - pdV^\beta + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \quad (5.21)$$

L'énergie interne étant une fonction d'état homogène du premier ordre, nous pouvons appliquer le théorème d'Euler d'intégration à variables intensives constantes et écrire

$$U = \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{k \neq j} X_j \quad (5.22)$$

Ce qui s'écrit dans le cas présent

$$U^\alpha = TS^\alpha - pV^\alpha + \sum_i \mu_i n_i^\alpha \quad (5.23)$$

$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (5.24)$$

$$U^\beta = TS^\beta - pV^\beta + \sum_i \mu_i n_i^\beta \quad (5.25)$$

En différentiant ces trois équations et en soustrayant respectivement les équations (5.19) à (5.21), on obtient

$$S^\alpha dT - V^\alpha dp + \sum_i n_i^\alpha d\mu_i = 0 \quad (5.26)$$

$$S^\sigma dT - V^\sigma dp + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (5.27)$$

$$S^\beta dT - V^\beta dp + \sum_i n_i^\beta d\mu_i = 0 \quad (5.28)$$

Les équations (5.26) et (5.28) définies pour les phases α et β sont les équations de Gibbs-Duhem de ces phases, qui montrent qu'on ne peut pas varier indépendamment la température, la pression et la composition d'une phase.

L'équation de Gibbs-Duhem pour l'interphase s'appelle *équation d'adsorption de Gibbs*

$$-A d\gamma = S^\sigma dT - V^\sigma dp + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (5.29)$$

L'équation (5.20) permet de donner une définition thermodynamique de γ

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (5.30)$$

mais cette définition n'est pas pratique car U^σ dépend de frontières arbitraires.

5.2.2 Excès de surface

L'équation d'adsorption de Gibbs (5.29) est un outil très utile à l'étude des surfaces et le paragraphe suivant va montrer, par voie d'exemple, comment on peut l'utiliser.

Considérons une interface eaulair à l'équilibre à température et à pression constantes. Pour garder le système simple, nous ferons l'hypothèse que la phase gazeuse ne contient qu'un gaz neutre G et de la vapeur d'eau. De même, nous nous limiterons à une phase liquide ne contenant que de l'eau comme solvant S et un soluté neutre non volatil N.

Dans ce cas très simple, l'équation d'adsorption (5.29) s'écrit à T et p constantes

$$-A d\gamma = n_N^\sigma d\mu_N + n_S^\sigma d\mu_S + n_G^\sigma d\mu_G \quad (5.31)$$

Nous désignons la concentration de surface Γ par

$$\Gamma = n^\sigma / A \quad (5.32)$$

Dans cette définition, la valeur de la concentration de surface dépend du choix arbitraire des frontières $\alpha|\sigma$ et $\sigma|\beta$, et de la dimension arbitraire de l'interphase. L'équation (5.31) devient alors

$$-d\gamma = \Gamma_N d\mu_N + \Gamma_S d\mu_S + \Gamma_G d\mu_G \quad (5.33)$$

D'autre part, l'équation de Gibbs-Duhem (5.26) pour la phase liquide s'écrit

$$n_N^l d\mu_N + n_S^l d\mu_S = 0 \quad \text{si} \quad n_G^l \approx 0 \quad (5.34)$$

et l'équation de Gibbs-Duhem (5.28) pour la phase gazeuse devient

$$n_S^g d\mu_S + n_G^g d\mu_G = 0 \quad \text{si} \quad n_N^g \approx 0 \quad (5.35)$$

Ces deux équations nous permettent de relier les variations de potentiel chimique des trois composés S, N et G

$$d\mu_S = -\frac{n_N^l}{n_S^l} d\mu_N \quad (5.36)$$

et

$$d\mu_G = -\frac{n_S^g}{n_G^g} d\mu_S \quad (5.37)$$

En remplaçant ces deux expressions dans l'équation d'adsorption de Gibbs (5.31), nous obtenons

$$-d\gamma = \left[\Gamma_N - \frac{n_N^l}{n_S^l} \Gamma_S + \frac{n_S^g}{n_G^g} \frac{n_N^l}{n_S^l} \Gamma_G \right] d\mu_N \quad (5.38)$$

Le terme entre parenthèses $\Gamma_N^{(S)}$ s'appelle *excès de concentration de surface*.

En négligeant les termes du second ordre ($n_S^g \ll n_G^g$) et ($n_N^l \ll n_S^l$), on peut écrire

$$\Gamma_N^{(S)} = \Gamma_N - \frac{n_N^l}{n_S^l} \Gamma_S \quad (5.39)$$

L'excès de concentration de surface de N par rapport à S est égal au nombre de moles de N par unité de surface (concentration de surface) moins le nombre de molécules de N que l'on aurait si le rapport n_N^l / n_S^l restait constant dans la région interfaciale quand la concentration de surface du solvant est Γ_S (fig. 5.5).

Alors que Γ_N est une fonction du choix arbitraire des frontières $\alpha|\sigma$ et $\sigma|\beta$, l'excès de concentration $\Gamma_N^{(S)}$ est indépendant de ce choix arbitraire pour autant que le choix de ces frontières garantissent que les phases adjacentes α et β sont homogènes.

Ceci justifie a posteriori l'approche de Guggenheim et de la définition arbitraire de l'interphase.

$\Gamma_N^{(S)}$ est accessible par l'expérience en mesurant la dépendance de la tension interfaciale en fonction de la concentration de N dans la phase aqueuse.

$$\Gamma_N^{(S)} = -\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln a_N} \equiv -\frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln c_N} \quad (5.40)$$

Ainsi, un graphe de la tension interfaciale en fonction de $\log c_N$ donne une droite dont la pente est proportionnelle à l'excès de concentration de surface de N.

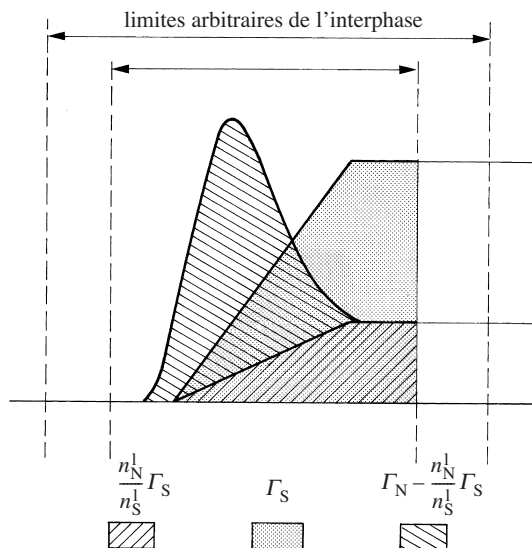


Fig. 5.5 Définition schématique d'un excès de concentration de surface.

□ EXEMPLE

Démontrons que l'excès de surface défini par l'équation (5.39) ne dépend pas des frontières arbitraires.

Pour ce faire, considérons que le déplacement de la frontière de droite de la ligne en trait plein à la ligne en trait pointillé.

Ce faisant, la quantité de soluté neutre N dans l'interphase devient $n_N^\sigma + dn_N$ et celle du solvant devient $n_S^\sigma + dn_S$, tandis que ces quantités dans la phase liquide deviennent respectivement $n_N^l - dn_N$ et $n_S^l - dn_S$. Néanmoins, si le volume de la phase liquide est assez large, on peut négliger ces diminutions.

En tenant compte de ces variations, l'équation (5.39) devient

$$\Gamma_N^{(S)} = \left[\Gamma_N + \frac{dn_N^\sigma}{A} \right] - \frac{n_N^l}{n_S^l} \left[\Gamma_S + \frac{dn_S^\sigma}{A} \right]$$

Dans le volume ajouté lors du déplacement de la frontière, on a

$$\frac{dn_N^\sigma}{dn_S^\sigma} = \frac{n_N^l}{n_S^l}$$

car la solution est homogène à droite de la frontière en trait plein. Ainsi, on retrouve l'équation (5.39) malgré le déplacement de la frontière. □

5.3 THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES ÉLECTRIFIÉES

Il existe plusieurs types d'interfaces électrisées séparant des phases qui peuvent être métalliques, semiconductrices, cristaux ioniques (eg. AgI), sels fondus, solutions électrolytiques, etc.

Il convient de distinguer les interfaces polarisables et les interfaces impolarisables. On appelle **interface polarisable** toute interface pour laquelle on peut appliquer une tension de Galvani différente de la tension d'équilibre sans entraîner de changements de composition chimique des phases en contact, autrement dit sans passage de courant faradique. Ainsi, une interface polarisée est d'un point de vue thermodynamique une interface à l'équilibre, où la différence de tension Galvani est un paramètre ajustable au même titre que les concentrations des composants du système, que la température ou la pression.

5.3.1 Interface mercure | électrolyte

Considérons une électrode de mercure plongée dans une solution de NaCl. Cette interface est polarisable sur un large domaine de potentiel. En effet, si l'on polarise l'interface à des potentiels d'électrode négatifs, aucun courant ne sera observé jusqu'aux potentiels où une réduction aura lieu. Etant donné les espèces en présence, la première espèce à être réduite sera le proton. Pour des raisons cinétiques expliquées ultérieurement au chapitre 7, cette réduction n'a pas lieu aux alentours du potentiel standard de 0 V mais à des potentiels beaucoup plus négatifs entre $-1,5$ V et -2 V suivant le pH de la solution. Si l'on polarise l'interface à des potentiels d'électrode positifs, aucun courant ne sera observé jusqu'aux potentiels où une oxydation aura lieu. Pour le système considéré, on va oxyder le mercure à des potentiels proches du potentiel rédox standard du couple $\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$, c'est-à-dire à environ 0,2 V en présence de chlorure. Ainsi, on est en présence de ce qui est couramment appelée une **fenêtre de polarisation** (fig. 5.6).

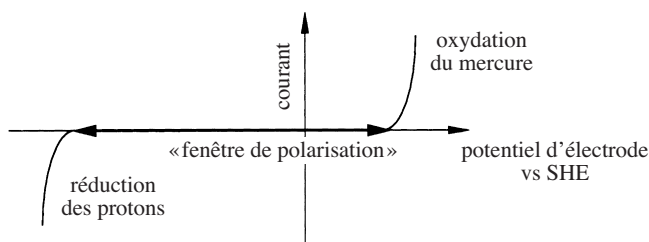


Fig. 5.6 Fenêtre de polarisation pour une électrode à goutte de mercure dans une solution de NaCl.

Dans ce paragraphe, nous allons illustrer l'application de la thermodynamique à l'interface mercure | électrolyte polarisée par voie d'exemple. Nous choisissons l'exemple d'un amalgame cadmium-mercure en contact avec une solution de MgCl_2 et HCl . La fenêtre de polarisation pour ce système est limitée du côté des potentiels positifs par l'oxydation du cadmium qui a lieu à des potentiels de l'ordre de $-0,5$ V (fig. 5.7).

L'équation d'adsorption de Gibbs (5.29) pour une interface contenant des ions peut s'écrire soit en fonction des potentiels chimiques des espèces neutres (métal,

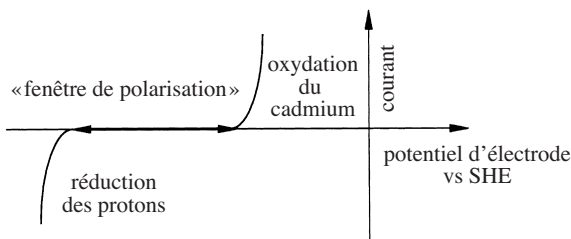


Fig. 5.7 Fenêtre de polarisation pour une électrode à goutte d'amalgame mercure-cadmium dans une solution de $\text{MgCl}_2 + \text{HCl}$.

sel, etc.) soit en fonction des potentiels électrochimiques des espèces chargées correspondantes (ions, électrons, etc.). Pour illustrer cette deuxième approche, nous pouvons écrire l'équation d'adsorption de Gibbs en utilisant les concentrations interfaciales définies par l'équation (5.32)

$$\frac{S^\sigma dT}{A} - \frac{V^\sigma dp}{A} + \sum_i \Gamma_i d\tilde{\mu}_i = -d\gamma \quad (5.41)$$

soit pour l'exemple ici considéré à température et pression constantes

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Cd}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Cd}^{2+}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \Gamma_{e^-} d\tilde{\mu}_{e^-} + \Gamma_{\text{Mg}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}} \\ + \Gamma_{\text{H}^+} d\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -d\gamma \end{aligned} \quad (5.42)$$

Cette équation contenant un grand nombre de variables, il nous faut, avant d'aller plus loin, calculer le **degré de liberté** ou **variance** du système, c'est-à-dire le nombre minimum de variables indépendantes.

Par définition, la variance est égale à la somme du nombre de variables intensives de chacune des deux phases moins le nombre de relations qui les relient.

Le nombre de variables intensives de la phase métallique est de 5

$$T, p, \tilde{\mu}_{\text{Cd}^{2+}}, \tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} \quad \text{et} \quad \tilde{\mu}_{e^-}$$

Le nombre de variables intensives de la phase aqueuse est de 6

$$T, p, \tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}}, \tilde{\mu}_{\text{H}^+}, \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

Le nombre de relations d'équilibres entre les deux phases est de 5:

- équilibre hydrostatique des pressions,
- équilibre thermique,
- une équation de Gibbs-Duhem pour chaque phase,
- électroneutralité du système.

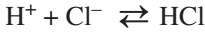
La variance du système est donc de 6, et se réduit à 4 à T et p constantes. Cela veut dire que l'on peut faire varier indépendamment quatre variables du système, qui de fait fixe toutes les autres variables.

L'équation d'adsorption de Gibbs (5.41) contient 8 variables; chacune peut donc être exprimée en fonction de 4 variables indépendantes seulement, qui de préférence doivent être accessibles par l'expérience.

Pour commencer, nous pouvons considérer les équilibres ioniques



et



et appliquer l'équation (1.78) qui dans ce cas peut s'écrire

$$d\mu_{\text{MgCl}_2} = d\tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}} + 2 d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.43)$$

et

$$d\mu_{\text{HCl}} = d\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.44)$$

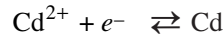
Ainsi, dans l'équation (5.42), le terme $\Gamma_{\text{Mg}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}} + \Gamma_{\text{H}^+} d\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}$ peut être écrit en fonction des potentiels chimiques des sels

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Mg}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Mg}^{2+}} + \Gamma_{\text{H}^+} d\tilde{\mu}_{\text{H}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = \\ \Gamma_{\text{Mg}^{2+}} d\mu_{\text{MgCl}_2} + \Gamma_{\text{H}^+} d\mu_{\text{HCl}} - (2\Gamma_{\text{Mg}^{2+}} + \Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (5.45)$$

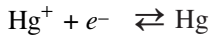
Le terme entre parenthèses dans l'équation (5.45) représente la **densité surfacique de charge ionique** en solution à l'interphase

$$\sigma^E = (2\Gamma_{\text{Mg}^{2+}} + \Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) F \quad (5.46)$$

Ensuite, nous pouvons considérer les équilibres électroniques



et



et écrire

$$d\mu_{\text{Cd}} = d\tilde{\mu}_{\text{Cd}^{2+}} + 2 d\tilde{\mu}_{e^-} \quad (5.47)$$

et

$$d\mu_{\text{Hg}} = d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + d\tilde{\mu}_{e^-} \quad (5.48)$$

De la même manière, la somme $\Gamma_{\text{Cd}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Cd}^{2+}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \Gamma_{e^-} d\tilde{\mu}_{e^-}$ peut se récrire

$$\begin{aligned} & \Gamma_{\text{Cd}^{2+}} d\tilde{\mu}_{\text{Cd}^{2+}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Hg}^+} + \Gamma_{e^-} d\tilde{\mu}_{e^-} \\ &= \Gamma_{\text{Cd}^{2+}} d\mu_{\text{Cd}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} - (2\Gamma_{\text{Cd}^{2+}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} - \Gamma_{e^-}) d\tilde{\mu}_{e^-} \end{aligned} \quad (5.49)$$

où, le terme entre parenthèses représente la *densité surfacique de charge électronique* sur le métal σ^M

$$\sigma^M = (2\Gamma_{\text{Cd}^{2+}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} - \Gamma_{e^-}) F \quad (5.50)$$

L'électroneutralité de l'interphase nous impose que $\sigma^E = -\sigma^M$, et l'équation d'adsorption de Gibbs (5.42) peut maintenant s'écrire

$$\begin{aligned} & \Gamma_{\text{Mg}^{2+}} d\mu_{\text{MgCl}_2} + \Gamma_{\text{H}^+} d\mu_{\text{HCl}} + \Gamma_{\text{Cd}^{2+}} d\mu_{\text{Cd}} + \Gamma_{\text{Hg}^+} d\mu_{\text{Hg}} \\ & + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{\sigma^M}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} - d\tilde{\mu}_{e^-}) = -d\gamma \end{aligned} \quad (5.51)$$

L'équation de Gibbs-Duhem pour la phase aqueuse à T et p constantes

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^E d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{MgCl}_2}^E d\mu_{\text{MgCl}_2} + n_{\text{HCl}}^E d\mu_{\text{HCl}} = 0 \quad (5.52)$$

nous permet de définir les excès de concentration de surface des cations aqueux par rapport à l'eau

$$\Gamma_{\text{Mg}^{2+}}^{(\text{H}_2\text{O})} = \Gamma_{\text{Mg}^{2+}} - \frac{n_{\text{MgCl}_2}^E}{n_{\text{H}_2\text{O}}^E} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.53)$$

et

$$\Gamma_{\text{H}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} = \Gamma_{\text{H}^+} - \frac{n_{\text{HCl}}^E}{n_{\text{H}_2\text{O}}^E} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.54)$$

Pour la phase métallique, l'équation de Gibbs-Duhem donne

$$n_{\text{Cd}}^M d\mu_{\text{Cd}} + n_{\text{Hg}}^M d\mu_{\text{Hg}} = 0 \quad (5.55)$$

et ainsi l'excès de concentration de surface des ions cadmium par rapport aux ions mercure est donné par

$$\Gamma_{\text{Cd}^{2+}}^{(\text{Hg}^+)} = \Gamma_{\text{Cd}^{2+}} - \frac{n_{\text{Cd}}^M}{n_{\text{Hg}}^M} \Gamma_{\text{Hg}^+} \quad (5.56)$$

Nous venons d'éliminer deux variables de plus et l'équation d'adsorption de Gibbs (5.51) se réduit maintenant à

$$\Gamma_{\text{Cd}^{2+}}^{(\text{Hg}^+)} d\mu_{\text{Cd}} + \Gamma_{\text{Mg}^{2+}}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{MgCl}_2} + \Gamma_{\text{H}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{HCl}} + \frac{\sigma^{\text{M}}}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} - d\tilde{\mu}_{e^-}) = -d\gamma \quad (5.57)$$

Etant donnée que la variance du système est égal à 4, l'équation (5.57) exprime la variation de la tension interfaciale en fonction de quatre variable indépendantes.

□ REMARQUE

Notons que l'on aurait pu écrire l'équation de Gibbs-Duhem (5.52) en tenant compte des ions plutôt que des sels et définir ainsi l'excès de concentration des ions sous la forme

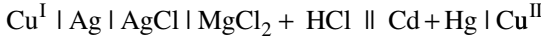
$$\Gamma_i^{(\text{H}_2\text{O})} = \Gamma_i - \frac{n_i^{\text{E}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.58)$$

Avec cette définition, la charge σ^{E} peut aussi s'écrire comme une combinaison linéaire d'excès de concentrations de surface

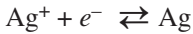
$$\sigma^{\text{E}} = (2\Gamma_{\text{Mg}^{2+}}^{(\text{H}_2\text{O})} + \Gamma_{\text{H}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} - \Gamma_{\text{Cl}^-}^{(\text{H}_2\text{O})}) F \quad (5.59)$$

De par cette définition, la charge thermodynamique σ^{E} est un *excès de charge de surface*, qui par définition ne dépend pas de l'épaisseur de l'interphase. □

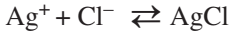
Dans l'équation (5.57), le terme $d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} - d\tilde{\mu}_{e^-}$ n'est pas très explicite. Pour l'expliquer, considérons la cellule électrochimique dans son ensemble



Considérons les équilibres



et



L'application de l'équation (1.78) nous indique respectivement que

$$d\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Ag}} = d\mu_{\text{Ag}} = 0 \quad (5.60)$$

et que

$$d\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} + d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = d\mu_{\text{AgCl}} = 0 \quad (5.61)$$

car l'argent et le chlorure d'argent sont des corps purs ($a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = 1$). Considérant de plus l'équilibre électronique entre le cuivre (I) et l'électrode d'argent

$$d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Ag}} \quad (5.62)$$

nous en déduisons que

$$d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}} = d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.63)$$

La variation de la tension aux bornes de la cellule dE est égale à

$$\begin{aligned} dE &= d(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) = -(d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{II}}} - d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}}) / F \\ &= (d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} - d\tilde{\mu}_{e^-}) / F \end{aligned} \quad (5.64)$$

en tenant compte de l'équilibre électronique entre Cu^{II} et l'amalgame.

$$d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{II}}} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cd+Hg}} = d\tilde{\mu}_{e^-} \quad (5.65)$$

Ainsi, l'équation d'adsorption de Gibbs (5.41) se présente finalement sous la forme réduite

$$\Gamma_{\text{Cd}^{2+}}^{(\text{Hg})} d\mu_{\text{Cd}} + \Gamma_{\text{Mg}^{2+}}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{MgCl}_2} + \Gamma_{\text{H}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{HCl}} + \sigma^{\text{M}} dE = -d\gamma \quad (5.66)$$

qui nous enseigne que si l'on fixe expérimentalement la concentration de cadmium dans l'amalgame (μ_{Cd}), la concentration de chlorure de magnésium en solution (μ_{MgCl_2}), la concentration en acide chlorhydrique (μ_{HCl}), et la tension E appliquée aux bornes de la cellule, alors la tension interfaciale sera imposée par le choix de quatre valeurs expérimentales.

L'équation (5.66) nous indique aussi que l'on peut déterminer expérimentalement les excès de concentration de surface. Par exemple, on peut mesurer la tension de surface pour différents teneurs en cadmium, et obtenir l'excès de surface en cadmium égal à la pente de la variation de γ en fonction de $\ln a_{\text{Cd}}$ tout en gardant les autres variables constantes.

$$\Gamma_{\text{Cd}^{2+}}^{(\text{Hg})} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\text{Cd}}} \right)_{\text{sel, acide, tension}} \quad (5.67)$$

De plus, l'équation (5.66) nous permet de justifier a posteriori l'équation d'*électrocapillarité* de Lippmann (1875) qui nous indique que l'on peut déterminer expérimentalement la densité surfacique de charge sur le métal en mesurant les *courbes électrocapillaires* (fig. 5.8) de variations de tension interfaciale en fonction de la tension appliquée

$$\sigma^{\text{M}} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, p, \mu_i} \quad (5.68)$$

La **capacité différentielle** de l'interface C_d est alors obtenue en différentiant l'équation (5.68)

$$C_d = \frac{\partial \sigma^M}{\partial E} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{T, p, \mu_i} \quad (5.69)$$

Cette approche thermodynamique nous permet d'examiner comment une électrode de mercure se comporte lorsqu'elle est polarisée dans un électrolyte. La figure 5.8 reproduit les résultats obtenus originellement par Grahame (1947) pour une électrode de mercure polarisée en présence d'une série de sels purs en solution aqueuse.

Aux potentiels négatifs, la pente du graphe est positive et l'équation (5.68) nous indique que la densité surfacique charge sur le métal est alors négative. En solution, les cations sont plus nombreux que les anions à l'interface donnant un excès de charge positive en solution. Le fait que la tension interfaciale soit la même pour Na^+ et K^+ indique à première vue l'absence d'interactions spécifiques entre les cations et le mercure. Lorsque la tension interfaciale est maximale, l'excès de charge est nul aussi bien sur le métal et qu'en solution. Le potentiel correspondant s'appelle **potentiel de charge nulle** (*pzc*, *potential of zero charge*). Aux potentiels positifs, les anions sont plus nombreux que les cations, et on peut observer que la tension interfaciale varie avec la nature de l'anion. Plus les interactions à courte distance entre le mercure et les anions sont grandes, plus la tension interfaciale diminue.

Ainsi, dans le cas des interfaces métal | solution, il y a une séparation physique des charges lorsque l'interface est polarisée, électrons d'un côté et ions de l'autre. L'interaction entre ces excès de charge résulte en une diminution de l'énergie potentielle des espèces chargées à l'interface, et ainsi à une diminution de la tension interfaciale. Une erreur classique est de penser que la tension interfaciale diminue à cause

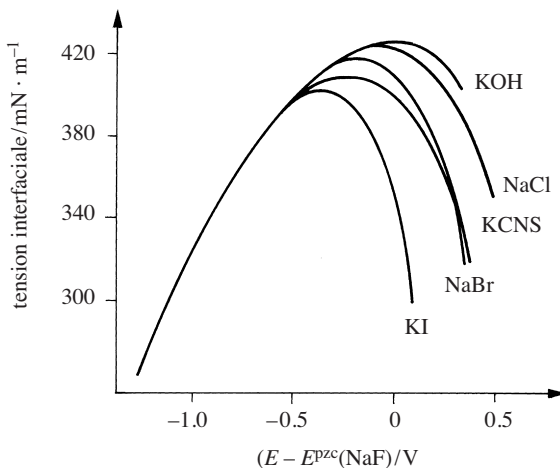


Fig. 5.8 Courbes électrocapillaires (David C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41 (1947) 441).

de la répulsion des ions de même signe accumulés dans la couche diffuse. En effet, la tension interfaciale donnée en figure 5.1 est définie en tant que force qui nous apparaît parallèle à l'interface mais qui a pour origine des forces perpendiculaires à celle-ci et orientées vers l'intérieur de la phase. Ainsi la diminution de la tension interfaciale avec la charge est due à la compensation de cette force vers l'intérieur de la phase par l'interaction coulombienne des excès de charge de part et d'autre de l'interface.

5.3.2 Interface électrolyte | électrolyte

Considérons pour exemple une interface séparant une solution de tétrabutylammonium tétraphénylborate dans le 1,2-dichloroéthane en contact avec une solution aqueuse de chlorure de lithium. Cette interface est également polarisable. En effet, si l'on polarise la phase aqueuse de façon positive par rapport à la phase organique, aucun courant ne traverse l'interface avant que ne transfère soit un cation de la phase aqueuse vers la phase organique ou un anion de la phase organique à la phase aqueuse. Dans le cas présent, TPB^- transfère en premier et limite la fenêtre de potentiel aux tensions de Galvani positives. Inversement, si l'on polarise la phase aqueuse de façon négative par rapport à la phase organique, aucun courant ne traverse l'interface avant que ne transfère soit un anion de la phase aqueuse vers la phase organique ou un cation de la phase organique à la phase aqueuse. Pour le système étudié, l'ion chlorure transfère en premier et limite la fenêtre aux tensions de Galvani négatives (fig. 5.9).

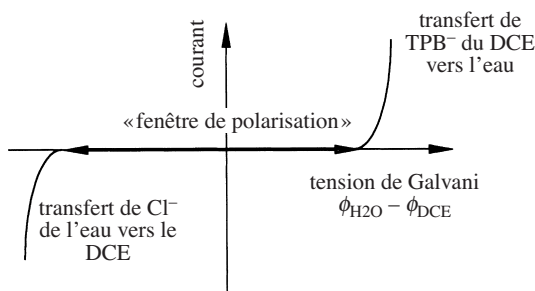


Fig. 5.9 Fenêtre de polarisation pour une interface entre une solution de TBATPB dans le 1,2-dichloroéthane et une solution aqueuse de LiCl.

L'équation d'adsorption de Gibbs (5.41) s'écrit pour cet exemple à température et pression constantes

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{TBA}^+} d\tilde{\mu}_{\text{TBA}^+} + \Gamma_{\text{TPB}^-} d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} + \Gamma_{\text{DCE}} d\mu_{\text{DCE}} \\ + \Gamma_{\text{Li}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -d\gamma \end{aligned} \quad (5.70)$$

Calculons le degré de liberté ou variance du système, c'est-à-dire le nombre minimum de variables indépendantes.

Le nombre de variables intensives de la phase organique est de 5

$$T, p, \tilde{\mu}_{\text{TBA}^+}, \tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{DCE}}$$

Le nombre de variables intensives de la phase aqueuse est de 5

$$T, p, \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}, \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

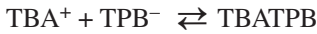
Le nombre de relations d'équilibres entre les deux phases est comme précédemment égal à 5 :

- équilibre hydrostatique des pressions,
- équilibre thermique,
- une équation de Gibbs-Duhem pour chaque phase,
- électroneutralité du système.

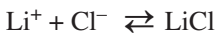
La variance du système est donc de 5, et se réduit à 3 à T et p constantes. Cela veut dire que l'on peut faire varier indépendamment trois variables du système, qui de fait fixent toutes les autres variables.

L'équation d'adsorption de Gibbs (5.70) contient 7 variables; chacune peut donc être exprimée en fonction de 3 variables indépendantes seulement, qui de préférence doivent être accessibles par l'expérience.

Pour commencer, nous pouvons considérer les équilibres ioniques dans la phase organique



et dans la phase aqueuse



Ce qui donne en appliquant l'équation (1.78)

$$d\mu_{\text{TBATPB}} = d\tilde{\mu}_{\text{TBA}^+} + d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} \quad (5.71)$$

et

$$d\mu_{\text{LiCl}} = d\tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.72)$$

Ainsi, en négligeant en première approximation la formation de paires d'ions interfaciales LiTPB ou TBACl , on a

$$\Gamma_{\text{TBA}^+} d\tilde{\mu}_{\text{TBA}^+} + \Gamma_{\text{TPB}^-} d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} = \Gamma_{\text{TBA}^+} d\mu_{\text{TBATPB}} - (\Gamma_{\text{TBA}^+} - \Gamma_{\text{TPB}^-}) d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} \quad (5.73)$$

et

$$\Gamma_{\text{Li}^+} d\tilde{\mu}_{\text{Li}^+} + \Gamma_{\text{Cl}^-} d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} = \Gamma_{\text{Li}^+} d\mu_{\text{LiCl}} - (\Gamma_{\text{Li}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.74)$$

Les termes entre parenthèses des équations (5.73) et (5.74) représentent les densités surfaciques de charge ioniques en solution organique et aqueuse respectivement

$$\sigma^{\text{DCE}} = (\Gamma_{\text{TBA}^+} - \Gamma_{\text{TPB}^-}) F \quad (5.75)$$

et

$$\sigma^{\text{H}_2\text{O}} = (\Gamma_{\text{Li}^+} - \Gamma_{\text{Cl}^-}) F \quad (5.76)$$

En tenant compte de l'électroneutralité de l'interphase

$$\sigma^{\text{H}_2\text{O}} = -\sigma^{\text{DCE}} \quad (5.77)$$

l'équation d'adsorption de Gibbs (5.70) peut maintenant s'écrire

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{TBA}^+} d\mu_{\text{TBATPB}} + \Gamma_{\text{DCE}} d\mu_{\text{DCE}} + \Gamma_{\text{Li}^+} d\mu_{\text{LiCl}} + \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} \\ + \frac{\sigma^{\text{H}_2\text{O}}}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} - d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}) = -d\gamma \end{aligned} \quad (5.78)$$

En négligeant la solubilité respective de l'eau dans le dichloroéthane et du dichloroéthane dans l'eau, les équations de Gibbs-Duhem pour les phases organique et aqueuse s'écrivent

$$n_{\text{DCE}}^{\text{DCE}} d\mu_{\text{DCE}} + n_{\text{TBATPB}}^{\text{DCE}} d\mu_{\text{TBATPB}} = 0 \quad (5.79)$$

et

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{LiCl}}^{\text{H}_2\text{O}} d\mu_{\text{LiCl}} = 0 \quad (5.80)$$

Ceci nous permet de définir les excès de concentration de surface des cations organiques et aqueux

$$\Gamma_{\text{TBA}^+}^{(\text{DCE})} = \Gamma_{\text{TBA}^+} - \frac{n_{\text{TBATPB}}^{\text{DCE}}}{n_{\text{DCE}}^{\text{DCE}}} \Gamma_{\text{DCE}} \quad (5.81)$$

et

$$\Gamma_{\text{Li}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} = \Gamma_{\text{Li}^+} - \frac{n_{\text{LiCl}}^{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}} \Gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.82)$$

Nous venons d'éliminer deux variables de plus et l'équation d'adsorption de Gibbs (5.78) se réduit à

$$\Gamma_{\text{TBA}^+}^{(\text{DCE})} d\mu_{\text{TBATPB}} + \Gamma_{\text{Li}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{LiCl}} + \frac{\sigma^{\text{H}_2\text{O}}}{F} (d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} - d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}) = -d\gamma \quad (5.83)$$

Nous pouvons maintenant développer le terme $d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} - d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}$ en considérant la cellule électrochimique dans son ensemble



Dans cette cellule, l'électrode de référence est une électrode d'AgTPB directement plongée dans le solvant organique. (Si d'un point de vue pratique, la stabilité de cette électrode de référence n'est pas excellente, nous l'utiliserons à titre d'exemple.) Ayant un équilibre à travers toute la chaîne, nous pouvons comme précédemment écrire

$$d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Ag}^{\text{I}}} = -d\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-} \quad (5.84)$$

et aussi

$$d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{II}}} = d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Ag}^{\text{II}}} = -d\tilde{\mu}_{\text{Ag}^+} = d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} \quad (5.85)$$

La tension aux bornes de la cellule dE est égale à

$$dE = d(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) = -(d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{II}}} - d\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Cu}^{\text{I}}}) / F = -(d\tilde{\mu}_{\text{TPB}^-} - d\tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}) / F \quad (5.86)$$

Ainsi l'équation d'adsorption de Gibbs se présente finalement sous la forme

$$\Gamma_{\text{TBA}^+}^{(\text{DCE})} d\mu_{\text{TBATPB}} + \Gamma_{\text{Li}^+}^{(\text{H}_2\text{O})} d\mu_{\text{LiCl}} - \sigma^{\text{H}_2\text{O}} dE = -d\gamma \quad (5.87)$$

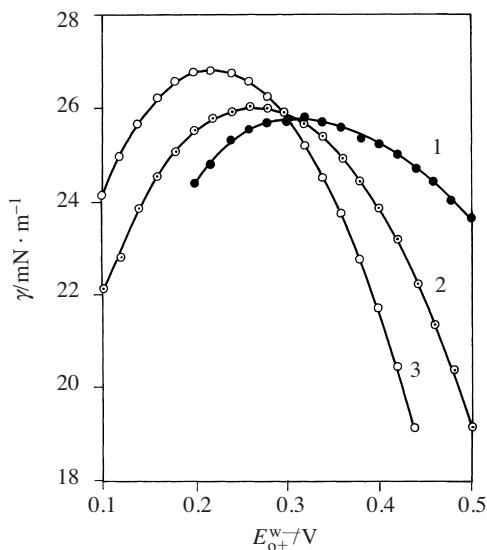


Fig. 5.10 Courbes électrocapillaires pour une interface entre une solution de tetrabutylammonium tétraphénylborate dans le nitrobenzène et une solution: 1) 0,01 M, 2) 0,1 M et 3) 1 M de LiCl dans l'eau (T. Kakiuchi & M. Senda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 (1983) 1753).

L'équation (5.87) nous indique que l'on peut déterminer expérimentalement la charge interfaciale par mesure de courbes électrocapillaires comme celle illustrée en figure 5.10.

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_{\text{TBATPB}}, \mu_{\text{LiCl}}} \quad (5.88)$$

On peut aussi utiliser l'équation (5.87) pour mesurer les excès de surface de concentration. Par exemple

$$\Gamma_{\text{TBA}^+}^{(\text{DCE})} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\text{TBATPB}}} \right)_{\mu_{\text{LiCl}}, E} \quad (5.89)$$

5.4 DISTRIBUTION SPATIALE DES CHARGES DE POLARISATION

Les interfaces électrifiées sont des lieux où s'opèrent les réactions de transfert de charge. Aussi est-il important de connaître pour les différents types d'interfaces, la distribution spatiale des charges et la distribution du potentiel électrique à travers l'interphase. Dans ce paragraphe, nous allons passer en revue diverses interfaces électrifiées, à la fois des interfaces modèles telle que l'interface mercure | électrolyte ou des interfaces telles les interfaces liquide | liquide ou celles entre deux semi-conducteurs.

5.4.1 Interface métal | électrolyte

Nous avons vu qu'un excès de charge ne peut exister qu'aux interfaces. La distribution de l'excès de charge électronique et ionique est donc un point important de l'interface électrochimique métal | électrolyte. Puisque l'excès de charge électronique se répartit sur une épaisseur très fine de 100 à 200 pm au plus, la quasi-majorité de la différence de potentiel de Galvani aura lieu dans l'électrolyte.

La distribution des ions près de l'électrode devient alors un point d'intérêt majeur.

Théorie de Gouy-Chapman

Gouy (1910) et Chapman (1913) ont proposé indépendamment un modèle des interfaces chargées métal | électrolyte. Ce modèle reprend les hypothèses de la théorie de Debye-Hückel (bien qu'antérieur de plus de 10 ans), c'est-à-dire:

- Les interactions sont purement électrostatiques.
- Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles. La polarisabilité des ions est négligée.

- La surface du métal est considérée comme une surface plane de dimension infinie supportant une densité surfacique de charge σ .
- La distribution des ions suit la loi de Boltzmann

$$N_i(x) = N_i^\infty e^{-z_i e (\phi(x) - \phi^\infty) / kT} \quad (5.90)$$

où ϕ^∞ représente le potentiel interne de la solution quand $x \rightarrow \infty$. $N_i(x)$ représente la densité volumique d'ions pour le volume élémentaire défini par les plans d'abscisse x et $x + dx$.

L'équation de Poisson définie par l'équation (1.40) pour ce volume élémentaire s'écrit

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.91)$$

où dans le cas présent, seul l'axe des x perpendiculaire à la surface de l'électrode importe et l'équation (5.91) se réduit à

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.92)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, et ϵ_r la permittivité relative du milieu.

La densité volumique de charge en solution s'exprime simplement par

$$\rho(x) = \sum_i z_i e N_i(x) \quad (5.93)$$

En remplaçant dans l'équation de Poisson (5.92), nous avons

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{-1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e N_i^\infty e^{-z_i e (\phi(x) - \phi^\infty) / kT} \quad (5.94)$$

Cette équation différentielle est connue sous le nom d'*équation de Poisson-Boltzmann*.

La condition limite pour $x \rightarrow \infty$ est

$$\phi(x) \rightarrow \phi^\infty \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (5.95)$$

Bien qu'il soit possible de résoudre cette équation différentielle pour différents types d'électrolytes, nous nous contenterons d'étudier les systèmes d'électrolytes univalents 1:1. Dans ce cas, l'équation de Poisson-Boltzmann se réduit à

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} &= \frac{eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[e^{e(\phi(x) - \phi^\infty)/kT} - e^{-e(\phi(x) - \phi^\infty)/kT} \right] \\ &= \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[\frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{kT} \right]\end{aligned}\quad (5.96)$$

car

$$2 \sinh x = e^x - e^{-x} \quad (5.97)$$

En utilisant l'identité

$$2 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = 2 \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right] \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (5.98)$$

l'équation différentielle (5.96) devient

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[\frac{e}{kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] \quad (5.99)$$

En intégrant entre x et ∞ , on obtient ainsi

$$\begin{aligned}- \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 &= \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{\phi(x)}^{\phi^\infty} \sinh \left[\frac{e}{kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] d\phi \\ &= \frac{4N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[1 - \cosh \frac{e}{kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right]\end{aligned}\quad (5.100)$$

Puisque

$$1 - \cosh 2x = -2(\sinh x)^2 \quad (5.101)$$

on a finalement

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \left[\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] \quad (5.102)$$

Le choix du signe en prenant la racine carrée de l'équation (5.100) est dû au fait que si la différence de potentiel $\phi(x) - \phi^\infty$ est positive, la pente doit être négative.

L'équation (5.102) nous donne la variation du champ électrique en fonction de la distance normale à l'électrode. L'interphase doit être électriquement neutre. Ainsi, la charge électronique sur le métal est égale à l'opposé de la charge ionique en solution

$$\sigma^M = - \int_0^\infty \rho(x) dx \quad (5.103)$$

soit en remplaçant par l'équation de Poisson

$$\sigma^M = \int_0^\infty \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = -\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.104)$$

Connaissant le champ électrique à l'interface, nous obtenons ainsi

$$\sigma^M = \left[8N^\infty kT \epsilon_0 \epsilon_r \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^\infty) \right] \quad (5.105)$$

Cette équation relie la différence de potentiel dans l'électrolyte $\phi(0) - \phi^\infty$ à la charge sur le métal et cette relation est illustrée sur les graphes de la figure 5.11.

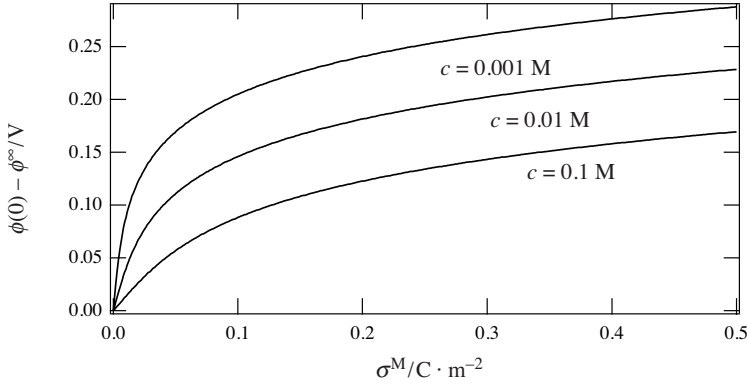


Fig. 5.11 Chute de potentiel dans la couche diffuse en fonction de la charge sur l'électrode pour différentes concentrations d'électrolyte 1:1.

L'équation (5.104) représente également l'équation de Gauss (1.38) dans le cas d'un conducteur métallique en contact avec un milieu diélectrique de permittivité relative ϵ_r .

Pour connaître la distribution du potentiel ϕ en fonction de x , nous pouvons intégrer l'équation (5.102) donnant le champ électrique en fonction de la distance

$$\int_{\phi(0) - \phi^\infty}^{\phi(x) - \phi^\infty} \left[\sinh \left(\frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{2kT} \right) \right]^{-1} d(\phi(x) - \phi^\infty) = - \left[\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \int_0^x dx \quad (5.106)$$

pour obtenir

$$\frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{\tanh \left[\frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{4kT} \right]}{\tanh \left[\frac{e(\phi(0) - \phi^\infty)}{4kT} \right]} \right] = - \left[\frac{8N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} x \quad (5.107)$$

soit en introduisant la distance réciproque de la théorie de Debye-Hückel définie par l'équation (3.70)

$$\kappa = \left[\frac{2N^\infty e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right]^{1/2} \quad (5.108)$$

on obtient finalement

$$\tanh \left[\frac{e}{4kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] = e^{-\kappa x} \tanh \left[\frac{e}{4kT} (\phi(0) - \phi^\infty) \right] \quad (5.109)$$

La distribution de potentiel ainsi obtenue est illustrée en traits pleins sur la figure 5.12.

Pour obtenir une expression simplifiée de l'équation (5.109), on peut linéariser l'équation (5.106) dans le cas où les interactions électrostatiques sont faibles par rapport à l'énergie thermique $e(\phi(x) - \phi^\infty) < 2kT$. Dans ce cas, on a

$$\sinh \left(\frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{2kT} \right) \approx \frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{2kT} \quad (5.110)$$

et l'équation (5.106) se réduit à

$$\int_{\phi(0) - \phi^\infty}^{\phi(x) - \phi^\infty} \frac{d(\phi(x) - \phi^\infty)}{\phi(x) - \phi^\infty} = -\kappa \int_0^x dx \quad (5.111)$$

ce qui donne une formule simplifiée de la distribution du potentiel

$$\phi(x) - \phi^\infty = [\phi(0) - \phi^\infty] e^{-\kappa x} \quad (5.112)$$

comme l'illustrent les courbes en pointillé sur la figure 5.12.

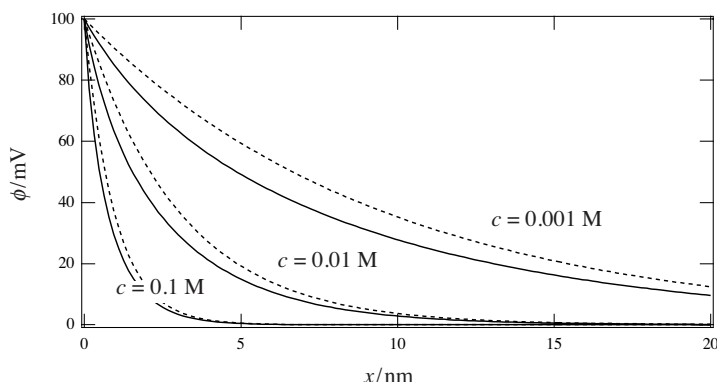


Fig. 5.12 Distribution du potentiel pour différentes concentrations d'électrolytes. Potentiel de surface = 100 mV.

Il est aussi possible de simplifier l'équation (5.109) loin de l'électrode où les valeurs du potentiel sont faibles. Sachant que dans ce cas $\tanh(x) \approx x$, on a

$$\phi(x) - \phi^\infty = \frac{4kT}{e} e^{-\kappa x} \tanh\left[\frac{e}{4kT} (\phi(0) - \phi^\infty)\right] \quad (5.113)$$

Si de plus le potentiel de surface est important, cette équation se réduit à

$$\phi(x) - \phi^\infty = \frac{4kT}{e} e^{-\kappa x} \quad (5.114)$$

et le potentiel devient indépendant de la charge surfacique.

La région près de l'électrode où le potentiel varie correspond à la région où se trouve un excès de charge ionique. Pour cette raison, cette zone est souvent appelée en anglais *space charged region* ou plus couramment la ***couche diffuse***. Attention, la couche diffuse ne doit surtout pas être confondue avec la couche de diffusion discutée aux chapitres 4 et 7. La couche diffuse fait quelques nanomètres d'épaisseur tandis que l'épaisseur de la couche de diffusion est de l'ordre du micron.

A partir de la distribution du potentiel, on peut calculer la distribution respective des cations et des anions en appliquant la loi de distribution de Boltzmann donnée par l'équation (5.90). Les profils de concentration ainsi obtenus et illustrés sur la figure 5.13 montrent clairement l'asymétrie des distributions d'excès d'anions et d'appauvrissement en cations. Dans la mesure où la taille des ions est négligée, la concentration en anions à la surface de l'électrode tend vers des valeurs très élevées et non réalistes.

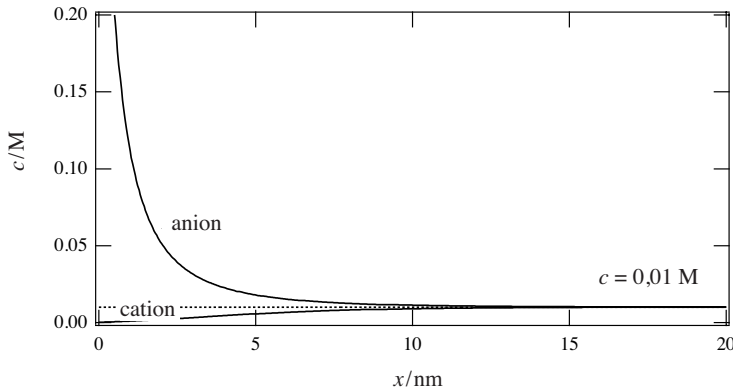


Fig. 5.13 Profil de concentration ionique. Potentiel de surface = 100 mV.

A partir de l'équation (5.105), on peut définir la capacité C_{GC} correspondant à la distribution volumique d'ions prédite par la théorie de Gouy-Chapman comme la dérivée de la densité surfacique de charge par rapport à la chute de potentiel en solution

$$C_{GC} = \frac{\partial \sigma^M}{\partial (\phi(0) - \phi^\infty)} = \left[\frac{2N^\infty e^2 \epsilon_0 \epsilon_r}{kT} \right]^{1/2} \cosh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^\infty) \right] \quad (5.115)$$

Pour tester la validité de la théorie de Gouy-Chapman, il est d'usage de comparer la capacité mesurée expérimentalement à partir de mesures d'impédance (chap. 9) avec celle prédite par l'équation (5.115).

Les graphes de la figure 5.14 illustrent ces valeurs dans le cas d'une électrode de mercure plongée dans une solution de KF pour différentes concentrations d'électrolytes.

On voit qu'à faibles concentrations d'électrolytes, la théorie corrobore l'expérience uniquement pour des potentiels voisins du pzc . La raison principale est due au fait qu'en considérant les charges ioniques comme charges ponctuelles, leur distance d'approche de l'électrode n'est pas limitée par la taille de l'ion solvaté.

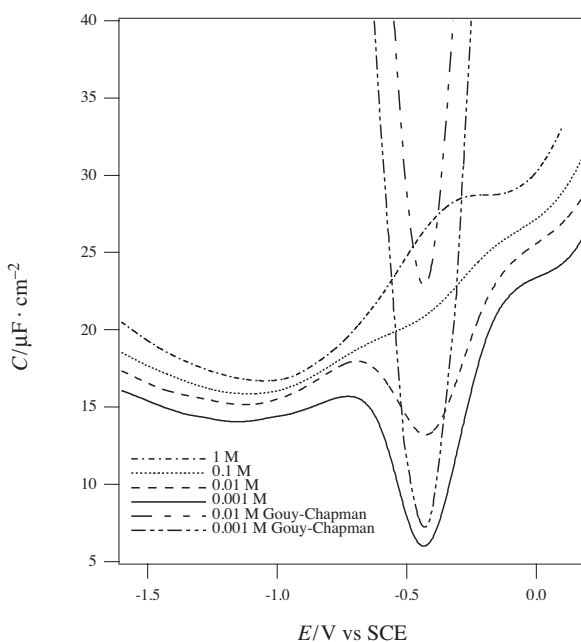


Fig. 5.14 Capacité d'une électrode de mercure dans une solution de KF ($pzc = -0,433V$) (Paolo Galileo, Thèse EPFL).

Influence du métal et de la couche interne

Les courbes expérimentales de la figure 5.14 montrent clairement qu'à des potentiels éloignés du pzc , la théorie de Gouy-Chapman n'est pas suffisante pour modéliser la capacité de l'interface électrolysée. Pour pallier ce problème, on peut

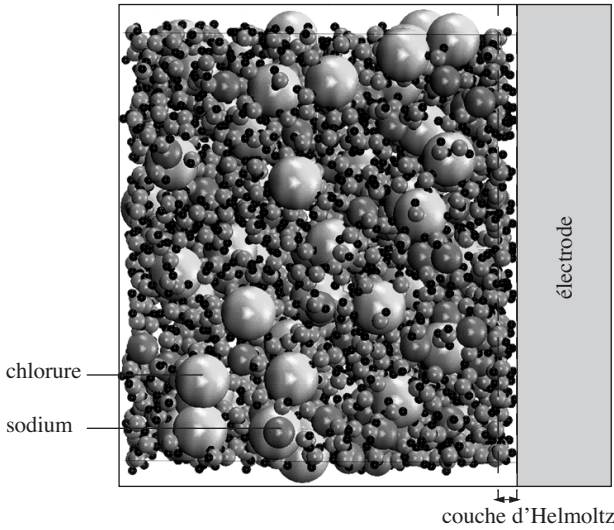


Fig. 5.15 Illustration par un calcul de dynamique moléculaire d'une interface métal | solution 3 M de chlorure de sodium. La charge sur l'électrode est $-1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les ions sodium hydratés ne peuvent rentrer en contact avec l'électrode (couche d'Helmholtz). (Communication personnelle, Prof. M. Philippot, Université de Singapour).

considérer en première approximation, que les capacités mesurées correspondent en fait à deux condensateurs en série, un condensateur purement diélectrique correspondant à la présence d'une monocouche d'eau sur l'électrode, dite couche d'Helmholtz, telle celle illustrée sur la figure 5.15 et dont la capacité est appelée **capacité de Helmholtz** C_H . Le deuxième condensateur est celui associé à la distribution de charge dans la couche diffuse et dont la capacité est la capacité de Gouy-Chapman. Ainsi, la capacité observée peut s'écrire

$$\frac{1}{C_{\text{obs}}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (5.116)$$

La figure 5.16 illustre de façon schématique qu'en présence de deux condensateurs en série, la capacité totale est toujours dominée par la plus petite capacité. Ainsi, près du *pzc* la capacité de Gouy-Chapman sera dominante à basse concentration tandis que lorsque la charge sera importante, la capacité d'Helmholtz est prépondérante.

En fait, C_H peut être prise en première approximation égale à C_{obs} lorsque la concentration d'électrolytes est large ($>1 \text{ M}$). On constate sur la figure 5.17 que le modèle d'Helmholtz permet une assez bonne prédiction des résultats expérimentaux. La conclusion la plus importante de ce modèle est que la distribution du potentiel a lieu principalement dans la couche de solvant à l'électrode lorsque la concentration en électrolyte est élevée, ou lorsque la permittivité relative du solvant est large.

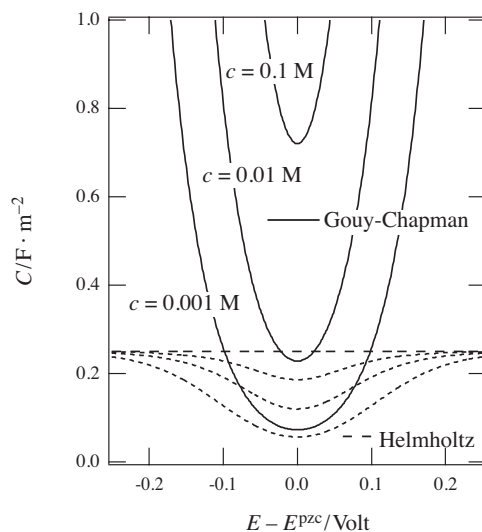


Fig. 5.16 Illustration schématique de la mise en série de deux condensateurs. Les capacités de Gouy-Chapman en trait plein sont calculées à partir de l'équation (5.115), la capacité d'Helmholtz est constante et égale à $0,25 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$. Les capacités résultantes sont en trait pointillé serré.

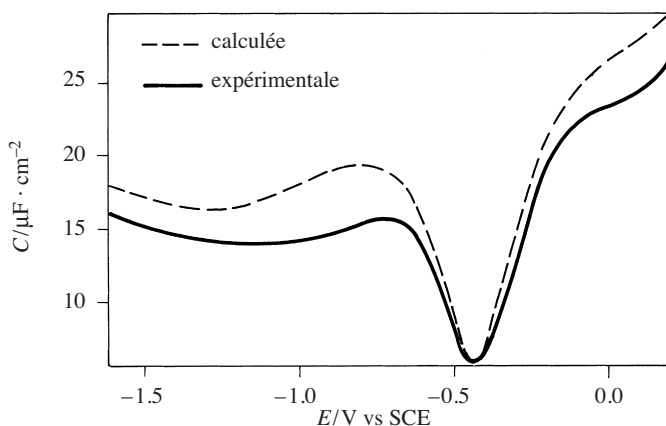


Fig. 5.17 Capacité expérimentale et calculée par l'équation (5.116) pour une électrode de mercure dans une solution 0,001 M KF. C_H correspond à la valeur expérimentale pour une solution 1 M de KF (fig. 5.14).

Ainsi, il est important de réaliser qu'une polarisation de 0,3 V par rapport au pzc d'une électrode polarisable plongée dans un électrolyte concentré génère des champs électriques très élevés de l'ordre du gigavolt par mètre ($\text{GV} \cdot \text{m}^{-1}$), étant donné que la chute du potentiel se fait sur une monocouche d'eau dont le diamètre d'une molécule est d'environ 300 pm.

Pour estimer la capacité d'Helmholtz à partir de résultats expérimentaux, il est coutumier de tracer un **graphe de Parsons-Zobel** à charge fixe avec en ordonnée l'inverse de la capacité expérimentale par unité de surface et en abscisse l'inverse de la capacité de Gouy-Chapman. Il est clair que si l'équation (5.116) est vérifiée, la pente de ce graphe doit être unitaire et l'ordonnée à l'origine correspond la capacité d'Helmholtz. Si le graphe n'est pas linéaire, d'autres phénomènes tels que l'adsorption spécifique d'ions sont à prendre en compte. De plus, si une droite est obtenue, cette méthode peut être utile pour mesurer la surface géométrique de l'électrode, comme dans le cas des gouttes de mercure dont la mesure exacte de l'aire peut s'avérer difficile. En effet, dans ce cas on trace l'inverse de la capacité expérimentale en fonction de l'inverse de la capacité de Gouy-Chapman, et la pente nous donne la surface de l'électrode.

Dans le cas de KF et des valeurs présentées en figure 5.18, la capacité de Helmholtz obtenue au *pzc* est $29,5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Si toute la capacité était due à la couche de solvant à l'électrode, cette valeur nous permettrait d'estimer la permittivité relative de la première monocouche d'eau. Sachant que $C_H = \epsilon_0 \epsilon_r / d$, et en prenant en première approximation que l'épaisseur de la monocouche est de 300 pm, on trouve une valeur de la permittivité relative égale à 10. En reprenant les arguments de la figure 1.9, cette valeur indiquerait que les molécules d'eau à la surface ont des modes de libration.

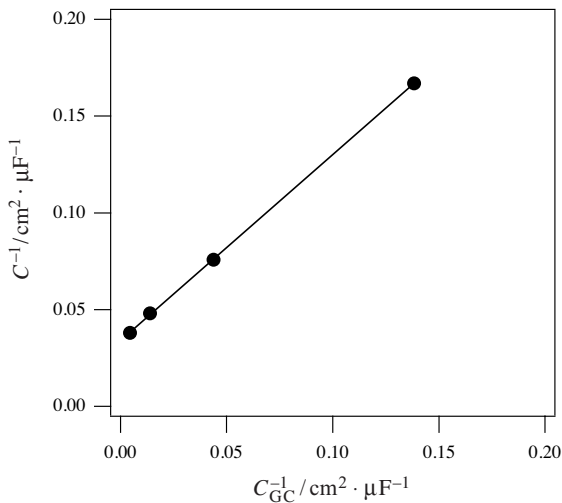


Fig. 5.18 Graphe de Parsons-Zobel au *pzc* à partir des données de la figure 5.14.

Nous avons fait l'hypothèse que la couche de solvant à l'électrode ne contenait pas d'ions. Les courbes électro-capillaires de la figure 5.8 montrent néanmoins que certains anions, dont notamment les chlorures, bromures ou iodures interagissent spécifiquement avec le mercure. Ainsi, on peut considérer la présence d'ions spécifiquement adsorbés à l'électrode. Dans ce cas, la couche de solvant et d'ions adsorbés

s'appelle la **couche de Stern**. Etant donnée que les cations sont plus fortement hydratés que les anions (sect. 3.2), l'adsorption spécifique des cations sur des électrodes métalliques n'est pas courant.

L'ensemble couche de Helmholtz plus couche diffuse ou couche de Stern plus couche diffuse s'appelle généralement la **double couche**.

En fait, C_H varie non seulement avec la charge sur le métal, mais aussi avec la nature du métal et dans le cas d'électrodes solides avec la face cristallographique. Ceci montre que le modèle de la double couche est incomplet, et que le métal lui-même joue un rôle. Le modèle du Jellium (fig. 1.12) montre que le débordement des électrons du métal dépend de la charge de ce dernier. Si l'interaction entre les électrons de ce débordement et le solvant sont faibles, on peut alors considérer que la capacité d'Helmholtz est elle-même formée de deux condensateurs en série, l'une pour le débordement électronique, l'autre pour la monocouche de solvant.

$$\frac{1}{C_H} = \frac{1}{C_{\text{métal}}} + \frac{1}{C_{\text{solution}}} \quad (5.117)$$

Certains modèles montrent que la contribution du métal est plus ou moins du même ordre de grandeur que celle du solvant.

Potentiel de charge nulle

Le potentiel de charge nulle d'un métal (pzc) est relié d'une certaine manière au travail d'extraction d'un électron de ce métal comme l'illustre la figure 5.19.

En effet, pour un métal M, le pzc mesuré par rapport à une électrode standard de référence à hydrogène avec la chaîne

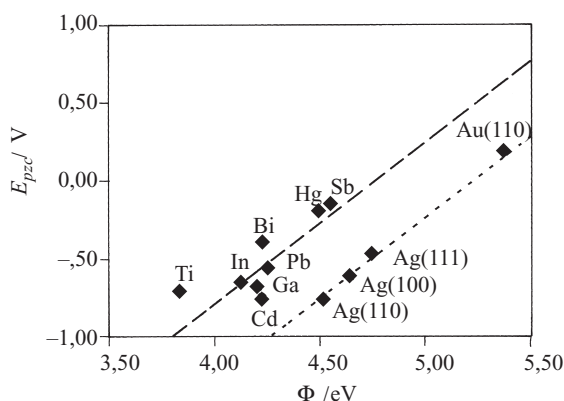


Fig. 5.19 Variation du potentiel de charge nulle en fonction du travail d'extraction d'un électron (adapté de W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, 1985).

peut s'écrire

$$\begin{aligned} [E_{pzc}]_{\text{SHE}} &= (\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) \\ &= (\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{M}}) + (\phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}})_{pzc} + (\phi^{\text{S}_R} - \phi^{\text{Pt}}) + (\phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) \end{aligned} \quad (5.118)$$

Cette équation implique que la tension de jonction liquide entre la solution S et la solution acide de l'électrode de référence S_R est négligeable. En utilisant la définition du potentiel électrochimique de l'électron donné par l'équation (1.90), le premier et le dernier terme de l'équation (5.118) donne

$$(\phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{M}}) + (\phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}}) = (\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - \mu_{e^-}^{\text{M}}) / F \quad (5.119)$$

Le terme relatif à l'interface métal | solution peut être exprimé en utilisant l'équation (1.72) par

$$\phi^{\text{M}} - \phi^{\text{S}} = \Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip}) + \Delta_S^{\text{M}} g(\text{ion}) = \Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip})_{pzc} \quad (5.120)$$

et la chute de potentiel d'origine dipolaire se réduit à $\Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip})$ au potentiel de charge nulle (pzc), car par définition il n'y a pas de chute de potentiel dans les couches diffuses au pzc .

Finalement, le terme relatif à l'électrode de référence peut être décrit dans les conditions standard à partir de l'équation (2.41)

$$(\phi^{\text{S}_R} - \phi^{\text{Pt}}) = - \left[E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} - (\mu_{e^-}^{\text{Pt}} / F) + \chi^{\text{S}} \quad (5.121)$$

Par substitution des équations (5.119)-(5.121) dans l'équation (5.118), on obtient

$$\begin{aligned} [E_{pzc}]_{\text{SHE}} &= -(\mu_{e^-}^{\text{M}} / F) - \left[E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} + \Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip}) + \chi^{\text{S}} \\ &= \Phi^{\text{M}} / F - \left[E_{\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2}^{\ominus} \right]_{\text{abs}} + \Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip}) + \chi^{\text{S}} - \chi^{\text{M}} \end{aligned} \quad (5.122)$$

où Φ^{M} et χ^{M} sont respectivement le travail d'extraction et le potentiel de surface du mercure.

La contribution dipolaire $\Delta_S^{\text{M}} g(\text{dip})$ à la différence de potentiel de Galvani peut être séparée entre une contribution dipolaire due au métal (type Jellium) et une contribution des molécules de solvants. Côté métal, les électrons débordent moins en présence des molécules de solvant qu'à l'interface métal | vide. Dans le cas du mercure, la différence $g^{\text{Hg}}(\text{dip}) - \chi^{\text{Hg}}$ est estimée de l'ordre de 0,32 V. Côté solution, les molécules à l'interface avec le mercure sont moins alignées qu'à l'interface air | eau et la différence $g^{\text{S}}(\text{dip}) - \chi^{\text{S}}$ est environ -0,06 V.

Il a été proposé d'utiliser l'équation (5.122) pour déterminer le potentiel standard absolu de l'électrode standard à hydrogène. Les résultats obtenus varient entre 4,3 V et 4,8 V correspondant assez bien aux valeurs déterminées au chapitre 2.

Electrode à écoulement (*streaming electrode*)

Dans le cas d'électrode métallique liquide comme le mercure, ou dans le cas des interfaces électrolyte | électrolyte traitées au paragraphe suivant, un moyen assez simple pour mesurer le potentiel de charge nulle consiste à faire écouler le mercure dans la solution électrolyte en «nébulisant» le jet. Ainsi, la surface de l'électrode est constamment renouvelée et ne supporte aucun excès de charge. Se faisant, en mesurant avec un voltmètre la tension entre le mercure et une électrode de référence placée dans la solution, on mesure directement le potentiel de charge nulle.

Supercondensateurs

Un supercondensateur est un condensateur électrochimique qui offre une très grande capacité pour un petit volume. L'électrode peut être composée de carbone à haute surface spécifique (appelée parfois nanocarbone, nanotube de carbone, etc.), d'oxydes métalliques voir de polymères conducteurs. L'électrolyte peut être soit aqueux soit organique. Lors de la charge, l'énergie est stockée dans les doubles couches et la densité d'énergie est de l'ordre de $10\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. L'avantage principal des supercondensateurs par rapport aux batteries est le temps de charge de quelques secondes seulement.

5.4.2 Interaction de couches diffuses planes

Lorsque deux électrodes planes proches l'une de l'autre sont immergées dans un électrolyte, il y a recouvrement des couches diffuses entre les électrodes si la distance séparant les deux électrodes est de l'ordre de la distance réciproque de Debye de la solution. Pour une charge surfacique d'électrode, la couche de solvant n'est plus électroneutre et le potentiel à mi-distance entre les deux électrodes n'est plus égale au potentiel au sein de la solution à l'extérieur des électrodes.

Pour calculer la distribution du potentiel entre ces deux électrodes, il faut comme précédemment résoudre l'équation de Poisson (5.92). Le potentiel étant minimum entre les deux plaques à $x = d$, nous considérons par symétrie uniquement la solution entre $x = 0$ et $x = d$, et nous écrivons la distribution de Boltzmann en considérant le potentiel loin à l'extérieur des plaques comme origine

$$N_i(x) = N_i^\infty e^{-z_i e \phi(x) / kT} \quad (5.123)$$

Ainsi, l'équation différentielle (5.96) s'écrit

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[e^{e\phi(x)/kT} - e^{-e\phi(x)/kT} \right] = \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh\left(\frac{e\phi(x)}{kT}\right) \quad (5.124)$$

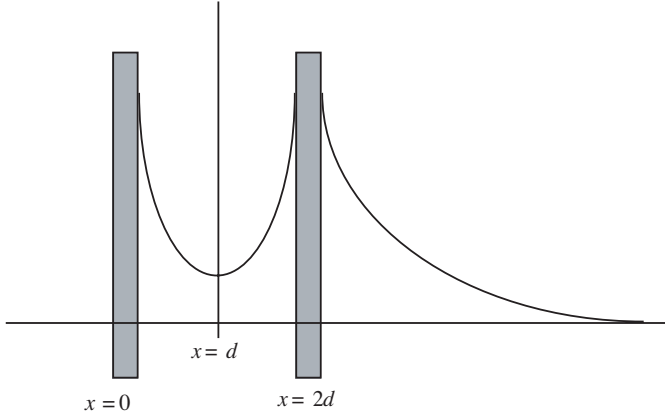


Fig. 5.20 Distribution du potentiel entre deux électrodes planes positivement chargées.

avec comme condition supplémentaire

$$\left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=d} = 0 \quad (5.125)$$

Toujours en utilisant l'identité (5.98), l'équation différentielle (5.124) devient

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)^2 \right] = \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left(\frac{e\phi(x)}{kT} \right) \quad (5.126)$$

En intégrant entre x et d , et en utilisant la condition (5.125), on obtient ainsi

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)^2 &= \frac{4eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_{\phi(x)}^{\phi_d} \sinh \left(\frac{e\phi}{kT} \right) d\phi \\ &= \frac{4N^\infty kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\cosh \frac{e\phi_d}{kT} - \cosh \frac{e\phi(x)}{kT} \right] \end{aligned} \quad (5.127)$$

Le champ électrique entre les plaques est obtenu en prenant la racine carrée de l'équation (5.127) tel que le choix du signe soit en accord avec la figure 5.20

$$E = - \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = 2 \sqrt{\frac{N_d kT}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\cosh \frac{e\phi(x)}{kT} - \cosh \frac{e\phi_d}{kT} \right]} \quad (5.128)$$

En utilisant l'équation (5.108) pour introduire la distance réciproque de Debye, l'équation (5.128) se réduit à

$$- \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = \kappa \sqrt{\frac{2k^2 T^2}{e^2} \left[\cosh \frac{e\phi(x)}{kT} - \cosh \frac{e\phi_d}{kT} \right]} \quad (5.129)$$

Pour obtenir, la distribution du potentiel il faut intégrer l'équation (5.129) en écrivant

$$\int_{\phi(0)}^{\phi_d} \frac{d\phi(x)}{\sqrt{\frac{2k^2T^2}{e^2} \left[\cosh \frac{e\phi(x)}{kT} - \cosh \frac{e\phi_d}{kT} \right]}} = - \int_0^d \kappa dx \quad (5.130)$$

Malheureusement, l'intégration de l'équation (5.130) fait intervenir des intégrales elliptiques que l'on doit intégrer numériquement et il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique de la distribution du potentiel. De plus, il faut exprimer la valeur du potentiel ϕ_d soit en fonction du potentiel à la surface de l'électrode $\phi(0)$, soit en fonction de la charge surfacique portée par l'électrode. De par le théorème de Gauss, la charge σ^M sur la face du métal en contact avec la solution est définie par

$$\sigma^M = \int_0^d \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = \epsilon_0 \epsilon_r \left[\left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=d} - \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] \quad (5.131)$$

ce qui donne

$$\sigma^M = \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \sqrt{\frac{2k^2T^2}{e^2} \left[\cosh \frac{e\phi(0)}{kT} - \cosh \frac{e\phi_d}{kT} \right]} \quad (5.132)$$

Si l'interaction entre les plaques est faible ($d > \kappa^{-1}$) de telle sorte que le potentiel $\phi(d)$ soit égal à la somme des potentiels que l'on aurait à la distance d d'une électrode plane isolée portant la même charge. On obtient, en utilisant l'approximation (5.113), une relation plus simple

$$\phi_d = \frac{8kT}{e} e^{-\kappa d} \tanh \left[\frac{e\phi(0)}{4kT} \right] \quad (5.133)$$

Dans ce cas, la distribution du potentiel est illustrée par la figure 5.21.

Si les plaques sont séparées par un électrolyte en contact avec un large réservoir de cet électrolyte mais de telle sorte qu'il y ait de l'air de chaque côté des plaques, on peut exprimer la force de répulsion qui s'exerce entre les plaques. En effet, si l'on considère la pression p dans la solution, la force hydrostatique en solution est

$$F_p(x) = \frac{\partial p(x)}{\partial x} \quad (5.134)$$

Cette force est équilibrée par la force électrique telle que

$$\frac{\partial p(x)}{\partial x} + \rho(x) \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = 0 \quad (5.135)$$

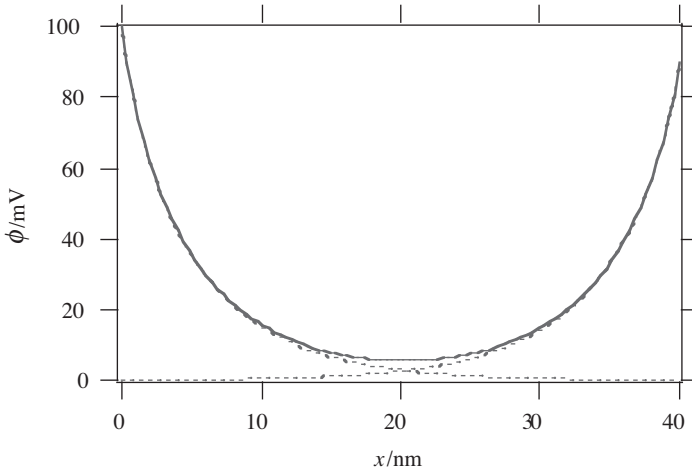


Fig. 5.21 Distribution du potentiel pour un potentiel de surface = 100 mV et une concentration = 0,01 M.

Par substitution de l'équation (5.92), cette équation s'écrit aussi

$$\frac{\partial p(x)}{\partial x} - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left[p(x) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)^2 \right] = 0 \quad (5.136)$$

En considérant que le potentiel est minimal à $x = d$, on en déduit que

$$p(x) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)^2 = p_d \quad (5.137)$$

où p_d le pression hydrostatique à $x = d$.

Si p_{ext} est la pression atmosphérique à l'extérieur des plaques, la force par unité de surface qui repousse les deux plaques est alors égale à $p_d - p_{\text{ext}}$. Pour évaluer cette force, on peut intégrer l'équation (5.135) entre $x = d$ et un point dans le réservoir qui est aussi à pression atmosphérique, ce qui donne

$$p_d - p_{\text{ext}} = \int_{p_{\text{ext}}}^{p_d} dp = \int_{\infty}^d \rho(x) d\phi(x) \quad (5.138)$$

soit en introduisant l'équation (5.96)

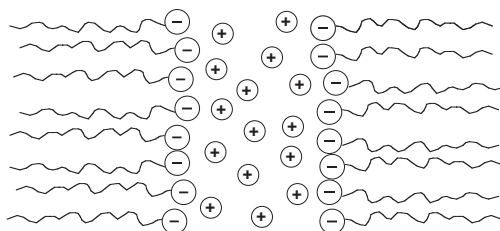
$$\begin{aligned} \int_{\infty}^d 2eN^{\infty} \sinh\left(\frac{e\phi(x)}{kT}\right) d\phi(x) &= 2N^{\infty} kT \left[\cosh\frac{e\phi_d}{kT} - \cosh(0) \right] \\ &= 2N^{\infty} kT \left[\cosh\frac{e\phi_d}{kT} - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.139)$$

Ainsi, la force de répulsion F_R par unité de surface qui repousse les deux plaques est donc

$$F_R = p_d - p_{\text{ext}} = 2N^\infty kT \left[\cosh \frac{e\phi_d}{kT} - 1 \right] \quad (5.140)$$

□ EXEMPLE

On a mesuré (*J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2539) que l'épaisseur d'une bulle de savon (voir schéma ci-dessous) formée à partir d'une solution $8,7 \cdot 10^{-4}$ M de dodécylsulfate de sodium est égale à 73 nm. La pression hydrostatique sur le film est $66 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$. Calculer ϕ_d et comparer avec l'équation (5.133)



Une bulle de savon anionique est formée de deux couches de tensioactifs, les chaînes alcanes vers l'extérieur, les têtes hydrophiles vers l'intérieur. En plongeant puis en ressortant, par exemple un anneau, dans une solution savonneuse un film se forme, dont l'épaisseur diminue au fur et à mesure que l'eau s'évacue. (PS : Si on souffle, cela fait des bulles...).

En appliquant, l'équation (5.140) on a

$$F_R = 66 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} = 2(0,87)(6,022 \cdot 10^{23})(1,38 \cdot 10^{-23}) 298 \left[\cosh \frac{e\phi_d}{kT} - 1 \right]$$

soit

$$\cosh \frac{e\phi_d}{kT} = 1,15316$$

ce qui donne

$$\phi_d = 4,5 \text{ mV}$$

Pour calculer l'équation (5.133), il faut d'abord connaître le potentiel de surface. La charge surfacique peut être estimée en première approximation à $0,16 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui représente une surface par anion de $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$. En appliquant, l'équation (5.105),

$$\sigma^M = \left[8N^\infty kT \epsilon_0 \epsilon_r \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{e\phi(0)}{2kT} \right]$$

on trouve

$$\phi(0) = 232 \text{ mV}$$

soit en remplaçant dans l'équation (5.133),

$$\phi_d = 5,8 \text{ mV}$$

Cette valeur montre que l'on a surestimé la charge surfacique.

□

5.4.2 Interface électrolyte | électrolyte

Lorsque deux électrolytes immiscibles sont mis en contact, il est possible de polariser l'interface. En l'absence d'adsorption spécifique, les excès de charge sont distribués dans deux couches diffuses dos à dos. En première approximation, il est possible d'appliquer la théorie de Gouy-Chapman.

Théorie de Gouy-Chapman

Considérons une interface entre une solution organique (o) et une solution aqueuse (w) telles que l'interface soit définie par le plan $x = 0$.

Avec les mêmes hypothèses que précédemment, dans le cas de deux électrolytes 1:1 en contact, l'équation de Poisson à résoudre est toujours

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[\frac{e(\phi(x) - \phi^\infty)}{kT} \right] \quad (5.141)$$

Les conditions aux limites pour $x \rightarrow -\infty$ sont

$$\phi(x) \rightarrow \phi^o \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (5.142)$$

et pour $x \rightarrow \infty$

$$\phi(x) \rightarrow \phi^w \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (5.143)$$

En intégrant entre x et $-\infty$, on obtient

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \left[\frac{8N^o kT}{\epsilon_0 \epsilon_o} \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(x) - \phi^o) \right] \quad (5.144)$$

et entre x et ∞

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - \left[\frac{8N^w kT}{\epsilon_0 \epsilon_w} \right]^{1/2} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(x) - \phi^w) \right] \quad (5.145)$$

Le choix des signes est dicté par le fait que si $(\phi^w - \phi^o) \geq 0$, alors $(\phi(x) - \phi^o) \geq 0$ et $(\phi(x) - \phi^w) \leq 0$ et donc la pente est positive.

L'excès de charge dans la solution organique est

$$\sigma^o = \int_{-\infty}^0 \rho(x) dx = - \int_{-\infty}^0 \epsilon_0 \epsilon_o \left(\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = - \epsilon_0 \epsilon_o \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.146)$$

et celui dans la solution aqueuse

$$\sigma^w = \int_0^\infty \rho(x) dx = - \int_0^\infty \epsilon_0 \epsilon_w \left(\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = \epsilon_0 \epsilon_w \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.147)$$

L'électroneutralité de l'interphase nous donne alors

$$\sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^w) \right] = - \sqrt{\frac{\epsilon_o N_o}{\epsilon_w N_w}} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^o) \right] \quad (5.148)$$

A partir de cette équation, on peut calculer la différence dans une phase par rapport à la différence de potentiel totale

$$\tanh \left[\frac{e}{2kT} (\phi(0) - \phi^o) \right] = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_w N_w}{\epsilon_o N_o}} \sinh \left[\frac{e}{2kT} (\phi^w - \phi^o) \right]}{1 + \sqrt{\frac{\epsilon_w N_w}{\epsilon_o N_o}} \cosh \left[\frac{e}{2kT} (\phi^w - \phi^o) \right]} \quad (5.149)$$

La figure 5.22 pour une interface eau | 1,2-dichloroéthane dont les permittivités relatives ϵ_w et ϵ_o sont respectivement 78 et 10, montre que la différence de potentiel appliqué se répartit entre les deux phases suivant le rapport des concentrations.

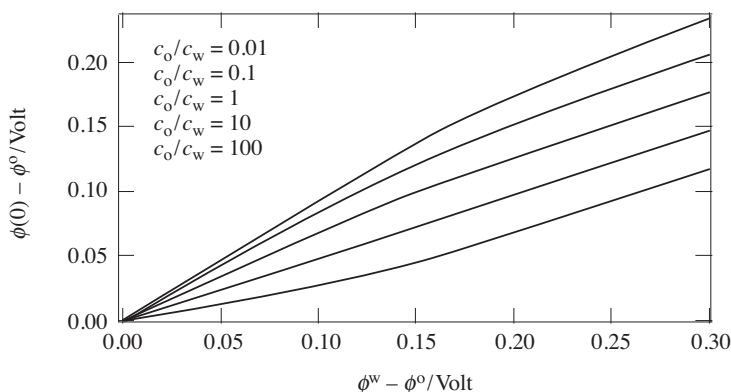


Fig. 5.22 Différence de potentiel dans la phase organique en fonction de la différence de potentiel appliquée pour différents rapports de concentration. La courbe du haut correspond à un rapport de 100 et celle du bas à un rapport de 0.01.

Pour connaître ϕ en fonction de x , nous pouvons intégrer les équations (5.144) et (5.145), ce qui donne pour chaque phase

$$\tanh \left[\frac{e}{4kT} (\phi(x) - \phi^\infty) \right] = e^{-\kappa x} \tanh \left[\frac{e}{4kT} (\phi(0) - \phi^\infty) \right] \quad (5.150)$$

La distribution de potentiel ainsi obtenue est illustrée sur la figure 5.23.

D'une manière générale, la théorie de Gouy–Chapman prédit l'allure des courbes de capacités comme l'illustre la figure 5.24. Mais à l'inverse des électrodes métalliques, les capacités expérimentales mesurées aux interfaces liquide | liquide

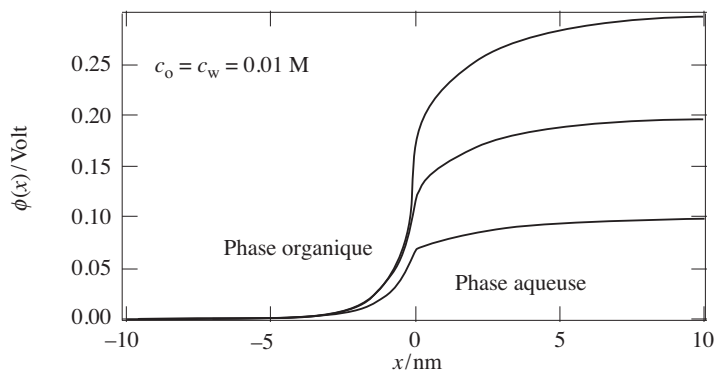


Fig. 5.23 Distribution du potentiel à une interface 1,2-dichloroethane | eau pour différentes polarisations: 0,1, 0,2 et 0,3 V.

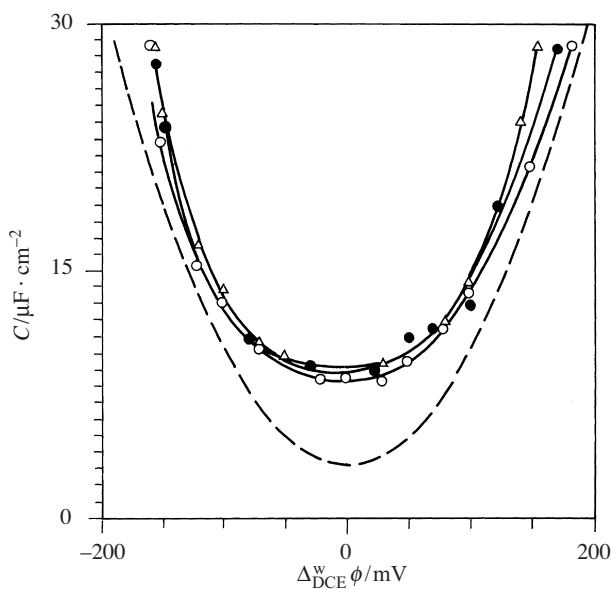


Fig. 5.24 Capacité de l'interface eau | 1,2-dichloroethane (Δ) KCl, (O) LiCl, (●) HCl. Ag | AgCl | 0,01 M XCl | TBATPB 0,01 M | TBACl 0,01 M | AgCl | Ag. Courbe pointillée représente Gouy-Chapman (C. Melo Pereira *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994) 143).

sont supérieures aux valeurs de capacité prévues par la théorie de Gouy-Chapman. Ceci peut s'expliquer en considérant soit une interpénétration des couches diffuses (attraction coulombienne) soit une certaine rugosité de l'interface due aux vagues capillaires présentes à toutes interfaces liquides.

Potentiel de charge nulle

Le potentiel de charge nulle aux interfaces liquide | liquide est un paramètre facilement mesurable avec un système à écoulement comme celui utilisé pour le

mercure. La tension de Galvani au *pzc* est simplement égale à $\Delta_o^w g$ (dip). Dans la mesure où les deux solvants interagissent peu, cette quantité est probablement faible, et la tension de Galvani au *pzc* peut être prise en première approximation comme origine de cette échelle de tension.

Adsorption spécifique

Pour étudier l'influence de l'adsorption de tensioactifs ioniques à l'interface portant une charge surfacique plan σ_{ad} , il faut considérer l'électroneutralité du système qui s'écrit alors

$$\sigma^w + \sigma^o + \sigma_{ad} = 0 \quad (5.151)$$

soit en incluant les équations (5.146) et (5.147)

$$\begin{aligned} & \sqrt{8kT\epsilon_0\epsilon_w N_w} \sinh\left[\frac{e}{2kT}(\phi(0) - \phi^w)\right] \\ & - \sqrt{8kT\epsilon_0\epsilon_o N_o} \sinh\left[\frac{e}{2kT}(\phi(0) - \phi^o)\right] + \sigma_{ad} = 0 \end{aligned} \quad (5.152)$$

avec comme condition supplémentaire

$$(\phi(0) - \phi^o) - (\phi(0) - \phi^w) = \Delta_o^w \phi \quad (5.153)$$

La solution de ces équations sert alors à calculer les profils de potentiels. Ceci est faisable à l'aide de logiciels de calcul. Les profils de potentiel ainsi obtenus sont illustrés sur la figure 5.25.

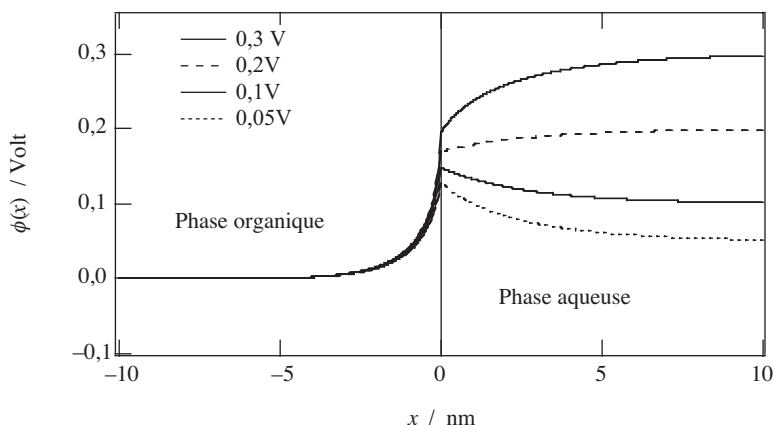


Fig. 5.25 Distribution du potentiel à une interface 1,2-dichloroethane | eau pour différentes polarisations: 0,05, 0,1, 0,2 et 0,3 V · $\sigma_{ad} = 0,05 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ (Bin Su, Thèse EPFL 2006).

5.4.3 Jonction $p \mid n$

Semiconducteurs intrinsèques et extrinsèques

Nous avons vu à la section 1.2 qu'un solide pouvait être considéré comme une macromolécule contenant N atomes dont les orbitales moléculaires de niveaux d'énergies rapprochées formaient des bandes. Dans le cas du diamant ($1s^2, 2s^2, 2p^2$), les atomes de carbone forment quatre liaisons équivalentes avec des orbitales hybrides sp^3 . Ainsi, au lieu de former une bande $2s$ remplie et une bande $2p$ partiellement occupée que l'on aurait s'il n'y avait pas hybridation des orbitales $2s$ et $2p$, nous sommes en présence d'une bande liante $2s-2p$ contenant $4N$ électrons et donc totalement remplie, et d'une bande anti-liante totalement vide et pouvant contenir aussi $4N$ électrons. La différence d'énergie entre ces deux bandes est d'environ 5 eV, soit environ $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans le cas du silicium ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$) et du germanium, le cristal possède aussi la structure tétravalente du diamant, mais les différences d'énergie entre les bandes liantes et anti-liantes sont moindres (1,2 et 0,7 eV respectivement). Ainsi, à températures ordinaires, la fonction de distribution de Fermi-Dirac montre que certains électrons ont accès à des niveaux d'énergie de la bande anti-liante. Lorsqu'un électron est promu de la bande de valence à la bande de conduction, il laisse un niveau inoccupé appelé **trou d'électron**. Ce trou peut migrer dans la bande de valence et de ce fait être considéré comme un porteur de charge positive. Un semiconducteur contenant des paires électron-trou est appelé **intrinsèque**. Le nombre de porteurs de charge est de l'ordre de 10^{10} à 10^{16} par cm^3 comparé à 10^{22} pour un métal (nombre d'atomes/ cm^3 de Ge, Si ou GaAs $\approx 5 \cdot 10^{22}$). Dans le cas d'un semiconducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

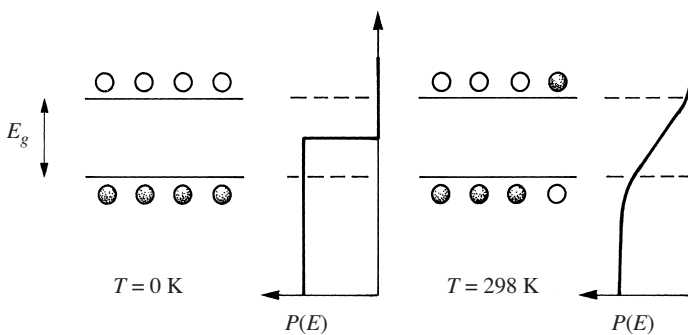


Fig. 5.26 Distribution des électrons pour un semiconducteur intrinsèque.

Il est possible de modifier le nombre d'électrons et de trous en ajoutant un donneur ou un accepteur d'électrons. Le semiconducteur ainsi obtenu est appelé **dopé** ou **extrinsèque**. Il est dit de **type n** lorsqu'il contient des donneurs et de **type p** lorsqu'il contient des accepteurs.

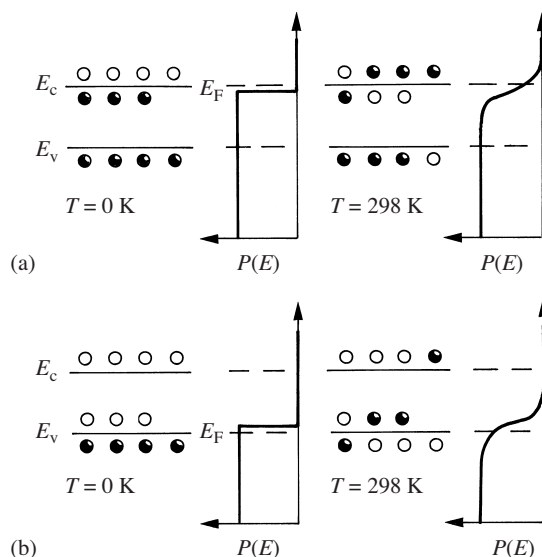


Fig. 5.27 Distribution des électrons dans les semiconducteurs extrinsèques: (a) semiconducteur de type n ; (b) semiconducteur de type p .

Dans le cas du silicium qui est tétravalent, le phosphore – pentavalent – peut servir de donneur, et le bore – trivalent – peut servir d’accepteur. Les densités de dopage sont de l’ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes/cm³.

Le niveau de Fermi d’un semiconducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction et celui d’un semiconducteur dopé p se trouve près de la bande de valence.

Jonction entre un semiconducteur p et un semiconducteur n

Lorsque deux semiconducteurs dopés, l’un n , l’autre p , sont mis en contact, les électrons passent du semiconducteur de type n à celui de type p , jusqu’à ce que les

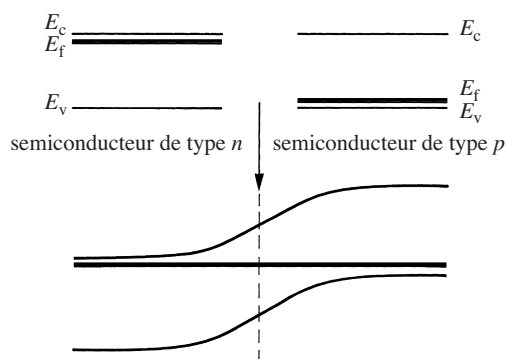


Fig. 5.28 Courbure des bandes à l’interface avec égalisation des niveaux de Fermi. Les niveaux de Fermi sont représentés par les lignes épaisses.

niveaux de Fermi soient égaux dans les deux phases. A l'équilibre, le semiconducteur de type n est chargé positivement, tandis que le type p est chargé négativement. L'excès de charge dans le semiconducteur se situe en surface, mais distribué dans une couche surfacique ayant une certaine épaisseur. Le champ électrique subséquent qui se forme dans cette région est représenté par une courbure des bandes de valence et de conduction. La courbure des bandes s'élève en cas de charge positive et s'abaisse lorsque les semiconducteurs sont chargés négativement, comme illustré sur la figure 5.28.

Lorsque le flux des électrons passe de n à p , jusqu'à égalité des niveaux de Fermi, les seules charges subsistant sur la face n sont celles des ions donneurs fixes chargés positivement, et sur la face p , celles des ions accepteurs chargés négativement. La jonction se fait alors entre deux couches d'appauvrissement contenant des charges fixées égales mais opposées (fig. 5.29). La largeur effective et la capacité de cette couche peuvent être calculées facilement par résolution de l'équation de Poisson (1.40) exprimée en une dimension correspondant à la normale à l'interface

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5.154)$$

Si la densité volumique de charge est constante (dopage homogène), on peut intégrer directement sur le côté n et le côté p entre x et les limites $-l_n$ et $-l_p$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{-l_n < x \leq 0} = - \rho_d (x + l_n) \quad (5.155)$$

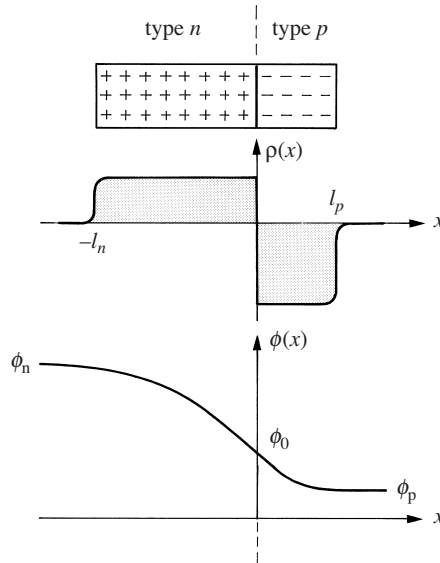


Fig. 5.29 Distribution très schématique des charges et du potentiel à une jonction $p \mid n$.

et

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{0 \leq x < l_p} = -\rho_a (x - l_p) \quad (5.156)$$

En dehors de la couche d'appauvrissement, le champ est nul ($\partial \phi / \partial x = 0$). La notion de largeur de couche est évidemment abstraite dans la mesure où la densité volumique de charge $\rho(x)$ n'est pas une vraie fonction échelon.

La condition d'électroneutralité à l'interface donne

$$-\rho_d l_n = \rho_a l_p \quad \text{ou} \quad N_d l_n = N_a l_p \quad (5.157)$$

avec N le nombre d'atomes dopants par unité de volume $\rho_d = N_d e$ et $\rho_a = -N_a e$.

En intégrant les équations (5.155) et (5.156) entre $x = 0$ et x , on obtient la distribution de potentiel dans les couches adjacentes :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \phi(x)_{-l_n < x \leq 0} = -\rho_d (x^2 / 2 + l_n x) + \phi(0) \quad (5.158)$$

Ainsi, à $x = l_n$, on a

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r (\phi_0 - \phi_n) = -\rho_d l_n^2 / 2 \quad (5.160)$$

La même intégration sur la face p conduit à

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \phi(x)_{0 \leq x < l_p} = -\rho_a (x^2 / 2 - l_p x) + \phi(0) \quad (5.160)$$

et à $x = l_p$, on a

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r (\phi_p - \phi_0) = \rho_a l_p^2 / 2 \quad (5.161)$$

Dès lors, on obtient la différence de potentiel totale à travers la jonction

$$\Delta_p^n \phi = \phi_n - \phi_p = [\rho_d l_n^2 - \rho_a l_p^2] / 2\varepsilon_0 \varepsilon_r = e [N_a l_p^2 + N_d l_n^2] / 2\varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (5.162)$$

La jonction $p \mid n$ fonctionne comme un condensateur dont la charge de surface est

$$Q = e N_d l_n \quad (5.163)$$

et l'équation (5.162) se réduit à

$$\Delta_p^n \phi = \left[\frac{Q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r e} \right] \left[\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \quad (5.164)$$

dont on peut exprimer la capacité de la jonction par

$$C = \frac{dQ}{d\Delta_p^n \phi} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r e}{\Delta_p^n \phi} \left[\frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \right]} \quad (5.165)$$

Nous constatons donc que la jonction $p \mid n$ peut être utilisée comme un condensateur dont la capacité varie selon $\Delta_p^n \phi^{-1/2}$. C'est le principe de fonctionnement de la diode à capacité variable ou varactor, utilisée dans les circuits à modulation et à synchronisation de fréquence.

A partir de l'équation (5.162), nous pouvons calculer les largeurs des couches chargées

$$N_a \left(\frac{N_d l_n}{N_a} \right)^2 + N_d l_n^2 = \frac{N_d}{N_a} (N_d + N_a) l_n^2 = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta_p^n \phi}{e} \quad (5.166)$$

soit

$$l_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta_p^n \phi N_a}{e N_d (N_d + N_a)}} \quad (5.167)$$

et

$$l_p = \frac{N_d l_n}{N_a} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta_p^n \phi N_d}{e N_a (N_d + N_a)}} \quad (5.168)$$

La largeur de la jonction $p \mid n$ est donc donnée par

$$W = l_p + l_n = \left[\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta_p^n \phi (N_a + N_d)}{e N_a N_d} \right]^{1/2} \quad (5.169)$$

□ EXEMPLE

Sachant que l'on a généralement $N_a = N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et sachant que $\varepsilon_r = 11,9$ pour le silicium, calculons la largeur de la jonction $p \mid n$.

Si $\Delta \phi$ est égal à 1 Volt, on a :

$$W = \sqrt{\frac{2 \cdot 11,9 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 1 \cdot 2 \cdot 10^{21}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{42}}} = 1,6 \text{ } \mu\text{m}$$

Cet exemple montre que la largeur de la distribution de charges dans les semiconducteurs dopés est de l'ordre du micromètre, comparé aux quelques nanomètres dans le cas de solutions électrolytiques et aux quelques picomètres dans le cas des conducteurs métalliques. □

Une des applications de la jonction $p \mid n$ est la conversion de l'énergie solaire. En effet, l'absorption de photons dont l'énergie correspond à la largeur de la bande interdite résulte en la création et la séparation de paires électrons/trous. Ces

derniers peuvent soit se recombiner soit se séparer sous l'effet du champ électrique interfacial, cette séparation étant la source de génération de courant électrique.

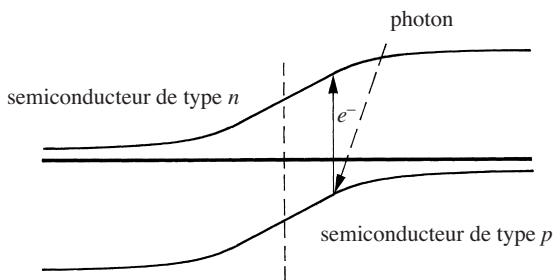


Fig. 5.30 Photogénération d'une paire électron-trou à une jonction $p \mid n$.

5.4.5 Interface semiconducteur | électrolyte

Pour comprendre la structure de l'interface semiconducteur | électrolyte, nous allons d'abord étudier les différents types de régions chargées dans un semiconducteur dans les systèmes triphasés semiconducteur | isolant | métal, où tout transfert de charges peut être négligé.

Situation de bandes plates

Considérons un système triphasé semiconducteur | isolant | métal tel qu'un système $\text{Si} \mid \text{SiO}_2 \mid \text{M}$ utilisé dans les transistors à effet de champ. Si les niveaux de Fermi sont égaux dans le semiconducteur et le métal, aucune des deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semiconducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants et cette situation est dite de *bandes plates*.

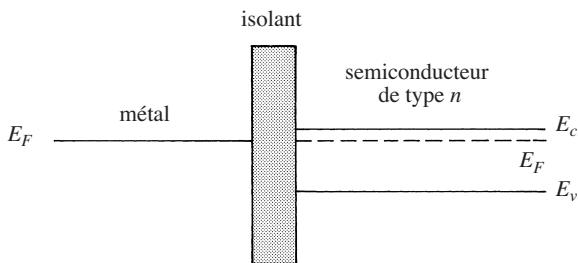


Fig. 5.31 Interface métal | isolant | semiconducteur non chargée.

Couches d'accumulation, d'appauvrissement et d'inversion

Considérons par exemple un semiconducteur de type n dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de Fermi par rapport à celui du semiconducteur, nous allons créer dans le semiconducteur

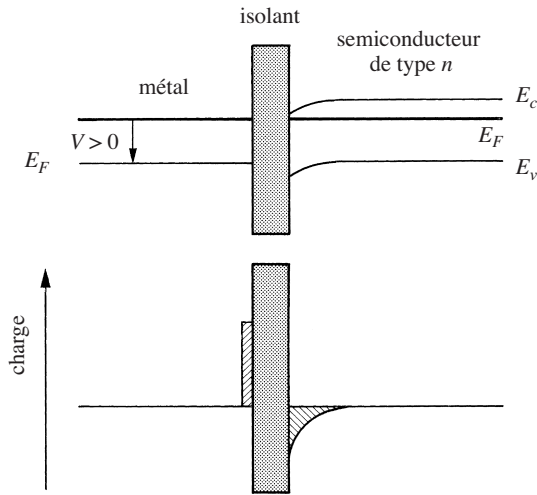


Fig. 5.32 Couche d'accumulation dans un semiconducteur de type n positivement chargé.

une région de charges négatives. Pour ce faire, nous transportons des électrons, qui sont les porteurs majoritaires, du sein du cristal vers la surface, où ils vont s'accumuler.

Nous appellerons ***couche d'accumulation*** la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charges se traduit par une courbure des bandes vers le bas pour un semiconducteur de type n , et vers le haut pour un semiconducteur de type p . Il faut aussi noter qu'il ne peut y avoir de transferts de charges à travers l'isolant et par conséquent le niveau de Fermi dans le semiconducteur reste constant.

Toujours avec un semiconducteur de type n , considérons ce qui se passe si on charge le métal négativement en augmentant son niveau de Fermi par rapport à celui

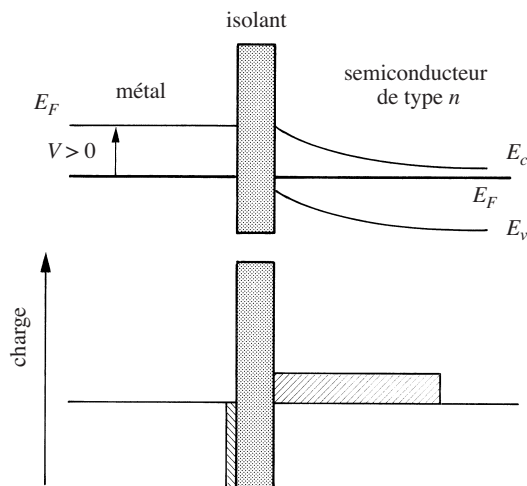


Fig. 5.33 Couche d'appauvrissement dans un semiconducteur de type n négativement chargé.

du semiconducteur. Comme précédemment, nous allons créer dans le semiconducteur une région positivement chargée. Les porteurs majoritaires étant les électrons, ceux-ci vont se déplacer de la surface vers le sein du cristal, laissant derrière eux un réseau quasi-homogène de donneurs. On appelle ***couche d'appauvrissement*** la région de l'interphase appauvrie en porteurs majoritaires et dans laquelle la région chargée est un réseau quasi-homogène de dopants chargés. Cet appauvrissement entraîne une courbure des bandes vers le haut pour un semiconducteur de type n , et vers le bas pour un semiconducteur de type p .

Lors d'un appauvrissement très profond, les porteurs minoritaires – dans le cas présent les trous – peuvent contribuer à la charge positive du semiconducteur, créant ainsi une ***couche d'inversion*** dans laquelle l'accumulation des trous transforme localement le type du semiconducteur de n en p . Dans ce cas, le niveau de Fermi est proche de l'énergie de la bande de valence.

Distribution de potentiel dans l'interphase semiconducteur | électrolyte

Nous avons déjà étudié la distribution de potentiel dans les interfaces métal | électrolyte et montré que ce potentiel se répartit principalement dans l'électrolyte entre une couche compacte de Stern et une couche diffuse de Gouy-Chapman.

Dans le cas des électrodes semi-conductrices, il faut également considérer la distribution de potentiel dans la région de courbure des bandes.

Dans les régions de polarisation sur lesquelles il y a formation de couche d'accumulation, l'électrode se comporte plutôt comme un métal et la différence de potentiel entre le semiconducteur et la solution se trouve distribuée principalement dans l'électrolyte.

Dans les régions de polarisation sur lesquelles il y a formation de couche d'appauvrissement, toute variation du potentiel d'électrode se trouve distribuée principalement dans le semiconducteur. Il en résulte que la position des bords des bandes en surface reste fixe quand le potentiel d'électrode varie. On dit qu'il y a ancrage des bords de bandes en surface.

5.4.5 Conclusion

D'une façon générale, on peut conclure que si une phase est chargée, la distribution de charges se fait à la surface. L'épaisseur de cette région chargée varie de quelques picomètres dans le cas des conducteurs électroniques, à quelques nanomètres dans le cas de conducteurs ioniques telles les solutions où les ions sont mobiles et à quelques micromètres dans le cas des semiconducteurs dopés où les sites chargés sont fixes dans la matrice solide.

De plus, la chute de potentiel se fait principalement dans la phase ayant la plus faible constante diélectrique et/ou la plus faible concentration de porteurs de charges (ions ou électrons).

Il est bon de rappeler que l'intérieur de chaque phase est globalement électro-neutre.

5.5 STRUCTURE DES INTERFACES ÉLECTROCHIMIQUES

5.5.1 Interface monocristal | électrolyte

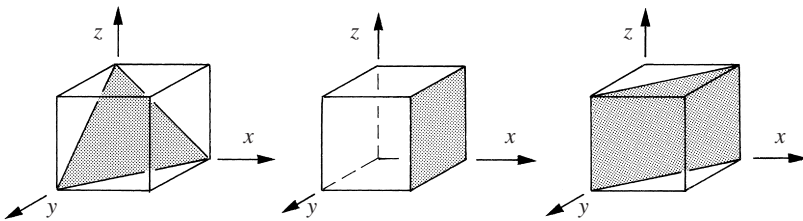
Une des grandes avancées de l'électrochimie à la fin du XX^e siècle a été l'étude d'électrodes monocristallines dont une seule des faces cristallographiques est mise en contact avec la solution. Le moyen le plus simple de préparer de telles électrodes est de fondre l'extrémité d'un fil et de le laisser refroidir sous atmosphère inerte. La boule de métal fondu formée à l'extrémité du fil se cristallise pour un former un monocristal à plusieurs facettes (ressemblant à un ballon de football). On peut noter au passage qu'un monocristal presque sphérique se comporte comme un métal polycristallin. Après avoir déterminé les axes de symétrie du monocristal ainsi obtenu, on peut le tailler et le polir de façon à exposer une face cristallographique particulière. Comme représentées ci-dessous, les faces cristallographiques ont des surfaces de nature assez différentes.

Il est peut-être utile de rappeler le principe des *indices de Miller* pour les cristaux. À partir des trois axes x , y et z , on définit les plans cristallographiques suivant les indices de Miller (hkl) obtenus de la façon suivante :

- Identifier l'intersection du plan sur les axes x , y et z en fonction des unités la maille a , b et c .
- Prendre l'inverse de ces chiffres.
- Les multiplier par un même facteur de façon à n'obtenir que des nombres entiers.
- Si l'intersection est négative, mettre une barre sur l'indice.

□ EXEMPLE

Définissons les indices de Miller de ces trois plans.



Le premier a pour intersections : 1, 1, 1 et c'est donc le plan (111).

Le deuxième a pour intersections : 1, ∞ , ∞ et c'est donc le plan (100).

Le troisième a pour intersections : 1, 1, ∞ et c'est donc le plan (110).

□

Dans le cas du platine et de l'or qui cristallise dans un système cubique face centrée, les différents plans ont donc des densités surfaciques d'atomes différentes comme l'illustrent les figures 5.34 et 5.35.

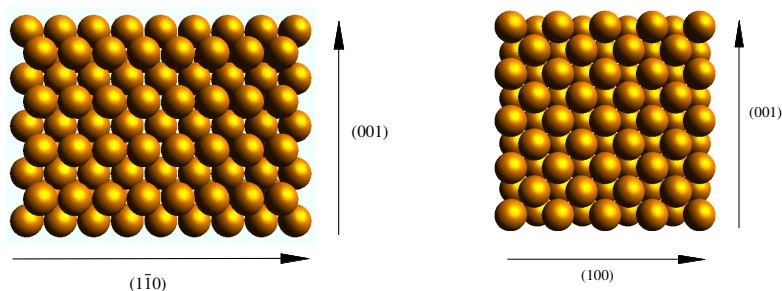


Fig. 5.34 Surface d'un monocrystal (110) et (100).

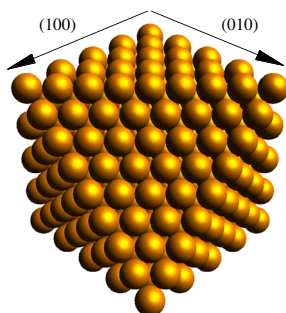


Fig. 5.35 Surface d'un monocrystal (111).

Pour mettre en contact avec la solution seulement une face cristallographique, une méthode couramment utilisée consiste à approcher cette face de la solution jusqu'à la formation d'un ménisque. Cette technique permet ainsi la mesure de capacité par voltamétrie cyclique comme illustrée en figure 5.36 dans le cas d'une électrode de platine (111) en milieu acide sulfurique.

Le principe de mesure est d'appliquer entre l'électrode de travail monocristalline et une électrode de référence en solution, une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage v tel que le potentiel de l'électrode de travail est

$$E = E_i + vt \quad (5.170)$$

où E_i est une valeur initiale du potentiel. Ainsi, en l'absence de réaction faradique, le courant mesuré est un courant capacitif donné par

$$I = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} = vC \quad (5.171)$$

où C est la capacité de l'électrode. Dans la mesure où la vitesse de balayage est assez lente, la capacité mesurée est représentative des phénomènes de surface telle que l'adsorption, et la contribution de la couche diffuse telle celle illustrée sur la

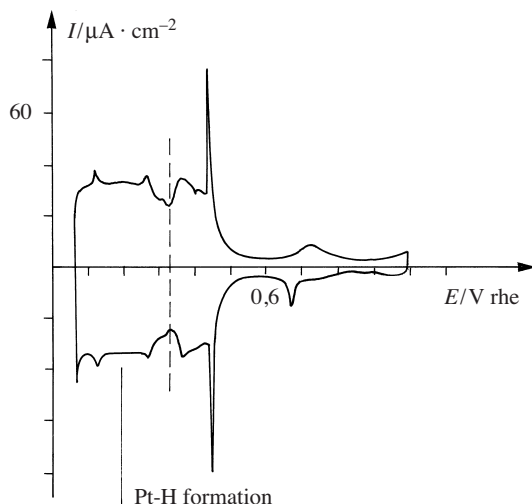


Fig. 5.36 Voltamétrie cyclique d'une électrode platine orientée Pt(111) venant d'être polie, traitée à la flamme, et refroidie dans l'air. Solution 0,5 M H_2SO_4 . Vitesse de balayage $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (adapté de Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205).

figure 5.13 est négligeable. Cette méthode électrochimique d'études de surface appelée **voltamétrie cyclique** (développée plus en détails au chapitre 10 pour l'étude des réactions faradiques) est une méthode très sensible qui permet à l'aide d'un appareillage très simple l'étude de monocouches adsorbées.

Dans l'exemple de la figure 5.36 relatif à une électrode de platine (111) dans une solution d'acide sulfurique, le courant en dessous de 0,3 V correspond aux états d'adsorption des atomes d'hydrogène sur le platine. La charge obtenue par intégration correspond à un électron par atome de platine à la surface. Le courant mesuré entre 0,3 et 0,5 V n'est pas observé en présence d'acide perchlorique et le signal obtenu est sans doute relatif à l'adsorption de l'anion HSO_4^- . Au-dessus de 0,5 V, il y a adsorption d'hydroxydes Pt-OH puis à des potentiels encore plus positifs formation d'une couche d'oxyde. (Pour plus d'information, voir Clavilier dans *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, 1999).

Les récents développements de nouvelles microscopies à balayage (**STM: Scanning tunnelling microscope**, **AFM: Atomic Force Microscopy**, etc.) ont permis de visualiser la surface de l'électrode *in situ* avec une résolution atomique. Le principe de base d'un STM est de balayer la surface de l'électrode avec une pointe aiguisée au niveau atomique par des systèmes de dissolution et de mesurer le courant obtenu par effet tunnel lorsque la distance entre la pointe et la surface est faible. Le principe de base de l'AFM est de balayer la surface de l'électrode avec une pointe montée sur un contre-levier et de mesurer les déviations de ce levier (principe du phonogramme). Ces deux méthodes permettent ainsi une cartographie avec une résolution atomique.

Ces techniques de microscopie à balayage ont été utilisées pour mettre en évidence les phénomènes de reconstruction de surface. En effet, les atomes à la surface expérimentent différentes forces que celles au sein du métal et comme pour les molécules de la figure 5.1, ces atomes ont une énergie potentielle supérieure. La première conséquence de cet effet est une légère contraction de la distance entre la première et deuxième couche atomique, suivie par une extension des deux couches suivantes. C'est l'*effet de relaxation de surface*.

La deuxième conséquence est la cassure et la formation de liaisons covalentes entre les atomes de la couche de surface. Ces phénomènes s'observent lors de *reconstruction de surface*. En effet, pour minimiser leur excès d'énergie potentielle, les atomes de surface se déplacent afin de créer de nouvelles structures de surface.

Ces restructurations de surface peuvent être aussi observées par voltamétrie cyclique comme dans le cas de l'or Au (100) où la surface se reconstruit en une structure hexagonale compacte comme illustré sur la figure 5.37.

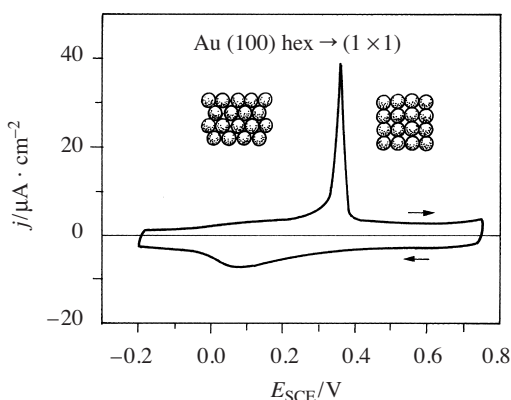


Fig. 5.37 Voltamétrie cyclique d'une électrode (100) dans une solution 0,1 M H_2SO_4 . Au potentiel de départ, l'électrode est reconstruite en structure hexagonale compacte. Lorsque le potentiel augmente, cette structure devient instable et le retour à une structure de l'or (100) (1×1) se caractérise par un pic à 0,36 V (adapté de Dakkouri & Kolb dans *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, 1999).

5.5.2 Interface électrolyte | électrolyte

L'interface électrolyte | électrolyte est une interface moléculaire avec une certaine dynamique. Il n'existe jusqu'à présent pas de méthodes expérimentales pour étudier la structure de l'interface. Quelques résultats préliminaires obtenues par réflectivité neutron ne fournissent pas d'informations claires quant à l'épaisseur de la couche de mélange. Les seules images d'interface que nous avons, proviennent de simulations de dynamique moléculaire et montre une interface assez bien définie comme le montre l'illustration de la figure 5.38.

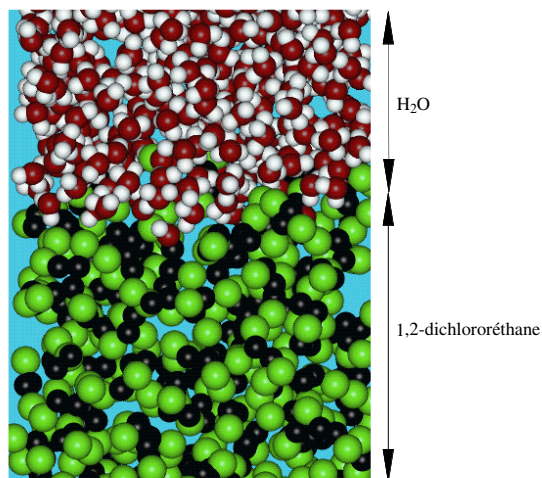


Fig. 5.38 Image de dynamique moléculaire pour l'interface eau/1,2-dichloroéthane (communication personnelle Prof. I. Benjamin, Santa Cruz, USA).

Si la dynamique moléculaire produit de très belles images, il faut garder à l'esprit qu'elles ne sont que la visualisation d'un modèle.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES DE SÉPARATION

6.1 PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES

6.1.1 Définitions

Nous avons vu au chapitre 5 qu'à l'interface entre un électrolyte et une surface chargée, il existe dans la solution une distribution volumique d'excès de charge que l'on peut modéliser par la théorie de Gouy-Chapman. Les parois chargées ne sont pas nécessairement celles de métaux ou de semiconducteurs polarisés, comme celles étudiées au chapitre précédent. D'autres interfaces d'intérêt incluent par exemple les parois d'oxydes métalliques comme celles illustrées sur la figure 6.1, dont la charge de surface dépend du pH de la solution dans laquelle elles sont placées, ou bien les interfaces formées par des monocouches adsorbées contenant une partie hydrophile chargée (exemple: bulles de savon, biomembranes lipidiques, etc.).

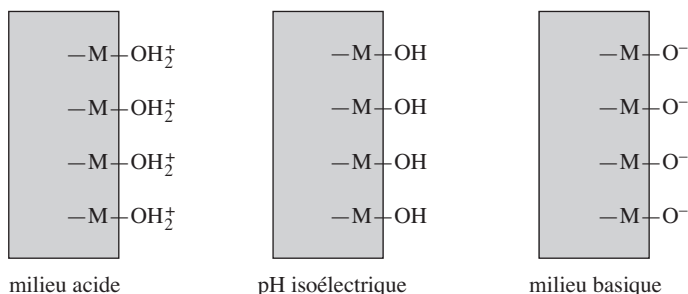


Fig. 6.1 Ionisation surfacique des oxydes métalliques en solution aqueuse.

Les phénomènes électrocinétiques sont associés au mouvement d'un électrolyte près d'une interface chargée, et sont en fait au nombre de quatre.

L'*électro-osmose* est le phénomène de mouvement d'une solution électrolytique près d'une interface chargée sous l'action d'un champ électrique parallèle à cette surface. L'électro-osmose a beaucoup d'applications, dont la plus récente est peut-être l'électrophorèse dans un capillaire de silice.

L'**électrophorèse** des colloïdes chargés est le phénomène lié au mouvement de colloïdes dans une solution sous l'action d'un champ électrique, et s'applique surtout aux particules solides dont le rayon est plus grand que l'épaisseur de la couche diffuse.

Le **potentiel d'écoulement** (*streaming potential*) correspond à l'écoulement forcé d'un liquide électrolytique près d'une interface chargée qui génère ainsi une différence de potentiel s'opposant au flux de la solution. Il faut tenir compte de ces potentiels lorsqu'on considère le passage par convection d'électrolytes à travers des matières poreuses.

Le **potentiel de sédimentation** correspond aux potentiels générés par la sédimentation dans un électrolyte de particules chargées.

6.1.2 Electro-osmose

Avant d'étudier le phénomène d'électro-osmose, il est peut être bon de rappeler la définition macroscopique de la viscosité. A cet effet, considérons deux plaques parallèles séparées d'une distance L par une phase liquide. Une plaque est immobile et l'autre se déplace à vitesse constante v_y comme illustré sur la figure 6.2.

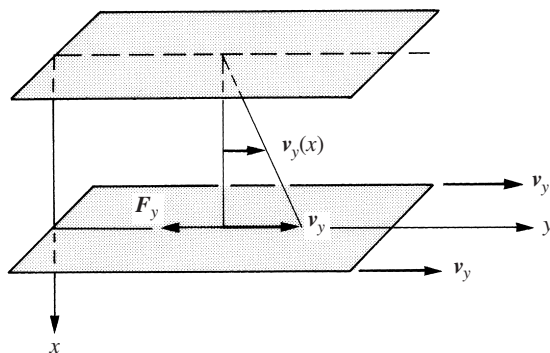


Fig. 6.2 Bilan de force sur une plaque en mouvement.

En régime stationnaire, la plaque en mouvement subit une force de friction proportionnelle à la vitesse de la plaque, et inversement proportionnelle à la distance de séparation des deux plaques. Le profil stationnaire de vitesse entre les deux plaques, appelé *écoulement de cisaillement simple* ou *écoulement de Couette plan*, est un profil linéaire allant de zéro à v_y .

$$\frac{F_y}{S} = -\eta \frac{v_y}{L} = -\eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \quad (6.1)$$

Ainsi, la viscosité est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la force de friction qui s'exercerait sur une plaque de surface unitaire parallèle à la

direction du liquide en mouvement. L'explication moléculaire de la viscosité est basée sur le transfert de la quantité de mouvement qui s'effectue lors des collisions moléculaires. Les molécules ayant une faible vélocité sur l'axe des y allant dans une zone où les molécules ont une plus forte vélocité freineront ces dernières, et inversement.

Considérons une interface chargée, et admettons que l'on applique un champ électrique E parallèlement à l'interface. Les ions de la couche diffuse sont alors soumis à une force coulombienne parallèle à l'interface et entraînent par friction les molécules de solvants qui les entourent. Soit un élément de volume d'électrolyte $dx dy dz$ où la densité volumique de charge est $\rho(x)$. En régime stationnaire, la force s'exerçant sur ce volume élémentaire est égale à la somme des forces de friction :

$$E_y \rho(x) dx = - \left(\eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \right)_{x+dx} + \left(\eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \right)_x \quad (6.2)$$

où $v_y(x)$ est la vitesse de la solution parallèle à la surface.

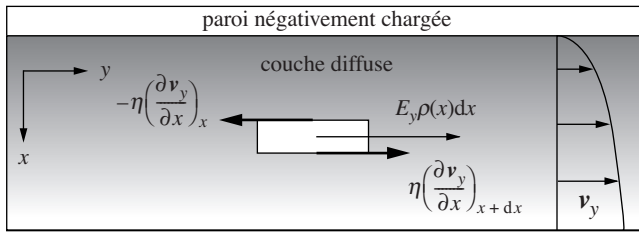


Fig. 6.3 Champ électrique parallèle à une paroi négativement chargée. Bilan de force sur élément de volume.

Si on admet que la viscosité est indépendante de la distance à la paroi solide et donc du gradient de vélocité (liquide newtonien), alors l'expression (6.2) s'écrit

$$E_y \rho(x) dx = - \eta \frac{\partial^2 v_y(x)}{\partial x^2} dx \quad (6.3)$$

Si on remplace $\rho(x)$ par l'équation de Poisson à une dimension (équ. (5.92)), on a

$$E_y \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} dx = \eta \frac{\partial^2 v_y(x)}{\partial x^2} dx \quad (6.4)$$

La vitesse du liquide près d'une paroi est nulle. Ainsi, on peut intégrer l'équation (6.4) avec les conditions aux limites suivantes

$$\begin{array}{lll} v_y(x_c) = 0 & \text{et} & \phi(x_c) = \zeta \quad \text{au plan de cisaillement} \\ v_y(x) \rightarrow v_E & \text{et} & \phi(x) \rightarrow 0 \quad \text{à l'infini} \end{array}$$

où v_E est la vitesse électro-osmotique du liquide atteinte par le fluide à l'extérieur de la couche diffuse et où ζ est le potentiel au plan de cisaillement. Ce potentiel s'appelle *potentiel zêta* ou *potentiel électrocinétique*. On remarque que ζ est négatif car la paroi est chargée négativement. Ainsi, en intégrant entre x et l'infini, on a

$$\begin{aligned} \int_x^\infty E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} dx &= \int_x^\infty \eta \frac{\partial^2 v_y(x)}{\partial x^2} dx = \left[E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right]_x^\infty \\ &= \left[\eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \right]_x^\infty \end{aligned} \quad (6.5)$$

soit en considérant que le gradient sur x du potentiel électrique et de la vitesse $v_y(x)$ est nul loin de la paroi

$$E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = \eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \quad (6.6)$$

Une deuxième intégration entre le plan de cisaillement et x conduit à

$$\int_{x_c}^x E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} dx = \int_{x_c}^x \eta \frac{\partial v_y(x)}{\partial x} dx = \left[E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \phi(x) \right]_{x_c}^x = \left[\eta v_y(x) \right]_{x_c}^x \quad (6.7)$$

Avec les conditions aux limites ci-dessus, on obtient

$$v_y(x) = \frac{E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} [\phi(x) - \zeta] \quad (6.8)$$

De plus, en faisant l'approximation (5.112) pour estimer le profil de potentiel $\phi(x)$ et en considérant que le plan de cisaillement coïncide avec la limite séparant la couche d'Helmholtz ou de Stern de la couche diffuse (voir pour rappel la figure 5.15), on a alors

$$\phi(x) = \phi(0) e^{-\kappa x} = \zeta e^{-\kappa x} \quad (6.9)$$

Par substitution dans l'équation (6.8), on obtient

$$v_y(x) = -\frac{E_y \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} [1 - e^{-\kappa x}] \quad (6.10)$$

où κ est la distance réciproque de Debye caractéristique de l'épaisseur de la couche diffuse. Le signe moins est dû au fait que la vitesse est positive quand le potentiel zêta est négatif.

L'équation (6.10) montre que la vitesse de la solution atteint une valeur constante v_E en dehors de la couche diffuse dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution (fig. 5.12). Cette vitesse est alors donnée par l'équation de *Schmoluchowski* qui, en valeur absolue, s'écrit

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r E} v_E \quad (6.11)$$

Il est souvent intéressant de relier le potentiel zêta à la densité surfacique de charge sur la paroi. En effet, cette dernière est définie par l'équation (5.103), soit en tenant compte de l'approximation (6.9):

$$\sigma_{\text{paroi}} = - \int_0^\infty \rho(x) dx \equiv \int_{x_c}^\infty \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \right) dx = \varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta \kappa \quad (6.12)$$

Cette équation montre que le potentiel zêta est directement proportionnel à la densité surfacique de charge et inversement proportionnel à la distance réciproque de Debye.

6.1.3 Electrophorèse de colloïdes chargés

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à l'étude de l'électrophorèse de sphères non conductrices chargées. La théorie de Gouy-Chapman pour le cas d'objets sphériques nécessite de résoudre l'équation de Poisson (3.68) en coordonnées sphériques, soit

$$\nabla^2 \phi = - \frac{\rho(r)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \quad (6.13)$$

L'intégration de cette équation a été présentée au paragraphe 3.4.2 dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel. La solution est ainsi

$$\phi(r) = C_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.14)$$

où C_1 est une constante d'intégration. Dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel, cette constante avait été déterminée en utilisant l'électroneutralité de la solution comme condition aux limites. La même approche peut être utilisée ici si l'on prend soin de pas oublier que l'équation (3.81) avait été obtenue en faisant l'hypothèse que l'énergie d'interaction électrostatique entre la sphère et la solution est faible par rapport à l'agitation thermique; ce qui implique que l'on se limite au cas des faibles potentiels. On a ainsi

$$\phi(r) = \frac{q_s e^{-\kappa(r-r_s)}}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r (1 + \kappa r_s)} \quad (6.15)$$

où r_s peut être considéré comme égal au rayon de la sphère chargée.

A la surface de la sphère, cette expression peut être considérée comme la somme du potentiel généré par les charges sur la sphère et le potentiel généré par les charges en solution. En effet, l'équation (6.15) peut se récrire

$$\phi(r_s) = \frac{q_s}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_s} - \frac{q_s}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r (r_s + \kappa^{-1})} \quad (6.16)$$

Considérons maintenant le mouvement d'une sphère chargée dans un champ électrique. Dans le cas de solutions diluées où κ^{-1} est grand, le potentiel zêta de la sphère est directement donné par l'équation (6.16)

$$\zeta = \frac{q_s}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_s} \quad (6.17)$$

Un bilan de forces exercées sur la sphère qui incluent la force électrostatique qE et la force de friction $-6\pi\eta v$ donne

$$v = \frac{q_s E}{6\pi\eta r_s} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r \zeta E}{3\eta} \quad (6.18)$$

Cette équation appelée parfois *équation de Hückel* donne une relation directe entre la mobilité électrophorétique définie par l'équation (4.18) et le potentiel zêta

$$u = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r \zeta}{3\eta} \quad (6.19)$$

Il est possible de calculer la mobilité électrophorétique dans des solutions de force ionique importante. Néanmoins, les calculs impliqués sont trop conséquents pour être présentés dans ce chapitre. Il est aussi possible de tenir compte des effets de relaxation de l'atmosphère ionique comme nous l'avons fait au paragraphe 4.3.4.

6.1.4 Tension d'écoulement

Le potentiel d'écoulement est lié à l'entraînement de l'excès de charge de la couche diffuse lorsqu'un liquide s'écoule près d'une paroi chargée.

Considérons un tube de longueur L et de rayon a , et un écoulement laminaire généré par une différence Δp de pression entre les extrémités du tube. Le courant associé au déplacement des ions en excès près de la paroi chargée du tube va générer une tension entre les extrémités du tube. Cette tension va à son tour générer un courant de compensation car il est clair que si, par exemple, on fait circuler sous pression un débit de solution tampon phosphate dans un capillaire de silice, la solution rentrante et la solution sortante sont électroneutres.

Dans un premier temps, nous allons calculer le courant associé à l'écoulement des ions de la couche diffuse, puis la tension aux bornes du tube.

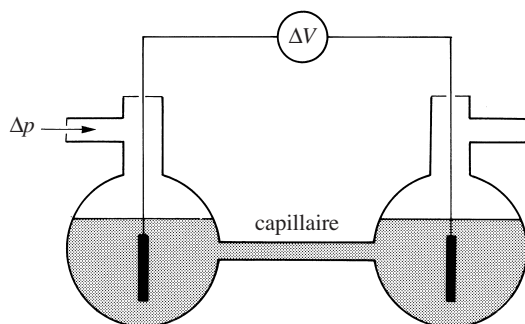


Fig. 6.4 Dispositif expérimental de mesure de tension d'écoulement.

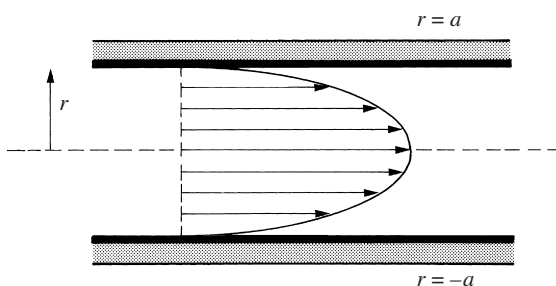


Fig. 6.5 Profil des vitesses dans un tube cylindrique.

Le profil des vitesses d'un liquide dans un tube de rayon a et de longueur L est un profil parabolique donné par l'*équation de Poiseuille*

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta L}(a^2 - r^2) \quad (6.20)$$

Le courant électrique dû à l'entraînement des ions de la couche diffuse par la convection s'écrit

$$I = \int_0^a 2\pi r \rho(r) v(r) dr \quad (6.21)$$

L'excès de charge ayant lieu près de la paroi dans la couche diffuse, il est clair que le courant résultant aura ses lignes de champ également à proximité de la paroi.

Dans cette partie du tube, épaisse de quelques nanomètres, il est possible de linéariser l'équation (6.20) pour avoir

$$v = \frac{a \Delta p}{2\eta L}(a - r) \quad (6.22)$$

car quand $r \rightarrow a$, alors $a^2 - r^2 = (a + r)(a - r) \rightarrow 2a(a - r)$.

Si le diamètre du capillaire a est largement supérieur à l'épaisseur de la couche diffuse ($\kappa^{-1} \ll a$), on peut exprimer la densité volumique de charge en fonction de l'équation de Poisson à une dimension. Pour être strictement rigoureux, il faudrait utiliser l'équation de Poisson en coordonnées cylindriques, mais ceci tend à compliquer le calcul. Ainsi, en combinant les équations (6.21) et (6.22), on a

$$I = -\frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \Delta p}{\eta L} \int_0^a r \left(\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} \right) (a-r) dr \quad (6.23)$$

En intégrant deux fois par parties, et toujours en faisant l'approximation (5.112) que

$$\phi(r) = \zeta e^{-\kappa(a-r)} \quad (6.24)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} I &= -\frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \Delta p}{\eta L} \left(\left[\left(\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right) r (a-r) \right]_0^a - \int_0^a \left(\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right) (a-2r) dr \right) \\ &= \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \Delta p}{\eta L} \left(\left[\phi(r) (a-2r) \right]_0^a + 2 \int_0^a \phi(r) dr \right) \\ &= \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \Delta p}{\eta L} \left(-\zeta a + 2 \zeta \left[\frac{1}{\kappa} e^{-\kappa(a-r)} \right]_0^a \right) = \frac{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a \Delta p}{\eta L} \zeta a \\ &= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \pi a^2 \Delta p \zeta}{\eta L} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Toujours avec l'hypothèse $\kappa^{-1} \ll a$, le courant de compensation est défini par

$$I_c = \pi a^2 \sigma E \quad (6.26)$$

où E est le champ électrique induit et σ la conductivité de la solution.

Etant donné que le courant total à travers le tube est nul, nous pouvons écrire

$$E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta p \zeta}{\eta \sigma L} \quad (6.27)$$

et la différence de potentiel entre les deux extrémités du tube est

$$\Delta V = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta p \zeta}{\eta \sigma} \quad (6.28)$$

En regardant les lignes de courant à l'intérieur du tube, nous avons des boucles de courant qui peuvent être schématisées de la façon suivante (fig. 6.6)

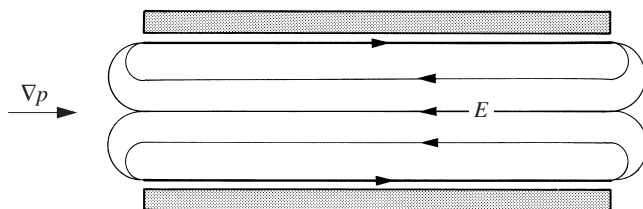


Fig. 6.6 Boucle de courant lors de l'écoulement d'un électrolyte dans un tube.

Il est intéressant de comparer les phénomènes d'électro-osmose et de tension d'écoulement. Une approche phénoménologique (éq. (4.128)) permet d'écrire la vitesse d'écoulement de la solution dans un tube, et le courant comme une combinaison linéaire des deux forces résultant du gradient de pression et du gradient du potentiel électrique.

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j = \begin{cases} v = L_{11} \text{grad } p + L_{12} E \\ i = L_{21} \text{grad } p + L_{22} E \end{cases} \quad (6.29)$$

La relation de réciprocité d'Onsager décrite par l'équation (6.30) prédit que le rapport de la vitesse d'écoulement d'un liquide dans un capillaire chargé en surface sous l'action d'un champ électrique sur ce champ électrique est égal au rapport du courant électrique généré par un gradient de pression sur ce gradient de pression

$$L_{12} = L_{21} = \left(\frac{i}{\text{grad } p} \right)_{E=0} = \left(\frac{v}{E} \right)_{\text{grad } p=0} \quad (6.30)$$

6.1.5 Tension de sédimentation

Comme la tension d'écoulement, la tension de sédimentation est générée par le mouvement de colloïdes chargés dans une solution électrolytique. Chaque sphère entraîne avec elle la couche diffuse qui l'entoure, et ainsi, pour maintenir l'électroneutralité, un champ électrique de compensation est généré. Le mouvement des colloïdes peut se faire soit sous l'action de la gravité, soit dans des ultracentrifugeuses dont la vitesse de rotation peut dépasser les 75 000 tours/minute.

Les équations phénoménologiques montrent également le lien entre l'électrophorèse et la tension de sédimentation.

6.2 ÉLECTROPHORÈSE CAPILLAIRE

6.2.1 Flux électro-osmotique en capillaire

L'application d'une tension aux bornes d'un tube capillaire de silice (diamètre interne < 100 μm) rempli d'une solution tamponnée résulte en l'établissement d'un

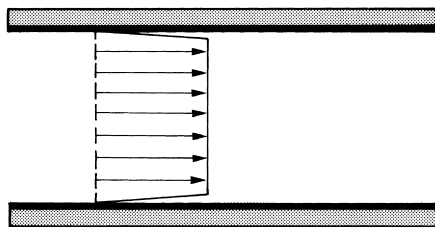


Fig. 6.7 Ecoulement piston dans un capillaire.

flux électro-osmotique par écoulement piston. En effet, la silice étant négativement chargée dans une large zone de pH, la présence à l'intérieur du tube d'un champ électrique d'environ 10 à 100 kV · m⁻¹ conduit à un flux de quelques centaines de nanolitres par seconde.

La vitesse du flux électro-osmotique est simplement obtenue à partir de la définition du potentiel zêta donnée par l'équation (6.11), qui en valeur absolue s'écrit

$$v_{eo} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta E}{\eta} = u_{eo} E = u_{eo} \frac{\Delta V}{L} \quad (6.31)$$

où u_{eo} est la **mobilité électro-osmotique** et ΔV est la tension aux bornes du capillaire de longueur L .

En fait pour être rigoureux, il faudrait résoudre l'équation de Navier-Stokes (4.A14) en tenant compte de la force exercée par le champ électrique sur la distribution volumique de charge. Cette résolution doit être effectuée en coordonnées cylindriques si le diamètre du capillaire est très fin ou en coordonnées unidimensionnelles comme au paragraphe 6.1.1 si l'épaisseur de la couche diffuse est négligeable par rapport au diamètre du capillaire ($\kappa^{-1} \ll a$).

Le débit volumique à travers le capillaire est donc

$$F_V = v_{eo} S = u_{eo} E S \quad (6.32)$$

Pour calculer la pression équivalente que l'on devrait imposer pour avoir le même débit, on peut appliquer la formule de Poiseuille (6.20) qui donne par intégration

$$F_V = \int_0^a \frac{\Delta p}{4L\eta} (a^2 - r^2) 2\pi r dr = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8L\eta} \quad (6.33)$$

Le potentiel zêta varie avec la densité surfacique de charge qui, dans le cas la silice, dépend du pH comme illustré sur la figure 6.8. Ce type de courbe représente en fait une courbe de titrage acide-base de la paroi du capillaire en silice. Aux pH élevés, la silice est négativement chargée, et la mobilité est maximale. Aux pH plus bas, la paroi se neutralise et la mobilité électro-osmotique baisse. A des pH très acides, la paroi devient positivement chargée et la direction du flux s'inverse.

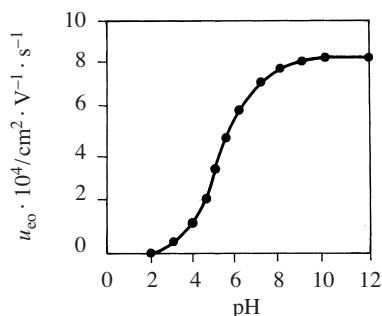


Fig. 6.8 Variation de la mobilité électro-osmotique en fonction du pH pour un capillaire en silice prélavé par 0,1 M NaOH (adapté de P.D. Grossman & J.C. Colburn, *Capillary Electrophoresis*, Academic Press).

□ EXEMPLE

Considérons pour l'exemple que la charge sur un capillaire de silice est $-0,01 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ ($= -1 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$). Calculons le potentiel zêta pour une solution 0,01 M d'un sel 1:1.

L'équation (5.108) nous permet de calculer κ , ce qui numériquement donne $[(2 \cdot 10 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / (8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298)]^{1/2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 3,3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$, et qui représente une épaisseur de couche diffuse de 3 nm comme l'illustre la figure 5.11.

Le potentiel zêta donné par l'équation (6.12) est donc environ -43 mV . Si la viscosité est $0,001 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, la mobilité électrophorétique définie par l'équation (6.31) est alors $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur peut être comparée aux valeurs expérimentales de la figure 6.8 qui montre que l'ordre de grandeur de la densité surfacique de charge de la silice est d'environ $0,01 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$.

Pour cette densité surfacique de charge, un champ de $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ donne un débit volumique de $2,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit $2,4 \text{ nl} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un capillaire de diamètre interne de $50 \mu\text{m}$.

Le gradient de pression par mètre linéaire de capillaire que l'on devrait appliquer le même débit est d'environ $10^4 \text{ (N} \cdot \text{m}^{-3})$ soit environ $0,1 \text{ atm} \cdot \text{m}^{-1}$. □

Pour inverser la direction du flux électro-osmotique avec de la silice négativement chargée, on peut recouvrir la surface de cette dernière avec des surfactants cationiques, par exemple avec du bromure de cetyltriméthylammonium, qui forment une bicouche résultant en un potentiel zêta positif (fig 6.9a).

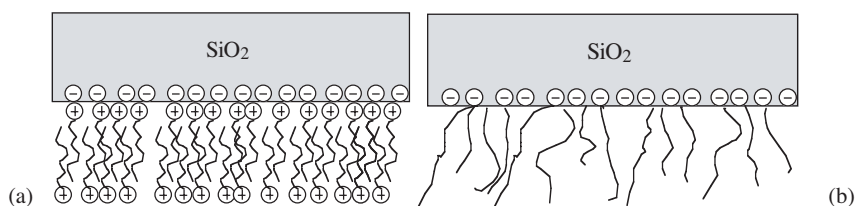


Fig. 6.9 Schéma de formation d'une bicouche de tensioactifs cationiques pour inversion de direction de flux électro-osmotique et schéma de greffage de polymères linéaires pour élimination du flux électro-osmotique.

Pour éliminer le flux électro-osmotique, le plus simple est d'augmenter la viscosité de la couche diffuse. Une méthode couramment utilisée consiste à greffer des chaînes linéaires de polyacrylamide à la surface de la silice (fig. 6.9b).

Les techniques de séparation utilisant un flux électrocinétique comprennent trois classes de méthodes de séparation :

- séparation électrophorétique,
- séparation chromatographique,
- séparation électrophorétique/chromatographique à l'aide de micelles.

6.2.2 Electrophorèse de zone en capillaire

Le principe de cette technique de séparation est simplement basé sur les différences de mobilités électrophorétiques des espèces chargées diluées dans l'éluant. La vitesse d'une espèce dans le capillaire est alors la somme de la vitesse électro-osmotique et de la vitesse électrophorétique. A pH neutre, la silice est négativement chargée, les cations avancent alors plus vite que le solvant et les anions sont retardés. En régime stationnaire pour une séparation dans un excès d'électrolyte support qui assure un champ constant dans le capillaire, la vitesse de l'ion est alors

$$v = (u_{eo} + u) \frac{\Delta V}{L} \quad (6.34)$$

où u est la mobilité électrophorétique défini par l'équation (4.18). Il est à noter que la mobilité électro-osmotique est plus grande que la mobilité électrophorétique, ce qui permet la séparation des cations et des anions en une seule injection.

Le temps de rétention, défini comme la durée du parcours de l'ion dans le capillaire, est alors simplement donné par

$$t_R = \frac{L}{v} = \frac{L^2}{(u_{eo} + u)\Delta V} \quad (6.35)$$

En fait, la distribution des concentrations des espèces ioniques injectées dans le capillaire est donnée par l'équation différentielle de conservation des flux de diffusion et de convection, en faisant l'hypothèse que les ions migrent à vitesse constante (équ. (6.34))

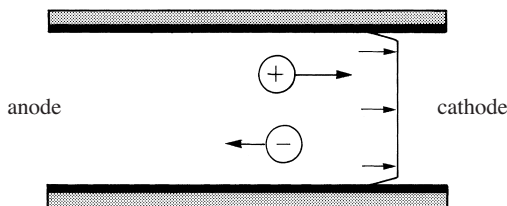


Fig. 6.10 Schéma du mouvement du solvant et des ions en électrophorèse de zone en capillaire.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} - v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} \quad (6.36)$$

Pour résoudre cette équation différentielle, il est avantageux de faire le changement de variable

$$Y = y - v_y t \quad (6.37)$$

afin d'éliminer le terme relatif à la vitesse. En effet, les dérivées partielles par rapport à y restent identiques

$$\frac{\partial c_i}{\partial y} = \left(\frac{\partial c_i}{\partial Y} \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right) = \frac{\partial c_i}{\partial Y} \quad (6.38)$$

et celles par rapport au temps s'obtiennent en considérant la différentielle totale

$$\begin{aligned} dc_i &= \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial y} dy + \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial t} dt = \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial y} [dY + v_y dt] + \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial t} dt \\ &= \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial y} dY + \left[\frac{\partial c_i(y,t)}{\partial t} + v_y \frac{\partial c_i(y,t)}{\partial y} \right] dt = \frac{\partial c_i(Y,t)}{\partial Y} dY + \frac{\partial c_i(Y,t)}{\partial t} dt \end{aligned} \quad (6.39)$$

Ainsi, l'équation (6.39) se réduit à une équation de Fick sans terme convectif

$$\frac{\partial c_i(Y,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(Y,t)}{\partial Y^2} \quad (6.40)$$

Dans le cas de l'injection d'une impulsion Dirac d'échantillons, la transformée de Laplace de l'équation de Fick (6.40) s'écrit

$$D_i \frac{\partial^2 \bar{c}_i}{\partial Y^2} - s \bar{c}_i + c_o \delta(Y) = 0 \quad (6.41)$$

La solution de cette équation est

$$\bar{c}_i(Y) = -\text{Heaviside}(Y) \frac{c_o}{2\sqrt{Ds}} \left[\exp \sqrt{\frac{s}{D}} Y - \exp -\sqrt{\frac{s}{D}} Y \right] + A \exp \sqrt{\frac{s}{D}} Y + B \exp -\sqrt{\frac{s}{D}} Y \quad (6.42)$$

La concentration quand Y tend vers moins l'infini et plus l'infini est nulle. On en déduit que la constante B est aussi nulle et que la constante A est donnée

$$A = \frac{c_o}{2\sqrt{Ds}} \quad (6.43)$$

On a maintenant en fait deux fonctions suivant le signe de Y

$$\bar{c}_i(Y) = \frac{c_o}{2\sqrt{Ds}} \left[\exp\sqrt{\frac{s}{D}}Y - \text{Heaviside}(Y) \left[\exp\sqrt{\frac{s}{D}}Y - \exp -\sqrt{\frac{s}{D}}Y \right] \right] \quad (6.44)$$

Connaissant la transformée de Laplace suivante,

$$L \left[\frac{\exp^{-a^2/4t}}{\sqrt{\pi t}} \right] = \frac{\exp^{-a\sqrt{s}}}{\sqrt{s}} \quad (6.45)$$

la solution de l'équation (6.40) est une distribution gaussienne centrée sur Y donnée par

$$c_i(Y,t) = \frac{c_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{Y^2}{4Dt} \right] = \frac{c_o}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(y-vt)^2}{4Dt} \right] \quad (6.46)$$

On retrouve ainsi les résultats de la figure (4.16) pour la diffusion linéaire.

L'élargissement du pic représenté par la variance est dû uniquement à la diffusion axiale

$$\sigma_L^2 = 2Dt_R = \frac{2DL^2}{(u_{eo} + u)\Delta V} \quad (6.47)$$

et le nombre de plateaux théoriques est

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t} \right)^2 = \left(\frac{L}{\sigma_L} \right)^2 = (u_{eo} + u) \frac{\Delta V}{2D} \quad (6.48)$$

6.2.3 Chromatographie micellaire électrocinétique

Cette approche est basée sur la partition des espèces à séparer entre la phase mobile (flux électro-osmotique vers la cathode) et une phase micellaire négativement chargée (sodium dodécylsulfate) voyageant plus lentement (fig. 6.11). Ainsi, les

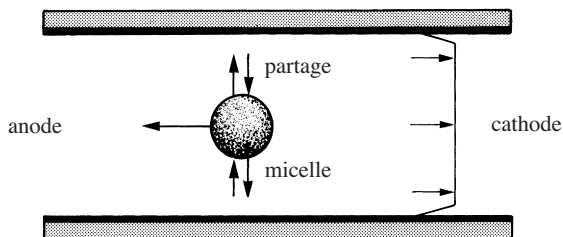


Fig. 6.11 Mouvement retardé d'une micelle dans un flux électro-osmotique.

molécules lipophiles chargées ou neutres résident partiellement dans la phase micellaire (phase pseudo-stationnaire) et sont donc retenues par rapport aux molécules hydrophiles, et la séparation est à la fois électrophorétique et chromatographique.

6.2.4 Electrochromatographie en capillaire (CEC)

Cette méthode utilise un flux électro-osmotique pour faire circuler la phase mobile dans une colonne capillaire remplie de particules formant une phase stationnaire. L'écoulement piston n'est en général que peu perturbé par le remplissage. Le principe de rétention est celui de la chromatographie HPLC.

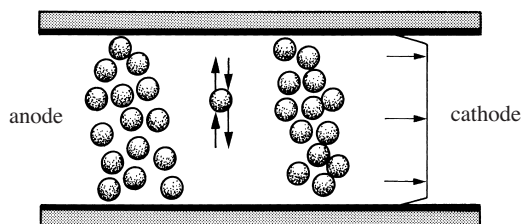


Fig. 6.12 Electrochromatographie avec pompage électro-osmotique.

6.2.5 Techniques de séparation en capillaire sans électro-osmose

Les appareils commercialement disponibles en électrophorèse capillaire offrent d'autres techniques de séparation qui n'utilisent pas les propriétés liées au flux électro-osmotique, mais celles liées au faible diamètre du capillaire qui permet d'éliminer les phénomènes de convection naturelle. Ces techniques ne sont que des adaptations de méthodes classiques d'électrophorèse décrites à la section 6.3:

- l'électrophorèse dans un gel,
- la focalisation isoélectrique,
- l'isotachophorèse.

Pour ces techniques, il est nécessaire de supprimer le flux électro-osmotique en recouvrant par exemple les parois du tube de silice d'une fine couche de polymère visqueux tel que le polyacrylamide linéaire (fig. 6.9b). En effet, l'équation (6.8) nous montre que pour éliminer le flux électro-osmotique, il suffit d'avoir une haute viscosité dans les quelques nanomètres de la couche diffuse. Cette haute viscosité de surface ralentit le mouvement des ions dans la couche diffuse, et inhibe ainsi la mise en mouvement de la solution.

6.2.6 Méthodes expérimentales

Un système d'électrophorèse capillaire comprend une alimentation haute tension, deux réservoirs contenant des solutions tampons, un capillaire et un détecteur comme l'illustre schématiquement la figure 6.13.

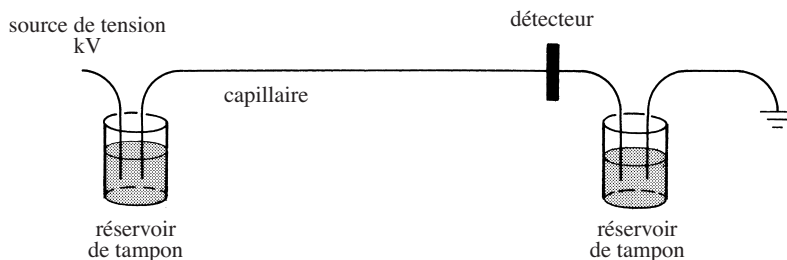


Fig. 6.13 Schéma d'un système d'électrophorèse capillaire.

Injection électrocinétique

L'injection électrocinétique ou injection par électromigration consiste simplement à placer l'embout anodique du capillaire et l'électrode de mise sous tension dans un récipient contenant l'échantillon pour une courte durée, puis de replacer ces deux objets dans le récipient contenant la solution tampon.

Les vitesses électrophorétique et électro-osmotique de l'échantillon peuvent être calculées à partir des mobilités respectives et de la tension ΔV_{inj} imposée pendant l'injection

$$v = v_{ep} + v_{eo} = (u + u_{eo}) \frac{\Delta V_{inj}}{L} \quad (6.49)$$

où L est la longueur de la colonne. La longueur de l'échantillon dépend alors de la durée d'injection

$$l = (v_{ep} + v_{eo}) t_{inj} \quad (6.50)$$

On voit ainsi que l'on peut contrôler la quantité injectée en variant la tension ou la durée d'injection. De plus, cette méthode permet de différencier dès l'injection les cations des espèces neutres et aussi des anions. En effet, la quantité de cations injectée est plus grande que la quantité d'espèces neutres qui elle-même est plus grande que la quantité d'anions, ce qui n'est pas nécessairement un avantage.

Injection sous pression ou par gravité

L'injection sous pression consiste à placer l'embout du capillaire dans un récipient fermé contenant l'échantillon et de mettre ce récipient sous pression. La quantité d'échantillon injectée par cette technique est

$$m = \frac{\Delta p \pi r^4 c t_{inj}}{8 \eta L} \quad (6.51)$$

où c est la concentration massique en grammes/litre.

Les appareils commerciaux proposent souvent soit l'injection électrocinétique, soit l'injection sous pression. Néanmoins, d'autres techniques existent parmi

lesquelles on peut encore citer l'injection par gravité. Cette méthode « artisanale » consiste à lever le réservoir de l'échantillon d'une hauteur Δh pendant une durée Δt . Le volume injecté est alors simplement donné par

$$V_{\text{inj}} = \frac{\rho g \pi r^4 \Delta h \Delta t}{8 \eta L} \quad (6.52)$$

Il est à noter que la quantité d'échantillon injectée sous pression ou par gravité ne dépend pas de la mobilité électrophorétique de celui-ci.

Vanne électrocinétique

Cette méthode applicable surtout aux capillaires micro-usinés dans des plaques de verre, de silice ou de polymères consiste à utiliser la loi d'addition des courants pour diviser des échantillons lors du passage sur des jonctions entre deux capillaires. Suivant l'illustration de la figure 6.14, on fait d'abord circuler l'échantillon par électro-osmose entre la source et le drain (zone assombrie). Ensuite, on applique une tension entre l'entrée et la sortie du capillaire de séparation. La partie de l'échantillon se trouvant dans le capillaire de séparation entre la source et le drain est ainsi envoyée par électro-osmose le long de ce capillaire.

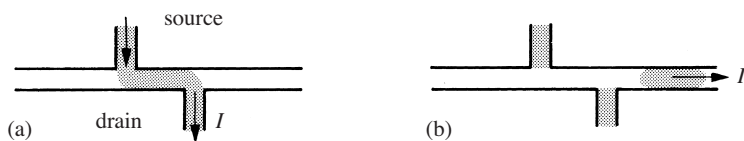


Fig. 6.14 Injection électrocinétique avec un double «T»: (a) l'échantillon circule dans la portion du capillaire entre la source et le drain; (b) la tension est appliquée aux bornes du capillaire.

Colonnes et effet de la température

Les capillaires sont en général faits de fibres de silice creuses ayant un diamètre interne inférieur à 100 μm . Ceci permet d'appliquer des différences de potentiel élevées tout en ayant une bonne dissipation thermique de l'échauffement par effet Joule. Les capillaires sont généralement recouverts de polyimide, ce qui les rend beaucoup plus maniables et moins fragiles.

Le passage de courant électrique I dans le capillaire entraîne un échauffement par effet Joule. La puissance électrique à dissiper par unité de longueur est en utilisant les équations (4.22) et (4.24), la puissance électrique à dissiper par unité de longueur est

$$\frac{P}{L} = \frac{I \Delta V}{L} = \frac{\Lambda_m c \pi r^2 \Delta V^2}{L^2} \quad (6.53)$$

où Λ_m est la conductivité molaire de la solution.

Un bilan thermique sur un capillaire de silice recouvert d'une fine couche de plastique peut être obtenu par résolution des équations de conductivité thermique en coordonnées cylindriques

$$\operatorname{div} \mathbf{q}_r = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r q_r) = \frac{I^2}{\Lambda_m c} \quad (6.54)$$

où \mathbf{q}_r est le flux de chaleur par unité de longueur et le second terme représente la puissance générée par unité de volume. Une première intégration conduit à

$$q_r = \frac{I^2}{2\Lambda_m c} r \quad (6.55)$$

La loi de Fourier s'écrit

$$\mathbf{q}_r = -\lambda_t \mathbf{grad} T = -\lambda_t \frac{dT}{dr} \quad (6.56)$$

où λ_t est la conductivité thermique de la solution tampon. Si cette dernière est une constante, on a ainsi

$$T(r) - T_1 = \frac{I^2 r_1^2}{4\lambda_t \Lambda_m c} \left[1 - \left(\frac{r}{r_1} \right)^2 \right] \quad (6.57)$$

Cette relation montre que le profil des températures à l'intérieur d'un capillaire a un profil parabolique. De même, la chute de température dans le capillaire de silice est donnée par intégration de l'équation (6.56)

$$-\lambda_s \frac{dT}{dr} = q = \frac{G}{2\pi r} = \frac{I^2}{\Lambda_m c} \frac{\pi r_1^2}{2\pi r} \quad (6.58)$$

où G est la quantité totale de chaleur perdue par unité de longueur. La différence de température aux bords du tube de silice s'écrit donc

$$T_2 - T_1 = \frac{I^2 r_1^2}{2\lambda_s \Lambda_m c} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \quad (6.59)$$

tandis que celle dans la couche de plastique est

$$T_3 - T_2 = \frac{I^2 r_1^2}{2\lambda_p \Lambda_m c} \ln \left(\frac{r_3}{r_2} \right) \quad (6.60)$$

où λ_s et λ_p représentent respectivement les conductivités thermiques de la silice et du polymère. Le coefficient de transfert de chaleur entre le polymère et le système de refroidissement (air ou eau selon les appareils) est tel que

$$2\pi r_3 h(T_3 - T_{\text{ext}}) = \frac{I^2 \pi r_1^2}{\Lambda_m c} \quad (6.61)$$

où h est le coefficient de transfert de chaleur. Ainsi, la différence de température entre le centre du capillaire et l'extérieur s'écrit

$$T_0 - T_{\text{ext}} = \frac{I^2 r_1^2}{2\Lambda_m c} \left[\frac{1}{2\lambda_t} + \frac{1}{\lambda_s} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + \frac{1}{\lambda_p} \ln\left(\frac{r_3}{r_2}\right) + \frac{1}{r_3 h} \right] \quad (6.62)$$

Le dernier terme domine la distribution de température. La figure 6.15 illustre de manière schématique le profil de température.

Ce calcul montre clairement que le contrôle de la température de la colonne est un facteur essentiel pour assurer une reproductibilité des temps de rétention.

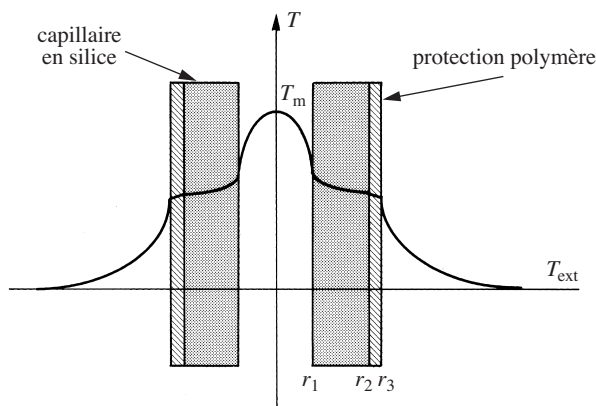


Fig. 6.15 Profil des températures lors de pompage électro-osmotique dans un capillaire.

Méthodes de détection

Les petites quantités d'échantillons introduites dans le capillaire de séparation rendent la détection des pics plutôt problématique. On distinguera quatre classes de détecteurs :

- UV VIS,
- fluorescence,
- indice de réfraction,
- électrochimique.

Pour les méthodes optiques, il est nécessaire de retirer la couche de protection polyimide qui entoure le capillaire en quartz. La sensibilité des méthodes UV VIS est limitée par le faible chemin optique imposé par le diamètre de la fibre. La fluorescence est une méthode plus sensible mais requiert souvent une «dérivatisation» du réactif si ce dernier n'est pas fluorescent par lui-même.

Les détecteurs électrochimiques comprennent des détecteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques. Dans le cas des détecteurs potentiométriques, on utilise généralement des microélectrodes sélectives d'ions.

Les microélectrodes ampérométriques comptent parmi les méthodes de détection les plus sensibles pour détecter les composés rédox. Cependant, la détection électrochimique ne peut se faire dans les lignes du champ électrique servant au pompage électro-osmotique. Pour ce faire, il faut découpler les lignes de champ du flux de la solution. Ceci est plus facilement réalisable dans le cas de microstructures d'analyse que dans les systèmes classiques utilisant un capillaire de silice.

En plus des méthodes de détection citées ci-dessus, il faut noter que le couplage avec la spectrométrie de masse peut se faire assez facilement par électro-nébulisation.

6.3 MÉTHODES ÉLECTROPHORÉTIQUES DE SÉPARATION ANALYTIQUE

Il y a trois grandes familles de séparation par électrophorèse, c'est-à-dire de séparation d'espèces chargées par l'application d'un champ électrique:

- l'isotachophorèse
- l'électrophorèse de zone
- la focalisation isoélectrique.

Avant de présenter ces différents techniques, il est utile de faire un bref rappel sur les principes de transfert de masse par migration sous l'effet d'un champ électrique.

6.3.1 Fonction de régulation de Kohlrausch

La notion de fonction de régulation permet de traiter l'électrophorèse quand il y a une discontinuité dans la composition des solutions avant l'application du champ électrique.

Considérons un système linéaire, comme, par exemple, un tube capillaire rempli d'une ou plusieurs solutions d'électrolytes de compositions différentes. La première condition imposée au système est la continuité de la densité de courant électrique le long du système (éq. (4.21), qui s'écrit

$$j = \sigma(x)E(x) \quad (6.63)$$

où j représente la densité de courant indépendante de la coordonnée x , $\sigma(x)$ la conductivité de la solution et $E(x)$ le champ électrique local. La conductivité est la somme des conductivités ioniques données par l'équation (4.19), soit

$$\sigma(x) = \sum_i z_i F c_i(x) u_i \quad (6.64)$$

En négligeant la diffusion, le flux de migration de chaque espèce i s'écrit à partir de l'équation (4.15)

$$J_i(x) = \frac{\sigma_i(x)E(x)}{z_i F} = c_i(x)u_i E(x) = z_i F c_i(x) \tilde{u}_i E(x) \quad (6.65)$$

L'équation de conservation du flux pour chaque espèce, en négligeant la diffusion axiale, s'écrit donc

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = -\text{div} J_i = -z_i F \tilde{u}_i \frac{\partial}{\partial x} (c_i(x,t) E(x,t)) \quad (6.66)$$

soit encore

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\tilde{u}_i \partial t} = -z_i F \frac{\partial}{\partial x} (c_i(x,t) E(x,t)) \quad (6.67)$$

En faisant la somme sur toutes les espèces, et en tenant compte de l'électroneutralité locale de la solution, on obtient la relation

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_i \frac{c_i(x,t)}{\tilde{u}_i} \right] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[F E(x,t) \sum_i z_i c_i(x,t) \right] = 0 \quad (6.68)$$

On définit ainsi la fonction de régulation de Kohlrausch par

$$\omega(x) = \sum_i \frac{c_i(x,t)}{\tilde{u}_i} \quad (6.69)$$

La propriété principale de la fonction $\omega(x)$ est de dépendre de la distance x mais d'être indépendante du temps. En général, on calcule la fonction de régulation au temps initial, et cette valeur est maintenue constante au cours du temps si on applique un champ électrique. Il est important de souligner que l'utilisation de cette fonction de régulation de Kohlrausch ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion.

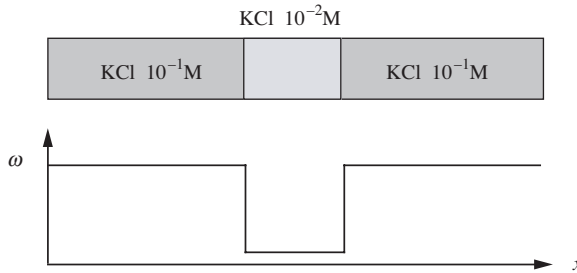


Fig. 6.16 Fonction de régulation pour une solution de KCl diluée située entre deux solutions de KCl concentrées.

Considérons l'exemple de la figure 6.16 d'une solution de KCl 10^{-2} M placée entre deux solutions de KCl 10^{-1} M. Dans la mesure où les mobilités électrochimiques des ions K^+ et Cl^- sont quasi égales (voir tableau 4.2), la fonction de régulation se réduit à

$$\omega(x) = 2 \frac{c_{KCl}(x,0)}{\tilde{u}} \quad (6.70)$$

6.3.2 Limite migrante

L'expérience dite de la limite migrante (*moving boundary*) peut s'effectuer dans un tube de petit diamètre divisé en deux parties remplies de solutions d'électrolytes différents, comme illustré dans la figure 6.17 pour une limite NaCl | KCl.

Au temps $t = 0$, nous formons une interface entre une solution de KCl (à droite, zone 1) et une solution de NaCl (à gauche, zone 3). D'un point de vue expérimental, un robinet à 3 voies permet de former de telles interfaces. Nous appliquons alors un champ électrique de gauche à droite. Etant donné que la mobilité des ions Na^+ ($u_{Na^+} = 51,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est plus faible que celle des ions K^+ ($u_{K^+} = 76,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), les cations vont migrer à des vitesses différentes générant ainsi une zone intermédiaire de NaCl (zone 2) à une concentration différente de celle de la zone 3. La limite entre les zones 2 et 3 reste stationnaire pendant le passage du courant, tandis que la limite entre les zones 1 et 2 migre de gauche à droite.

Etant donné que la densité de courant j est constante à travers les trois zones, mais que les concentrations et donc les conductivités γ sont différentes, le champ électrique sera différent dans chaque zone. Le champ électrique dans la zone 2 peut être obtenu expérimentalement en mesurant la vitesse d'avancement v_{12} de la limite de séparation des zones 1 et 2 (*moving boundary*). En effet, on a

$$v_{12} = u_{Na^+} E_2 \quad (6.71)$$

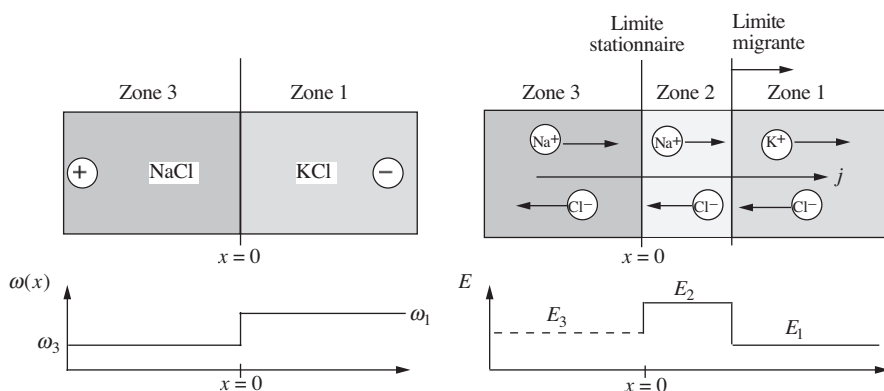


Fig. 6.17 Schéma de principe de la limite de séparation migrante.

La différence de champs électriques dans les zones 1 et 2 a pour conséquence de maintenir la limite de séparation bien définie (*self-sharpening effect*). Par exemple, si un ion Na^+ s'aventurait dans la zone 1, il se trouverait dans une zone où le champ serait trop faible par rapport à sa mobilité et rejoindrait donc ainsi la zone 2. Pour calculer les concentrations des différents ions dans les différentes zones, on peut calculer la fonction de régulation pour un tel système. Dans la zone 1 au temps $t = 0$, on a

$$\omega_1 = \frac{c_{\text{K}^+}^1}{\tilde{u}_{\text{K}^+}} + \frac{c_{\text{Cl}^-}^1}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \quad (6.72)$$

et dans la zone 3

$$\omega_3 = \frac{c_{\text{Na}^+}^3}{\tilde{u}_{\text{Na}^+}} + \frac{c_{\text{Cl}^-}^3}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \quad (6.73)$$

Dans la zone intermédiaire 2, la fonction de régulation est égale à la constante ω_1 définie par la concentration initiale de KCl, mais s'applique aussi à la concentration de NaCl présente au temps t

$$\omega_2 = \omega_1 = \frac{c_{\text{Na}^+}^2}{\tilde{u}_{\text{Na}^+}} + \frac{c_{\text{Cl}^-}^2}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \quad (6.74)$$

soit encore, en tenant compte de l'électroneutralité locale ($c_{\text{K}^+}^1 = c_{\text{Cl}^-}^1 = c^1$ et $c_{\text{Na}^+}^2 = c_{\text{Cl}^-}^2 = c^2$)

$$\omega_2 = c^1 \left(\frac{1}{\tilde{u}_{\text{K}^+}} + \frac{1}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \right) = c^2 \left(\frac{1}{\tilde{u}_{\text{Na}^+}} + \frac{1}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \right) \quad (6.75)$$

Ainsi, on obtient directement la valeur de la concentration de NaCl dans la zone 2

$$c^2 = c^1 \left(\frac{\tilde{u}_{\text{K}^+} + \tilde{u}_{\text{Cl}^-}}{\tilde{u}_{\text{Na}^+} + \tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \right) \frac{\tilde{u}_{\text{Na}^+}}{\tilde{u}_{\text{K}^+}} \quad (6.76)$$

L'équation (6.76) indique que la concentration dans la zone 2 ne dépend que de la concentration de KCl dans la zone 1, et pas de la concentration de NaCl dans la zone 3.

La conductivité de la solution de KCl est définie par

$$\sigma^1 = c^1 F^2 (\tilde{u}_{\text{K}^+} + \tilde{u}_{\text{Cl}^-}) \quad (6.77)$$

et celles de la zone intermédiaire et de la zone 3 sont respectivement données par

$$\sigma^2 = c^2 F^2 (\tilde{u}_{\text{Na}^+} + \tilde{u}_{\text{Cl}^-}) = \frac{\tilde{u}_{\text{Na}^+}}{\tilde{u}_{\text{K}^+}} \sigma^1 \quad (6.78)$$

et

$$\sigma^3 = c^3 F^2 (\tilde{u}_{\text{Na}^+} + \tilde{u}_{\text{Cl}^-}) = \frac{c^3}{c^2} \sigma^2 \quad (6.79)$$

Les champs électriques sont donc respectivement

$$E_i = j / \sigma^i \quad (6.80)$$

Ainsi, dans l'expérience de la limite migrante, la composition et donc la conductivité des zones 1 et 3 restent constantes, et la composition et la conductivité de la zone 2 qui s'élargit avec le passage du courant au cours du temps sont déterminées par la concentration de l'électrolyte de tête et les mobilités électrochimiques des ions en présence. La figure 6.18 montre les profils de concentration obtenus par simulation en tenant compte de la diffusion. Cette dernière a pour effet d'arrondir les profils de la figure 6.17.

□ EXEMPLE

Considérons un système où la concentration initiale de KCl dans la zone 1 est 0,01 M, calculons la concentration de NaCl dans la zone 2. Puis, en utilisant les valeurs limites du tableau 4.2 négligeant ainsi les variations des conductivités ioniques molaires avec la concentration, calculons, la vitesse de migration des ions dans les différentes zones si la densité de courant est $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

L'équation (6.76) indique que cette concentration est égale à 0,008 M, comme illustrée sur la figure 6.18.

Il est intéressant de noter que cette valeur ne dépend pas de la concentration initiale de NaCl. Bien sûr, d'un point de vue expérimental, la progression de la limite migrante

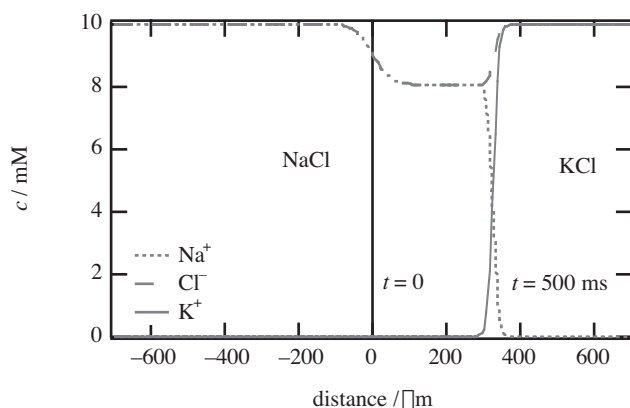


Fig. 6.18 Profils de concentration après passage du courant pendant 500 ms pour une limite à $x = 0$ séparant une solution de 10 mM de NaCl à gauche et une solution 10 mM de KCl à droite. $E = 10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ (Michel Prudent, EPFL).

s'observe si la concentration initiale de NaCl est du même ordre de grandeur que celle de la zone de tête.

Pour calculer les vitesses de migration, on calcule d'abord les nombres de transport des différents cations

Ion	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
$\lambda^\circ/\text{cm}^2\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	50,1	73,5	76,4
$u/\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	51,9 10^{-9}	76,2 10^{-9}	79,2 10^{-9}
t	0,4	0,49	

La vitesse de l'ion Na⁺ dans la zone 3 est

$$v_{\text{Na}^+}^3 = \frac{j_{\text{Na}^+}/F}{c_{\text{Na}^+}^3} = j \frac{t_{\text{Na}^+}}{c_{\text{Na}^+}^3} = 4\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

et dans la zone 2

$$v_{\text{Na}^+}^2 = \frac{j_{\text{Na}^+}/F}{c_{\text{Na}^+}^2} = j \frac{t_{\text{Na}^+}}{c_{\text{Na}^+}^2} = 5\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

et la vitesse de l'ion potassium dans la zone 1

$$v_{\text{K}^+}^1 = \frac{j_{\text{K}^+}/F}{c_{\text{K}^+}^1} = j \frac{t_{\text{K}^+}}{c_{\text{K}^+}^1} = 5\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

On voit ainsi que les cations des zones 1 et 2 avancent à la même vitesse. On peut aussi calculer les différentes conductivités

$$\sigma^1 = 0,15 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\sigma^2 = 0,10 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\sigma^3 = 0,12 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

et les valeurs du champ sont respectivement $E_1 = 67$, $E_2 = 100$, $E_3 = 83 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, comme illustré schématiquement sur la figure 6.17. □

6.3.3 Isotachophorèse

Cette technique, dont l'étymologie nous indique que toutes les espèces migrent à la même vitesse, est utilisée pour séparer des espèces de charges identiques. Traitons par voie d'exemple une séparation de cations à partir d'un mélange de sels à anions communs (e.g. Cl⁻), placé entre une solution à forte mobilité électrique (e.g. HCl) et une solution à très faible mobilité (e.g. un sel organique chlorure de tetrabutylammonium TBACl, fig. 6.19). Le passage d'un courant non seulement engendre une séparation des cations, mais aussi conduit à la formation de bandes bien distinctes.

En effet, lorsque la tension est appliquée, des gradients de potentiel se forment de façon à ce que tous les ions se déplacent à la même vitesse, le champ électrique est faible dans les zones dans lesquelles les ions sont fortement mobiles, et fort dans les zones dans lesquelles les ions sont peu mobiles; le champ électrique est ainsi constant dans chaque bande. Ainsi, la séparation entre les bandes est très fine comme illustrée en figure 6.20.

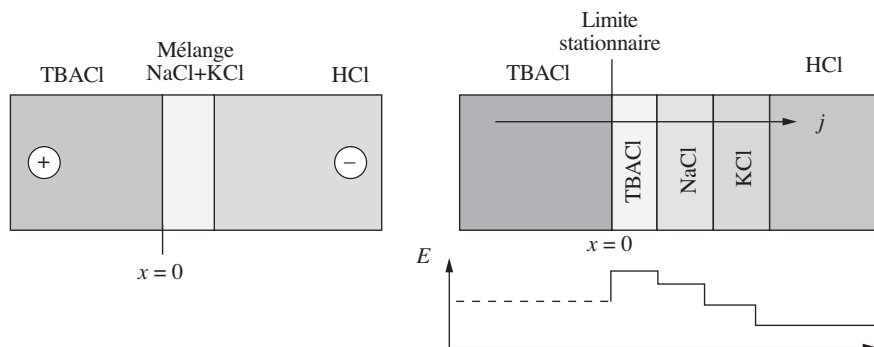


Fig. 6.19 Schéma de principe de l'isotachophorèse.

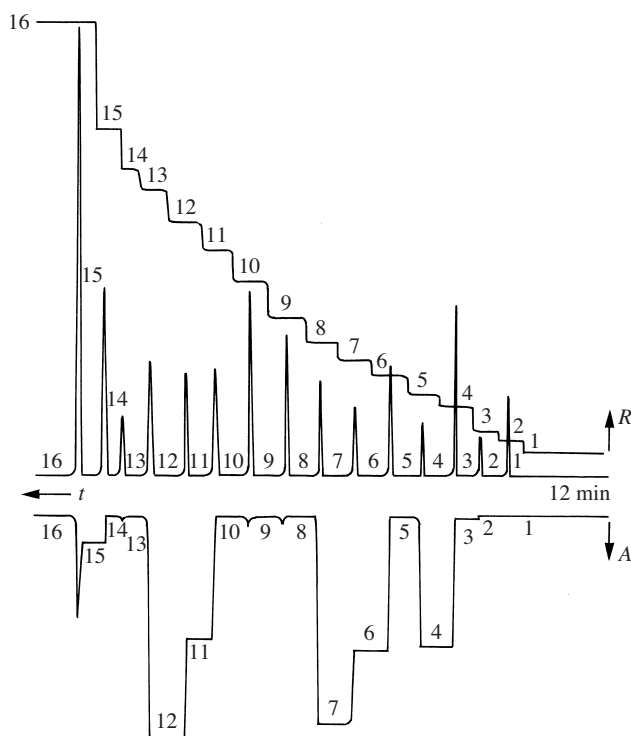


Fig. 6.20 Séparation isotachophorétique d'une série d'anions. Densité de courant: $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Détection conductimétrique et détection UV. 1 = Chlorure, 2 = Sulfate, 3 = oxalate, 4 = naphtalène trisulfate, 5 = malonate, 6 = pyrazole-3,5-dicarboxylate, 7 = naphtalène disulfonate, 8 = adipate, 9 = acétate, 10 = β -chloropropionate, 11 = benzoate, 12 = naphtalène monosulfonate, 13 = glutamate, 14 = énanthate, 15 = benzyldiaspartate, 16 = morpholinoéthane sulfonate (Adapté de *Electrophoresis, a Survey of Techniques and Applications*, Z. Deyl ed., Elsevier, Amsterdam, 1979.)

Nous pouvons traiter l'isotachophorèse en considérant la fonction de régulation du système. Pour la solution de tête, nous avons

$$\omega_1 = \frac{c_{\text{H}^+}^1}{\tilde{u}_{\text{H}^+}} + \frac{c_{\text{Cl}^-}^1}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \quad (6.81)$$

et ainsi pour chaque bande d'échantillon qui avance là où se trouvait la solution de tête, on a, par exemple pour le NaCl de la figure 6.19,

$$\omega_{\text{NaCl}} = \omega_1 = \frac{c_{\text{Na}^+}}{\tilde{u}_{\text{Na}^+}} + \frac{c_{\text{Cl}^-}}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} = c_{\text{NaCl}} \left(\frac{1}{\tilde{u}_{\text{Na}^+}} + \frac{1}{\tilde{u}_{\text{Cl}^-}} \right) \quad (6.82)$$

et ainsi de suite...

Ainsi, après la solution de tête, tous les sels formés par les divers cations avec un anion commun se placent à la «queue leu-leu» formant ainsi des segments séparés par des limites migrantes. Dans les segments correspondant aux divers sels, on peut calculer la concentration en sel, et ainsi la conductivité, et donc la valeur du champ électrique. Il est à noter que la conductivité de la solution de tête impose les concentrations et donc les champs dans chaque bande. La figure 6.20 illustre l'application analytique de ce principe pour une séparation d'anions.

La figure 6.21 présente une simulation numérique tenant compte de la diffusion. On voit que les bandes s'établissent très rapidement.

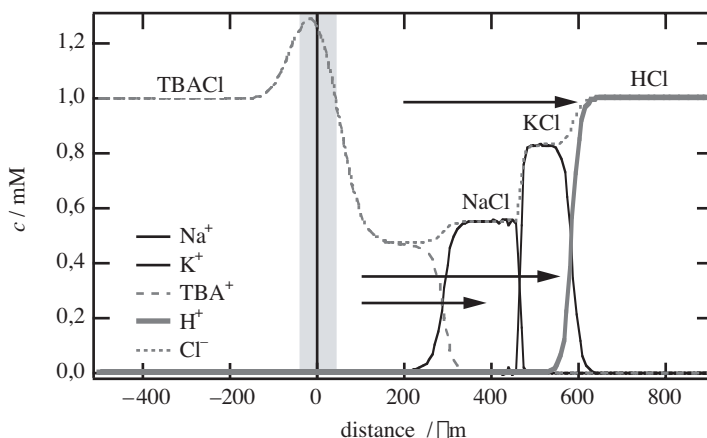


Fig. 6.21 Profils de concentration après le passage du courant pendant 700 ms. Au temps $t = 0$, un mélange 1 mM NaCl + 1 mM KCl est placé entre une solution de 1 mM HCl à droite et une solution de chlorure de tetrabutylammonium (1 mM TBACl) à gauche. La zone grisée représente la place initiale de l'échantillon. Pour des raisons numériques, la mobilité électrochimique du proton a été réduite par 3. $E = 10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$ (Michel Prudent, EPFL).

6.3.4 Electrophorèse de zone

Il est possible de séparer de petits échantillons en opérant une électrophorèse dans un électrolyte (souvent un tampon pH) supporté dans une matrice rigide comme du papier-filtre ou dans un tube capillaire. La matrice solide interdit la

convection et assure que les seuls transports de masse possibles soient la diffusion et la migration.

Echantillon dilué dans un électrolyte support

Pour comprendre l'électrophorèse de zone, considérons l'exemple suivant. Soit un échantillon salin (S^+S^-) dilué dans un électrolyte support (B^+B^-) (BGE: *Background electrolyte*) tel que la concentration du BGE soit en excès, par exemple $c_S = 0,01c_B$ comme illustrée par la figure 6.22 mais tel que la force ionique ($I = c_S + c_B$) soit constante.

En appliquant, un champ électrique de gauche à droite, les cations migrent dans le sens du courant et les anions dans la direction opposée. La fonction de régulation pour un tel système s'écrit

$$\omega(x) = \sum_i \frac{c_i(x,t)}{\tilde{u}_i} = \frac{c_{S^+}(x,0)}{\tilde{u}_{S^+}} + \frac{c_{S^-}(x,0)}{\tilde{u}_{S^-}} + \frac{c_{B^+}(x,0)}{\tilde{u}_{B^+}} + \frac{c_{B^-}(x,0)}{\tilde{u}_{B^-}} \quad (6.83)$$

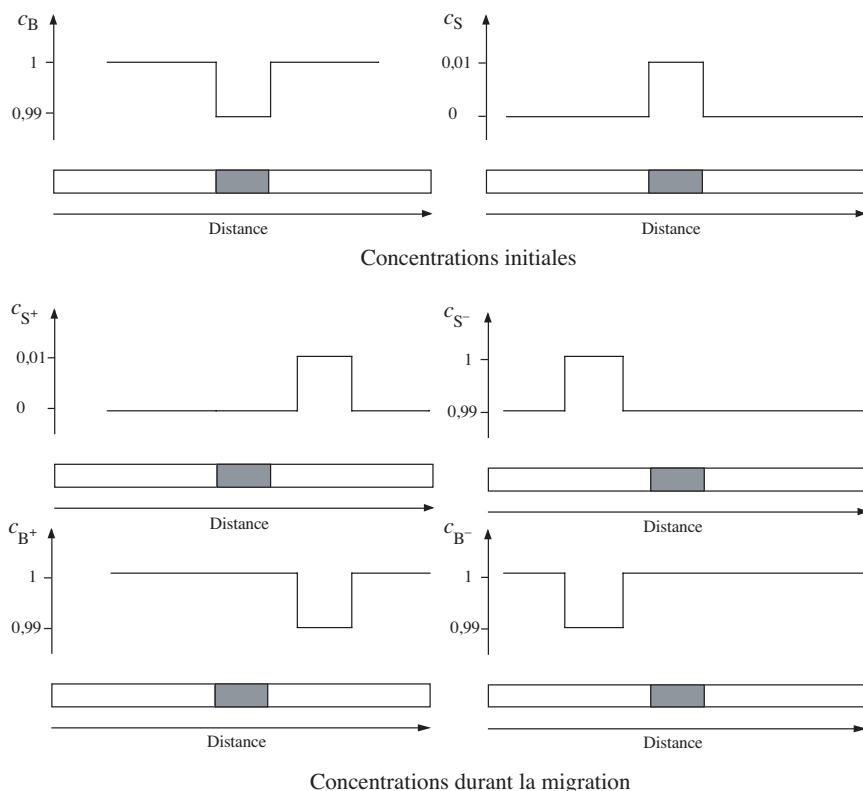


Fig. 6.22 Profils de concentration pour un échantillon S dilué dans un électrolyte support B. Valeurs initiales et lors de la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique de gauche à droite.

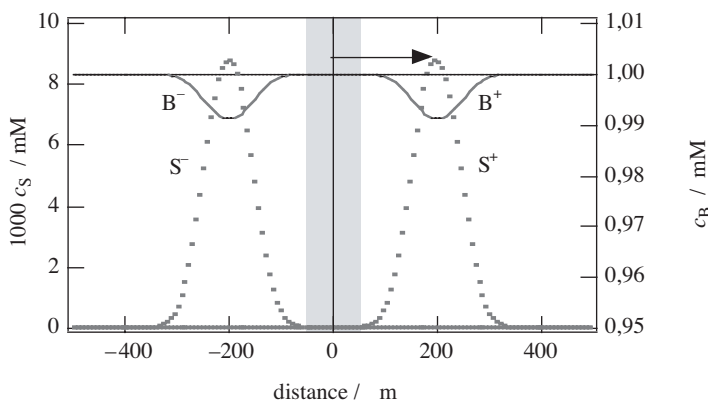


Fig. 6.23 Profils de concentration après 500 ms pour une électrophorèse. Echantillon $c_S = 10 \mu\text{M}$ + $c_B = 0,99 \text{ mM}$, électrolyte support $c_B = 1 \text{ mM}$. Tous les coefficients de diffusion sont égaux ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), largeur initiale de l'échantillon = $100 \mu\text{m}$, champ électrique = $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$. Le centre du pic se déplace à une vitesse de $400 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. La zone grisée représente la place initiale de l'échantillon (Michel Prudent, EPFL).

Dans le cas, où toutes les mobilités sont égales, la fonction de régulation est directement proportionnelle à la force ionique, et, dans l'exemple traité, la fonction de régulation est une constante indépendante de la distance et du temps.

Après le passage du courant, les profils de concentration en l'absence de diffusion correspondent à ceux illustrés sur la figure 6.22. Le profil de concentration de S se translate vers la droite à vitesse constante ($v_{S^+} = u_{S^+} E$) pour les cations S^+ et vers la gauche pour les anions S^- , tout en gardant sa forme en l'absence de diffusion. Pour maintenir la fonction de régulation constante, les profils de concentration des ions de l'électrolyte support représentent le complément nécessaire pour maintenir de manière générale l'électroneutralité constante, et dans cet exemple la force ionique constante.

La figure 6.23 présente les résultats d'une simulation numérique du cas illustré sur la figure 6.22, mais tenant compte de la diffusion. On voit que les profils carrés de concentration sont en fait des gaussiennes dont l'écart-type s'élargit avec le temps. Néanmoins, la complémentarité des deux profils de concentration reste toujours observée.

D'un point de vue analytique, on voit que si l'échantillon comprend un mélange d'ions dilué dans un électrolyte support, les ions vont migrer à des vitesses différentes permettant ainsi leur séparation, comme décrit au paragraphe 6.2.2.

L'électrophorèse de zone est la technique généralement employée en électrophorèse capillaire pour la séparation des ions ou molécules chargées voire même dans certains cas des protéines. Néanmoins, la méthode ne peut pas s'appliquer à la séparation de l'ADN ou à celle des protéines dénaturées par des surfactants chargées (*vide infra*).

Echantillon sans électrolyte support – *Front stacking*

Considérons maintenant un échantillon salin (S^+S^-) placé entre deux solutions d'électrolyte support (B^+B^-) tel que la concentration du BGE soit supérieure, par exemple $c_S = 0,1c_B$ comme illustrée par la figure 6.24.

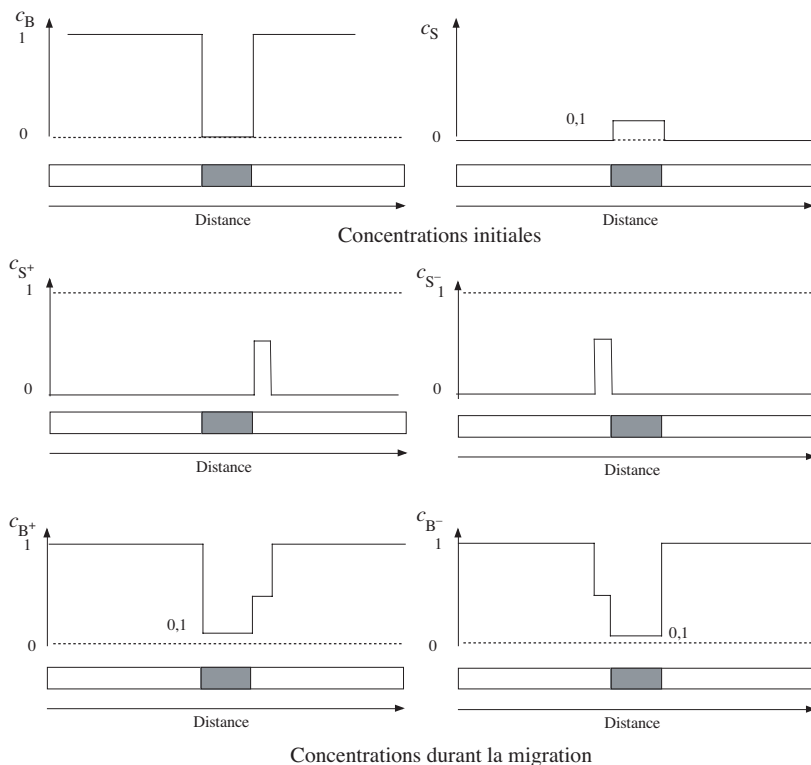


Fig. 6.24 Profils de concentration lors de la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique.

La fonction de régulation est toujours donnée par l'équation (6.83). Dans la zone où se trouve l'échantillon (zone grisée sur la figure 6.24), la fonction de régulation se réduit à

$$\omega(x) = \frac{c_{S^+}(x,0)}{\tilde{u}_{S^+}} + \frac{c_{S^-}(x,0)}{\tilde{u}_{S^-}} = c_S \left(\frac{1}{\tilde{u}_{S^+}} + \frac{1}{\tilde{u}_{S^-}} \right) \quad (6.84)$$

et dans les zones contenant l'électrolyte support, la fonction de régulation est

$$\omega(x) = \frac{c_{B^+}(x,0)}{\tilde{u}_{B^+}} + \frac{c_{B^-}(x,0)}{\tilde{u}_{B^-}} = c_B \left(\frac{1}{\tilde{u}_{B^+}} + \frac{1}{\tilde{u}_{B^-}} \right) \quad (6.85)$$

Si, en première approximation, on considère que toutes les mobilités sont égales, la fonction de régulation est directement proportionnelle aux concentrations initiales, soit à $1 - 0,1 - 1$. Si on applique un champ électrique de gauche à droite, les cations S^+ vont migrer vers la droite. Dès qu'ils rentrent dans la zone initialement occupée par B^+B^- , leur vitesse de migration baisse car leur nombre de transport est petit par rapport à celui de B^+ en excès. Ainsi, ils s'accumulent et la concentration en S^+B^- à droite de l'emplacement initial de l'échantillon est supérieure à celle de

S^+S^- . Idem pour la concentration en B^+S^- à gauche de l'emplacement initial de l'échantillon, comme illustré sur la figure 6.24.

Les schémas de la figure 6.24 montrent qu'en jouant sur les rapports de concentration, on peut réduire la taille de l'échantillon par un phénomène d'accumulation frontale (*front stacking*). Cette approche peut être utilisée en électrophorèse capillaire pour augmenter la concentration en échantillon pour obtenir un pic plus fin et plus important.

La figure 6.25 présente une simulation numérique tenant compte de la diffusion. On voit que le *stacking* a lieu très rapidement mais que la diffusion détruit lentement cet effet d'accumulation.

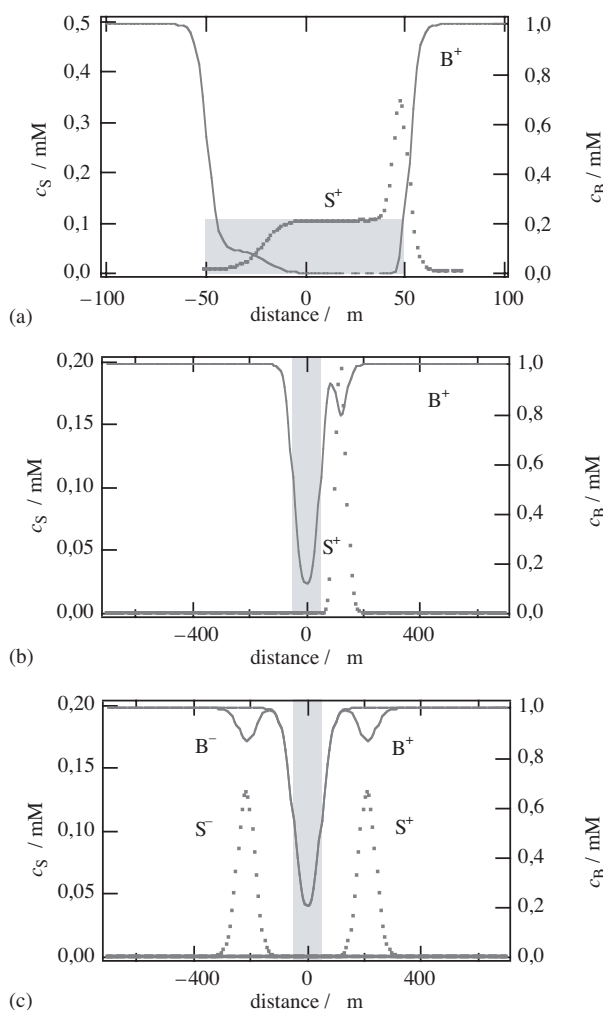


Fig. 6.25 *Front stacking* après 10, 240 et 500 ms. Profils de concentration pour une électrophorèse. Echantillon $c_S = 0,1$ mM, électrolyte support $c_B = 1$ mM. Tous les coefficients de diffusion sont égaux ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), largeur initiale de l'échantillon = 100 μm , champ électrique = 10 $\text{kV} \cdot \text{m}^{-1}$. La zone grisée indique la place initiale de l'échantillon (Michel Prudent, EPFL).

Echantillon sans électrolyte support – *Destacking*

Considérons toujours un échantillon salin (S^+S^-) placé entre deux solutions d'électrolyte support (B^+B^-) tel que la concentration du BGE soit inférieure, par exemple $c_S = 10c_B$ comme illustrée par la figure 6.26.

La fonction de régulation est toujours donnée par l'équation (6.83). Dans la zone où se trouve l'échantillon, la fonction de régulation est toujours donnée par l'équation (6.84) et dans les zones contenant l'électrolyte support par l'équation (6.85).

Si, en première approximation, on considère que les mobilités sont égales, on voit que la concentration en S^+B^- ne peut dépasser celle qu'avait l'électrolyte B^+B^- au même endroit, ce qui veut dire que toute la zone se remplit exclusivement en sel S^+B^- .

La figure 6.27 présente une simulation numérique de «*de-stacking*» tenant compte de la diffusion. On voit que l'électrolyte B^+ s'accumule à l'endroit initial de l'échantillon et que l'échantillon S^+ déplace totalement B^+ en migrant (effet chasse-neige).

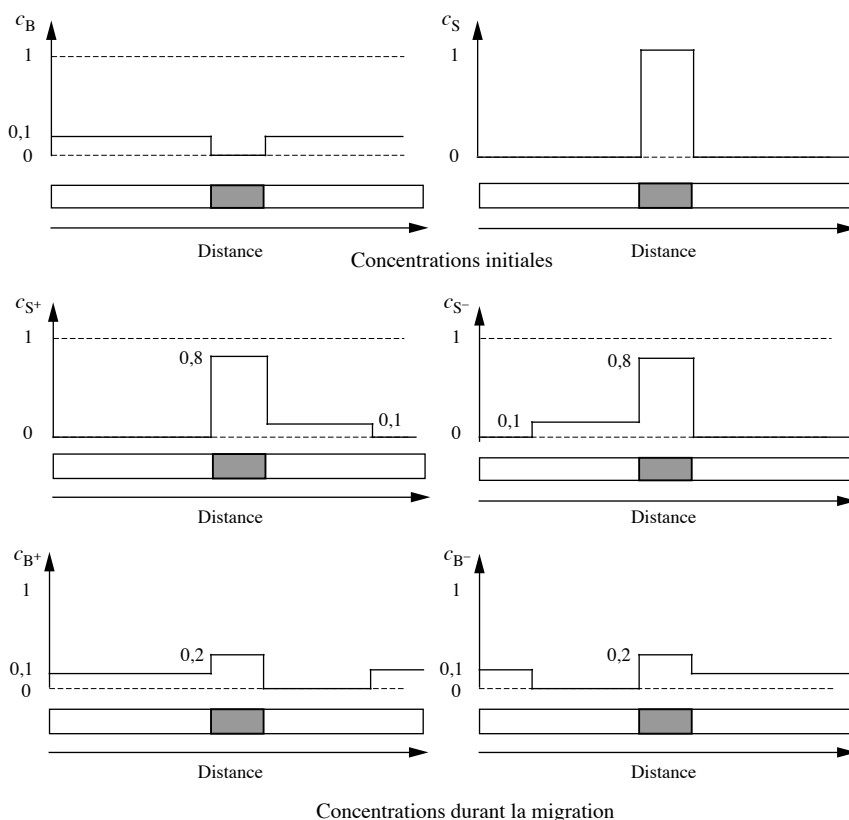


Fig. 6.26 Profils de concentration lors de la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique.

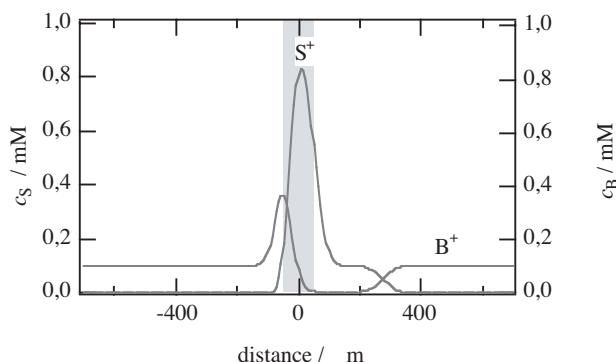


Fig. 6.27 Destacking après 500ms. Profils de concentration pour une électrophorèse. Echantillon $c_S = 1$ mM, électrolyte support $c_B = 0,1$ mM. Tous les coefficients de diffusion sont égaux ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), largeur initiale de l'échantillon = $100 \mu\text{m}$, champ électrique = $10 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$. La zone grisée indique la place initiale de l'échantillon (Michel Prudent, EPFL).

6.4 FOCALISATION ISOÉLECTRIQUE

Cette technique est employée pour la séparation d'ampholytes, tels que les peptides ou les protéines. La séparation s'effectue dans un gradient de pH à partir d'une position arbitraire. Les espèces négatives migrent vers l'anode tandis que les espèces positives migrent vers la cathode. Ces espèces s'immobilisent lorsqu'elles arrivent dans une zone de pH où elles deviennent globalement neutres. Le pH pour lequel un ampholyte ne migre plus dans un champ électrique s'appelle le *point isoélectrique* (pI) de l'ampholyte.

6.4.1 Charge d'un ampholyte en fonction du pH

Charge d'un acide aminé

Un acide aminé n'ayant pas de groupements acides ou basiques (voir tableau 6.1) comprend néanmoins un groupe acide et un groupe basique. Pour déterminer, la forme sous lequel se trouve un peptide en fonction du pH, il faut classiquement résoudre les systèmes d'équations suivant. Pour le groupe acide, les concentrations relatives de A^- et de AH sont données par

$$c_{A^-} + c_{AH} = 1 \quad (6.86)$$

$$K_{a1} = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H^+}}{c_{AH}} \quad (6.87)$$

ce qui donne

$$c_{A^-} = \frac{K_{a1} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \quad (6.88)$$

$$c_{AH} = \frac{1}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \quad (6.89)$$

Pour le groupe basique, les concentrations relatives de B et de BH^+ sont données par

$$c_B + c_{BH^+} = 1 \quad (6.90)$$

$$K_{a2} = \frac{c_B c_{H^+}}{c_{BH^+}} \quad (6.91)$$

ce qui donne

$$c_{BH^+} = \frac{1}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}} \quad (6.92)$$

$$c_B = \frac{K_{a2} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}}$$

L'acide aminé peut ainsi exister sous les formes cationique ($AH-BH^+$), neutre ($AH-B$), zwitterionique ($A^- - BH^+$) ou anionique ($A^- - B$). Ainsi, les concentrations des différentes formes sont obtenues par le produit des concentrations des groupes acides et basiques, en supposant qu'il n'y ait pas d'interactions directes entre ces groupes.

$$c_{AH-BH^+} = c_{AH} c_{BH^+} = \left(\frac{1}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \right) \left(\frac{1}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}} \right) \quad (6.93)$$

$$c_{AH-B} = c_{AH} c_B = \left(\frac{1}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \right) \left(\frac{K_{a2} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}} \right) \quad (6.94)$$

$$c_{A^- - BH^+} = c_{A^-} c_{BH^+} = \left(\frac{K_{a1} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \right) \left(\frac{1}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}} \right) \quad (6.95)$$

$$c_{A^- - B} = c_{A^-} c_B = \left(\frac{K_{a1} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a1} \cdot 10^{pH}} \right) \left(\frac{K_{a2} \cdot 10^{pH}}{1 + K_{a2} \cdot 10^{pH}} \right) \quad (6.96)$$

On peut ainsi tracer les zones de prédominance de ces espèces.

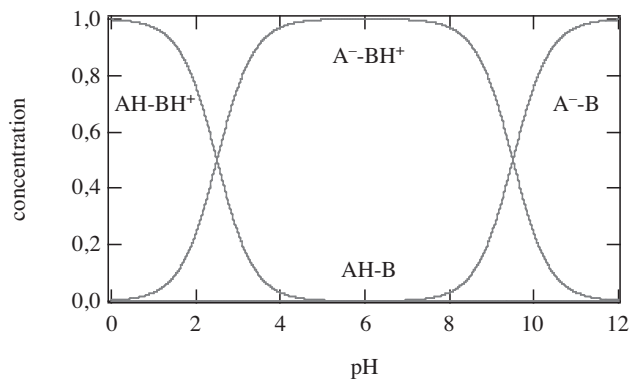


Fig. 6.28 Distribution d'un acide aminé ($pK_1 = 2,5$, $pK_2 = 9,5$).

Tableau 6.1 Propriétés acide-base des acides aminés.

Acide Aminé			M	pK COOH	pK NH ₃	pK latéral	pI	Hydro- pathy index	Occu- rence %
Non polaire									
Glycine	Gly	G	75	2,3	9,0		6,0	-0,4	7,5
Alanine	Ala	A	89	2,3	9,7		6,0	1,8	9,0
Proline	Pro	P	115	2,0	10,6		6,5	1,6	4,6
Valine	Val	V	117	2,3	9,6		6,0	4,2	6,9
Leucine	Leu	L	131	2,4	9,6		6,0	3,8	7,5
Isoleucine	Ile	I	131	2,4	9,6		6,0	4,5	4,6
Méthionine	Met	M	149	2,3	9,2		5,7	1,9	1,7
Aromatique									
Phenyl alanine	Phe	F	165	1,8	9,1		5,5	2,8	3,5
Tyrosine	Tyr	Y	181	2,2	9,1	10,1	5,7	-1,3	3,5
Tryptophane	Trp	W	204	2,4	9,4		5,9	-0,9	1,1
Polaire non chargé									
Serine	Ser	S	105	2,2	9,2		5,7	-0,8	4,6
Thréonine	Thr	T	119	2,6	10,4		5,9	-0,7	6,0
Cystéine	Cys	C	121	1,8	10,8	8,3	5,1	2,5	2,8
Asparagine	Asn	N	132	2,0	8,8		5,4	-3,5	4,4
Glutamine	Gln	Q	146	2,2	9,1		5,7	-3,5	3,9
Polaire chargé									
Lysine	Lys	K	146	2,2	9,0	10,0	9,7	-3,9	7,0
Histidine	Hys	H	155	1,8	9,2	6,0	7,6	-3,2	2,1
Arginine	Arg	R	174	2,2	9,0	12,5	10,8	-4,5	4,7
Acide Aspartique	Asp	D	133	2,1	9,8	3,9	2,8	-3,5	5,5
Acide Glutamique	Glu	E	147	2,2	9,7	4,2	3,2	-3,5	6,2

La charge de l'acide aminé est alors

$$z(\text{pH}) = F(c_{\text{AH}} c_{\text{BH}^+} - c_{\text{A}^-} c_{\text{B}}) \quad (6.97)$$

comme illustré sur la figure 6.29.

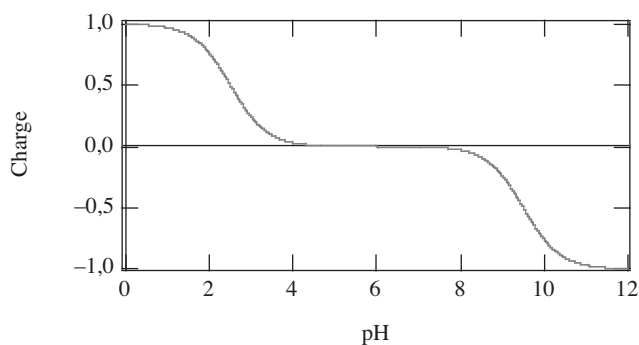


Fig. 6.29 Charge d'un acide aminé ($\text{pK}_1 = 2,5$, $\text{pK}_2 = 9,5$).

Charge d'une protéine

Dans le cas des peptides et des protéines, il faut considérer outre le C-terminus et le N-terminus le nombre d'acides aminés dont les chaînes latérales contiennent des groupes acides ou basiques. Les concentrations en groupes chargés négativement et positivement sont alors respectivement données par

$$c_{\text{C-ter}}^- = \frac{K_{\text{c-ter}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{c-ter}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.98)$$

$$c_{\text{Asp}}^- = \frac{K_{\text{asp}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{asp}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.99)$$

$$c_{\text{Glu}}^- = \frac{K_{\text{glu}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{glu}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.100)$$

$$c_{\text{Tyr}}^- = \frac{K_{\text{tyr}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{tyr}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.101)$$

$$c_{\text{Cys}}^- = \frac{K_{\text{cys}} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{\text{cys}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.102)$$

$$c_{\text{N-ter}}^+ = \frac{1}{1 + K_{\text{n-ter}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.103)$$

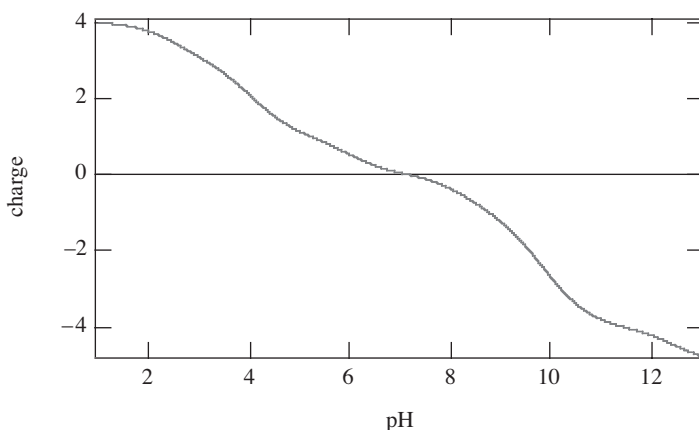


Fig. 6.30 Charge d'un peptide $n_{\text{asp}} = n_{\text{glu}} = n_{\text{his}} = n_{\text{cys}} = n_{\text{tyr}} = n_{\text{lys}} = n_{\text{arg}} = 1$.

$$c_{\text{His}}^+ = \frac{1}{1 + K_{\text{his}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.104)$$

$$c_{\text{Lys}}^+ = \frac{1}{1 + K_{\text{lys}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.105)$$

$$c_{\text{Arg}}^+ = \frac{1}{1 + K_{\text{arg}} \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (6.106)$$

La charge du peptide est ainsi

$$\begin{aligned} z(\text{pH}) / F = & -c_{\text{C-ter}}^- - n_{\text{asp}} c_{\text{Asp}}^- - n_{\text{glu}} c_{\text{Glu}}^- + n_{\text{his}} c_{\text{His}}^+ - n_{\text{cys}} c_{\text{Cys}}^- \\ & - n_{\text{tyr}} c_{\text{Tyr}}^- + n_{\text{lys}} c_{\text{Lys}}^+ + n_{\text{arg}} c_{\text{Arg}}^+ + c_{\text{N-ter}}^+ \end{aligned} \quad (6.107)$$

Le point isoélectrique est le pH pour lequel la charge du peptide est nulle. Dans l'exemple de la figure 6.30, le pI est égal à 7,13. En général, le point isoélectrique correspond à demi-somme des pK_{a} centraux, ici l'histidine et la cystéine ($\text{pI} = (6,0 + 8,3)/2 = 7,15$). La pente au point isoélectrique est un paramètre important pour la focalisation (*vide infra*).

6.4.2 Gradient de pH

Le gradient de pH est en général créé en distribuant des ampholytes de pI différents voire des polyampholytes (polymères contenant par exemple à la fois des groupes amino et carboxylates comme illustré sur la figure 6.31). Il résulte de l'effet tampon de ces différentes molécules un gradient de pH dont la résolution atteint

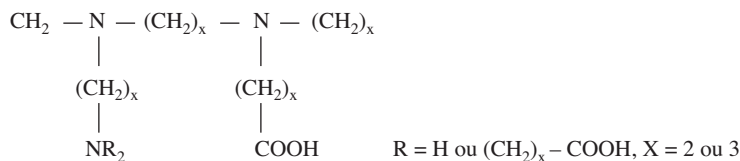


Fig. 6.31 Représentation schématique d'un ampholyte porteur.

0,001 unité de pH, ce qui permet de séparer des protéines ayant des différences de pI de l'ordre de 0,02 unité de pH. Il est important de remarquer que la focalisation isoélectrique est une méthode stationnaire qui ne dépend pas du mode d'application de l'échantillon ni de la quantité totale de protéines pour autant que le pouvoir tampon du gradient de pH ne soit pas perturbé.

Le gradient de pH peut être immobilisé dans une structure de gel par polymérisation de dérivés acides ou basiques de l'acrylamide préalablement distribués de façon à former un gradient de pH. Après la polymérisation, le gradient est ainsi immobilisé. (**IPG** = *Immobilised pH gradient*). Il est important de bien voir qu'un gel pour focalisation isoélectrique a des tailles de pores assez larges de façon à ne pas avoir de séparation des protéines en fonction de leur taille. Le rôle du gel est avant tout d'assurer l'absence de convection et de maintenir une solution tamponnée.

6.4.3 Focalisation sous champ

Le concept même de focalisation peut s'expliquer à partir des équations de transport. Soit J_i le flux de l'espèce i dont la charge varie avec le pH et donc avec la position le long du gradient de pH,

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \tilde{\mu}_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad} \mu_i - c_i \tilde{u}_i z_i(x) F \mathbf{grad} \phi \quad (6.108)$$

En régime stationnaire, nous pouvons écrire la loi de conservation de masse

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div} J_i = 0 \quad (6.109)$$

En ne considérant que le transport unidirectionnel, cette expression devient

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[-\frac{c_i(x) \tilde{u}_i RT}{c_i(x)} \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - c_i(x) \tilde{u}_i z_i(x) F \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = 0 \quad (6.110)$$

Si on fait l'hypothèse que le champ électrique imposé n'est pas perturbé par la présence d'une protéine ou d'un ampholyte migrant (excès d'électrolyte support) et qu'il est donc constant à travers le gel, les seuls termes de l'équation (6.110) dépendant de la distance x sont donc la concentration et la charge de la protéine. Le terme

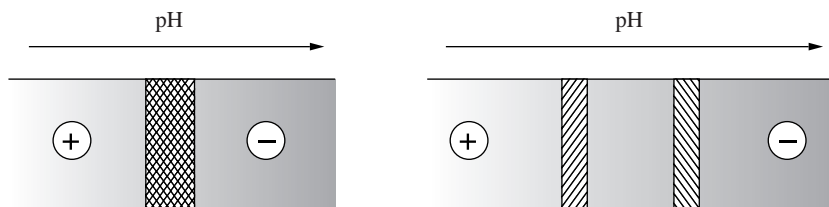


Fig. 6.32 Schéma de principe de la focalisation isoélectrique. Les ampholytes (zones hachurées) migrent lorsqu'un champ électrique est appliqué parallèlement au gradient de pH.

entre crochet de l'équation (6.110) est donc constant et égal à zéro car au point iso-électrique, la concentration est maximum et la charge nulle. Ainsi, il apparaît que

$$RT \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} = c_i(x) z_i(x) FE \quad (6.111)$$

Le maximum de la concentration correspond au centre de la bande, car dès qu'une espèce sort de la bande par diffusion, sa charge devient non-nulle et le champ électrique la contraint à « rentrer dans le rang ». Cet effet est appelé focalisation iso-électrique.

Focalisation d'un acide aminé sur un gradient de pH

Dans le cas d'un acide aminé, on peut récrire l'équation différentielle (6.111) pour avoir

$$\begin{aligned} \frac{dc}{c} &= z(\text{pH}) \frac{FE}{RT} d\text{pH} = [c_{\text{BH}^+} - c_{\text{A}^-}] \frac{FE}{RT} d\text{pH} \\ &= \left[\left(\frac{1}{1 + K_{a2} \cdot 10^{\text{pH}}} \right) - \left(\frac{K_{a1} \cdot 10^{\text{pH}}}{1 + K_{a1} \cdot 10^{\text{pH}}} \right) \right] \frac{FE}{RT} d\text{pH} \end{aligned} \quad (6.112)$$

Cette équation s'intègre pour donner

$$[\ln c]_{c_{\text{max}}}^c = \frac{FE}{RT} \left[\text{pH} - \log(1 + K_{a1} \cdot 10^{\text{pH}}) - \log(1 + K_{a2} \cdot 10^{\text{pH}}) \right]_{\text{pI}}^{\text{pH}} \quad (6.113)$$

en considérant que la concentration est maximale au pI. Ainsi, on a

$$c = c_{\text{max}} \exp \left[\frac{FE}{RT} \left[\text{pH} - \log \left(\frac{(1 + K_{a1} \cdot 10^{\text{pH}})(1 + K_{a2} \cdot 10^{\text{pH}})}{\left(\frac{1}{\sqrt{K_{a1}}} + \frac{1}{\sqrt{K_{a2}}} \right)^2} \right) \right] \right] \quad (6.114)$$

Le profil de concentration ainsi obtenu est illustré sur la figure 6.33.

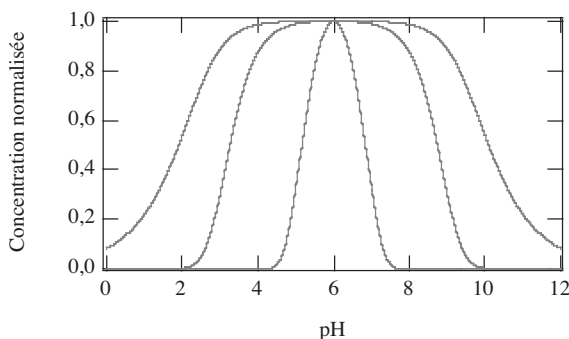


Fig. 6.33 Focalisation d'un acide aminé ($pK_1 = 2,5$, $pK_2 = 9,5$) sur un gradient de pH pour des valeurs de $FE/RT = 1, 10, 1000$.

Focalisation d'un peptide sur un gradient de pH

Dans le cas d'un peptide, comme précédemment, on doit intégrer l'équation différentielle (6.111) ce qui donne

$$\begin{aligned} \frac{dc}{c} &= z(\text{pH}) \frac{FE}{RT} d\text{pH} \\ &= \left[\begin{array}{l} -c_{\text{C-ter}}^- - n_{\text{asp}} c_{\text{Asp}}^- - n_{\text{glu}} c_{\text{Glu}}^- + n_{\text{his}} c_{\text{His}}^+ - n_{\text{cys}} c_{\text{Cys}}^- \\ -n_{\text{tyr}} c_{\text{Tyr}}^- + n_{\text{lys}} c_{\text{Lys}}^+ + n_{\text{arg}} c_{\text{Arg}}^+ + c_{\text{N-ter}}^+ \end{array} \right] \frac{FE}{RT} d\text{pH} \end{aligned} \quad (6.115)$$

L'intégrale des c_i^- données par les équations (6.98)-(6.102) est

$$Ic_i^- = \frac{\ln(1 + K_i \cdot 10^{\text{pH}})}{\ln 10} \quad (6.116)$$

et celle des c_i^+ données par les équations (6.103)-(6.106)

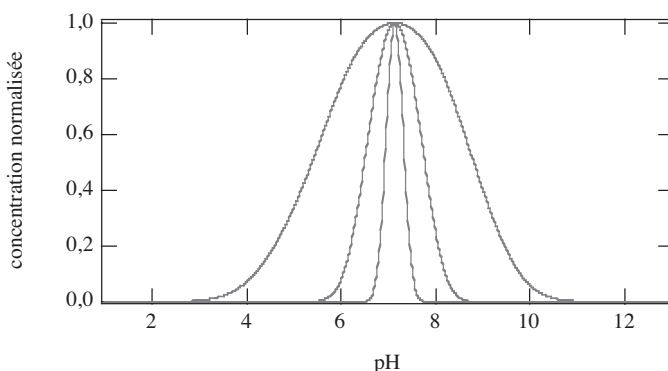


Fig. 6.34 Focalisation d'un peptide $n_{\text{asp}} = n_{\text{glu}} = n_{\text{his}} = n_{\text{cys}} = n_{\text{tyr}} = n_{\text{lys}} = n_{\text{arg}} = 1$ sur un gradient de pH pour des valeurs de $FE/RT = 1, 10, 100$.

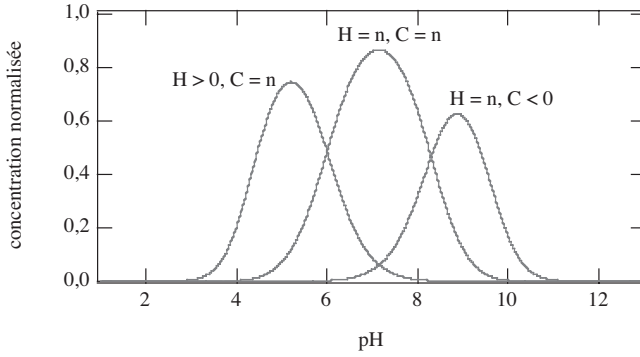


Fig. 6.35 Distribution des concentrations initiales des différentes formes d'un peptide sur un gel à gradient de pH. $n_{\text{asp}} = n_{\text{glu}} = n_{\text{his}} = n_{\text{cys}} = n_{\text{tyr}} = n_{\text{lys}} = n_{\text{arg}} = 1$. C-ter,asp,glu sont négativement chargés, N-ter, lys,arg sont positivement chargés aux pH proches du pI, his est soit neutre ($H = n$) soit positivement chargé ($H > 0$), cys est soit neutre ($C = n$) soit négativement chargé ($C < 0$).

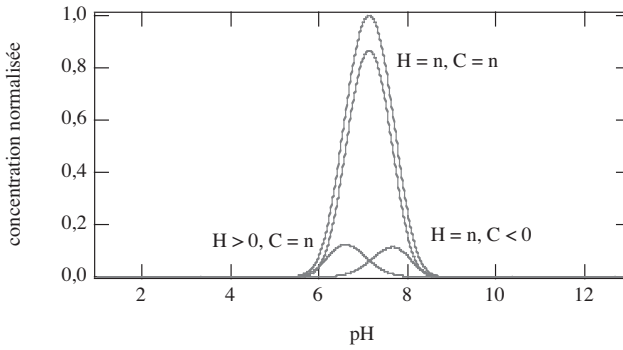


Fig. 6.36 Concentration d'un peptide et de ses différentes formes $n_{\text{asp}} = n_{\text{glu}} = n_{\text{his}} = n_{\text{cys}} = n_{\text{tyr}} = n_{\text{lys}} = n_{\text{arg}} = 1$ focalisée sur un gradient de pH pour des valeurs de $FE/RT = 10$. his est soit neutre ($H = n$) soit positivement chargé ($H > 0$), cys est soit neutre ($C = n$) soit négativement chargé ($C < 0$).

$$Ic_i^+ = \text{pH} - \frac{\ln(1 + K_i \cdot 10^{\text{pH}})}{\ln 10} \quad (6.117)$$

ce qui donne

$$[\ln c]_{c_{\text{max}}}^c = \frac{FE}{RT} \left[\begin{array}{l} -Ic_{\text{C-ter}}^- - n_{\text{asp}} Ic_{\text{Asp}}^- - n_{\text{glu}} Ic_{\text{Glu}}^- + n_{\text{his}} Ic_{\text{His}}^+ - n_{\text{cys}} Ic_{\text{Cys}}^- \\ -n_{\text{tyr}} Ic_{\text{Tyr}}^- + n_{\text{lys}} Ic_{\text{Lys}}^+ + n_{\text{arg}} Ic_{\text{Arg}}^+ + Ic_{\text{N-ter}}^+ \end{array} \right]_{\text{pI}}^{\text{pH}} \quad (6.118)$$

comme illustré sur la figure 6.34.

La figure 6.34 indique la concentration en peptide en fonction du pH. Pour connaître la proportion des différentes espèces, il faut considérer les différents équilibres acide-base. Les figures 6.35 et 6.36, respectivement avant et après la

focalisation, illustrent que le pI est surtout influencé dans cet exemple par la charge de l'histidine et de la cystéine.

Résolution de la focalisation isoélectrique

Pour calculer, la largeur d'une bande isoélectrique telles que celles illustrées sur la figure 6.34, il nous faut résoudre l'équation différentielle (6.111) tout en tenant compte que la charge varie en fonction du pH et donc de la distance. En linéarisant, la variation de la charge en fonction du pH autour de la valeur correspondant au pI,

$$z_i(x) = -p_i x \quad (6.119)$$

car la charge devient plus négative quand x augmente, on peut écrire l'équation (6.111) sous la forme

$$RT \frac{\partial c_i}{\partial x} = -c_i p_i FE x \quad (6.120)$$

L'intégration de l'équation (6.120) nous donne alors

$$c_i = c_i^{\max} e^{-\frac{p_i FE x^2}{2RT}} \quad (6.121)$$

La distribution stationnaire en focalisation isoélectrique est donc une Gaussienne (voir fig. 6.34 et 6.36) dont la variance dépend non seulement du champ électrique appliqué et de la température, mais aussi du facteur p_i .

$$\sigma^2 = \frac{RT}{p_i FE} \quad (6.122)$$

Le paramètre p_i peut être défini comme étant égal à

$$p_i = - \left(\frac{dz_i}{dpH} \right) \left(\frac{dpH}{dx} \right) \quad (6.123)$$

La résolution de deux gaussiennes étant défini par

$$R_\sigma = \frac{\Delta pI}{\bar{\sigma}} = \frac{2\Delta pI}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (6.124)$$

on voit que l'on peut ainsi optimiser la résolution en choisissant un gel à gradient approprié.

6.4.4 Séparation isoélectrique «Off-gel»

Une méthode récemment développée par la purification en ligne des protéines consiste à faire couler une solution de protéines sous un gel à gradient de pH. Ainsi, en appliquant une différence de potentiel parallèlement au gradient de pH, certaines

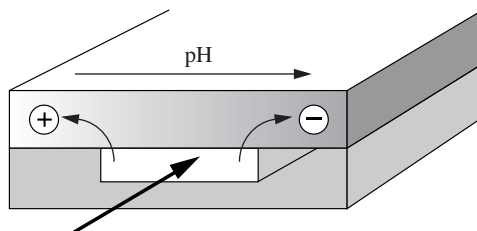


Fig. 6.37 Schéma de principe de la séparation isoélectrique «off-gel». Les cations migrent vers la cathode placée à droite à l'extrémité alcaline du gel, et les anions migrent à gauche vers l'anode placée à l'extrémité acide du gel. Les neutres passent tout droit sous le gel.

lignes de champ passent dans le canal situé sous le gel et entraînent ainsi les protéines suivant leur charge.

A la jonction solution | gel, la pénétration des protéines dans le gel dépendra du pH local.

Seules les protéines dont le pI est supérieure au pH au dessus du canal pourront poursuivre vers la cathode, et inversement, seules les protéines dont le pI est inférieur à ce pH pourront poursuivre vers l'anode.

Ainsi, à la sortie du canal la solution contient essentiellement les protéines dont le pI correspond à la gamme de pH recouvrant le canal.

6.4.5 Titrage d'une protéine sur un gel à gradient de pH

Considérons un gel à gradient de pH, et appliquons dans le sens de sa longueur une solution contenant une seule protéine. Appliquons perpendiculairement au gradient de pH un champ électrique. Les protéines situées dans une zone de pH supérieur à leur pI se retrouvent négativement chargées et migrent vers l'anode, tandis que celles situées dans une zone de pH inférieur à leur pI se retrouvent positivement chargées et migrent vers la cathode. Seules les protéines situées dans une zone de pH correspondant à leur pI ne migreront pas.

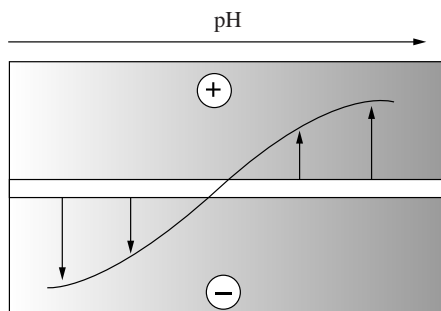


Fig. 6.38 Schéma de principe d'un titrage pH d'une protéine déposée en une fine bande sur toute la longueur d'un gel à gradient de pH. Les protéines migrent lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement au gradient de pH.

La distance parcourue par les protéines chargées dépend de leur charge à un pH donné. En effet, la mobilité électrophorétique est proportionnelle à la charge.

6.5 SÉPARATION ÉLECTROPHORÉTIQUES DES BIOPOLYMÈRES

6.5.1 Séparation sur gel

L'électrophorèse en solution n'est pas très utile pour séparer des biopolymères qui peuvent se mettre en «pelote», comme des brins d'ADN. Pour améliorer la séparation des polymères, on peut utiliser des gels soit formés de longues chaînes de polymères enchevêtrés soit de polymère poreux réticulé. La présence du gel augmente la viscosité et le mouvement des biopolymères est ralenti.

Si les pores sont de taille identique à celles des «pelotes», ces dernières doivent se déformer pour passer à travers les pores. Dans ce cas, la théorie d'Ogston montre que le logarithme de la vitesse de diffusion ou de migration est directement proportionnel au rayon hydrodynamique de la «pelote».

Si les pores sont plus fins, la «pelote» doit se «débobiner» et le biopolymère avance comme un «serpent». La théorie qui analyse ce type de mouvement s'appelle la théorie de la reptation.

Electrophorèse PAGE des protéines dénaturées

L'électrophorèse dans les gels de polyacrylamide (**PAGE** = *PolyAcrylamide Gel Electrophoresis*) est une technique classique de séparation de protéines dénaturées.

Cette méthode de séparation basée sur l'électrophorèse de zone a permis le développement spectaculaire de la biologie moléculaire au cours de la deuxième moitié du 20^e siècle. Le polyacrylamide est un réseau à trois dimensions obtenu par polymérisation de l'acrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$) en utilisant pour la réticulation du méthylènebisacrylamide ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$) en présence d'un catalyseur tétraméthylènediamine (TEMED).

L'électrophorèse sur gel permet ainsi de séparer des protéines selon leur taille en jouant sur la porosité du gel. Les protéines sont d'abord dénaturées par des détergents tels que le **SDS** (Sodium Dodécylsulfate) (1.4 g de SDS par g de protéines) et par des agents réducteurs tel le 2-mercaptoethanol pour casser les ponts disulfure ($-\text{S}-\text{S}-$). Les protéines ainsi dénaturées peuvent être assimilées à des chaînes de polyélectrolytes déployées «enrobées» de molécules tensioactives ionisées. Les tensioactifs forment ainsi une micelle cylindrique autour de la chaîne polypeptidique. Une des conséquences de cette dénaturation est de fixer le rapport masse sur charge qui implique que les protéines dénaturées ont à peu près toutes la même mobilité électrophorétique.

La présence du gel permet en fait de séparer les protéines principalement par leur taille. La distance parcourue sur le gel est alors directement proportionnelle au

logarithme de leur poids moléculaire. Le mécanisme de la séparation peut être expliqué par des modèles tels que celui de la reptation présenté au paragraphe 6.5.2.

Un des défauts majeurs de cette technique est la lenteur des opérations de fabrication du gel, d'électrophorèse et de coloration des protéines, soit avec des colorants (Coomassie Blue) soit avec des sels d'argent.

Pour des molécules dont la masse excède 1 MDa les pores de PAGE sont trop fins pour permettre une migration. Dans ces cas, on utilise des gels d'agarose qui ont une porosité plus large. L'électrophorèse dans un gel d'agarose – un polysaccharide négativement chargé – est aussi influencée par l'électro-osmose qui entraîne un flux de solvant vers la cathode. Ce flux est assez important, car la majorité des protéines, même négativement chargées, arrive à la cathode et seules les immunoglobulines se dirigent vers l'anode.

Séparation des acides nucléiques et séquençage de l'ADN

L'électrophorèse sur gel est aussi une des méthodes de séparation des acides nucléiques.

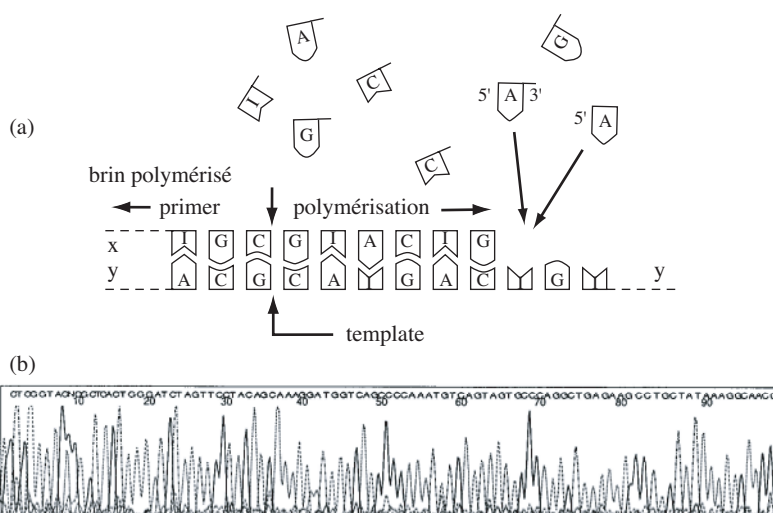


Fig. 6.39 Représentation schématique du séquençage à quatre couleurs par la méthode de Sanger. A partir de plusieurs copies d'un brin d'ADN à séquencer et portant un marqueur au début de la séquence à déterminer, un oligonucléotide d'amorçage complémentaire au marqueur est hybridé, c'est-à-dire complexé, à ce dernier en présence d'enzyme ADN polymérase et de nucléotides. Cette hybridation amorce la reconstitution par la polymérase d'un brin complémentaire au brin à séquencer. Parmi les nucléotides, certains sont modifiés avec des chromophores fluorescents sur la base d'une couleur par type de nucléotide (C,G,T,A) mais surtout avec le groupe OH servant à la polymérisation supprimé. Ainsi, on obtient toute une série d'oligonucléotides de longueur différentes et terminés par un chromophore fluorescent. Ces brins sont alors séparés par électrophorèse comme illustré sur la courbe B. La séquence est alors lue par identification des brins par ordre croissant de longueur. (Adapté de J.-L. Viovy, *Rev. Mode. Phys.*, 72 (2000) 813-872.)

L'électrophorèse sur gel en capillaire a été récemment utilisée à grande échelle pour le séquençage du génome humain. Les fragments d'ADN marqués par des molécules fluorescentes sont générés par des réactions enzymatiques, et analysés en parallèle pour permettre une lecture rapide des séquences.

Comme pour les protéines dénaturées, la séparation de l'ADN par électrophorèse en solution en l'absence de gel n'est pas possible car le rapport masse sur charge est constant. Ainsi, la mobilité électrophorétique d'une chaîne d'ADN est pratiquement indépendante de la composition en bases élémentaires. Elle est environ égale à $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des longueurs variant de 2 à 160 kpb, mais le coefficient de diffusion varie avec $N^{-0.57}$ où N est le nombre de paires de base (Slater *et al.*, Electrophoresis, 22(2001)2424). Ceci signifie que l'ADN n'obéit pas à la loi d'Einstein (4.12) qui implique que le coefficient de diffusion est proportionnel à la mobilité électrochimique. En effet, la loi d'Einstein voudrait que D soit inversement proportionnel à N ce qui n'est pas le cas

$$D = kT\tilde{u} = \frac{kTu}{zF} \propto N^{-1} \quad (6.125)$$

Cela signifie qu'une partie de la charge portée par l'ADN est compensée lorsque celle-ci est en «pelote» et ne contribue pas à l'électrophorèse en solution.

Néanmoins, l'utilisation de gel d'agarose, d'hydroxyethylcellulose ou de polymères enchevêtrés qui jouent le rôle de gels transitoires permet une séparation électrophorétique. Dans le cas de gel planaires, le champ électrique constant est remplacé parfois par des champs orthogonaux pulsés appliqués de façon alternative.

6.5.2 Théorie de la reptation

Mouvement d'une chaîne idéale

Une des façons de traiter du mouvement d'un polymère en solution est de considérer que la position de la chaîne correspond à une marche aléatoire comme celles décrites au chapitre 4. Pour simplifier, prenons une chaîne dans un plan.

Le vecteur \mathbf{h} qui relie le début et la fin de la chaîne est la somme de N vecteurs de sauts \mathbf{a} , soit

$$\mathbf{h} = \sum_i \mathbf{a}_i \quad (6.126)$$

De par le caractère aléatoire des sauts, les vecteurs de saut ont des orientations indépendantes ce qui a pour conséquence que dans la définition de la moyenne de la norme au carré les termes croisés s'annulent

$$\langle \mathbf{h}^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{a}_i^2 \rangle = N a^2 \quad (6.127)$$

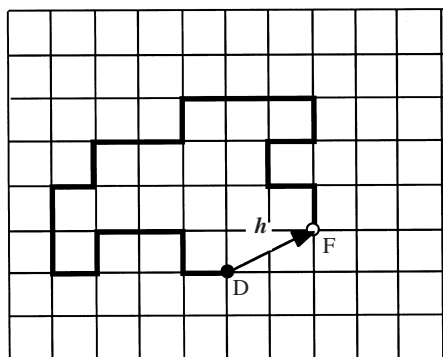


Fig. 6.40 Chaîne dans un plan ou marche aléatoire dans un plan.

Cette relation est valable pour des chaînes longues que l'on appellera chaînes idéales. On définit ainsi la longueur moyenne entre extrémités d'une chaîne idéale par

$$R_N = a\sqrt{N} \quad (6.128)$$

Reptation

En électrophorèse sur gel, le biopolymère n'avance pas de façon aléatoire. En fait, on peut considérer que le biopolymère se déplace à la manière d'un «serpent dans l'herbe haute». La théorie de la reptation des biopolymères dans un gel fait comme première hypothèse que la séquence des pores par où voyage la molécule forme un tube dont le diamètre peut être en première approximation considéré comme uniforme.

Ainsi, on va découpler le glissement de la chaîne polymère dans son tube et la marche aléatoire du tube.

Si le polymère est flexible à l'échelle de la taille des pores, on appelle «blob» un élément de longueur a caractéristique de la porosité telle que la longueur linéaire de la chaîne soit

$$L = N a \quad (6.129)$$

Le temps requis pour que la chaîne sorte complètement de son tube peut être calculé en définissant une mobilité électrochimique de glissement de la chaîne dans le tube \tilde{u}_g . Cette mobilité peut être définie en considérant une force f de traction et la vitesse linéaire de glissement de la chaîne dans le tube v_g telle que l'on ait

$$v_g = \tilde{u}_g f \quad (6.130)$$

Par définition, la mobilité électrochimique de glissement doit être proportionnelle à la longueur de la chaîne et donc inversement proportionnelle au nombre de blobs

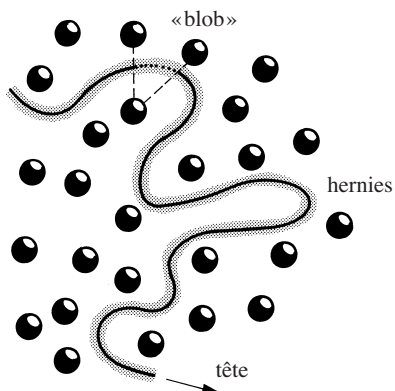


Fig. 6.41 Reptation d'un biopolymère dans une matrice poreuse.

$$\tilde{u}_g = 1 / N\zeta_g \quad (6.131)$$

où ζ_g est le coefficient de glissement pour un blob.

Par analogie avec la loi de Stokes-Einstein (§4.1.2), on peut aussi définir un coefficient de diffusion D_g de glissement par

$$D_g = kT\tilde{u}_g = \frac{kT}{N\zeta_g} \quad (6.132)$$

Ainsi, on peut calculer le temps de sortie τ_g de la chaîne de son tube par glissement en posant

$$\tau_g = \frac{L^2}{2D_g} = \tau_1 N^3 \quad (6.133)$$

où L est la longueur linéaire de la chaîne. Cette équation est une loi d'échelle qui indique que le temps de glissement d'un polymère dans son tube est proportionnel au cube du nombre d'éléments dans la chaîne. τ_1 correspond au temps de glissement à travers un maillon de la chaîne.

Si durant le temps τ_g toute la longueur L a glissé dans son tube, le déplacement dans l'espace correspond à la longueur entre ses extrémités R_N . Ainsi, le coefficient de diffusion par reptation est donné par

$$D_{\text{rep}} = \frac{R_N^2}{\tau_g} = \frac{D_1}{N^2} = \frac{kT}{\zeta_{\text{rep}}} \quad (6.134)$$

D_1 représente le coefficient de diffusion d'un élément de la chaîne. L'équation (6.134) montre que le coefficient de diffusion par reptation d'un polymère est inversement proportionnel au carré de sa longueur. La constante de friction ζ_{rep} d'une chaîne non-structurée dans un gel est proportionnelle au carré de la masse. Un

mouvement aléatoire de diffusion dans une matrice poreuse sera ainsi plus rapide pour des petites molécules que pour des molécules longues.

Reptation dans un champ électrique

Dans le cas d'un polyélectrolyte dans un champ électrique E , chaque segment de la chaîne sera soumis à une force de migration électrique. La force totale exercée sur la chaîne dans la direction du champ est

$$f = \sum_i q_i E \cdot \hat{t}_i = \frac{q}{a} \sum_i E \cdot a_i = \frac{qE}{a} \sum_i \hat{i} \cdot a_i = \frac{qE}{a} h_x \quad (6.135)$$

où q est la charge d'un segment, \hat{t}_i le vecteur unitaire tangent à chaque élément de chaîne, \hat{i} le vecteur unitaire dans la direction du champ électrique et h_x la composante parallèle au champ électrique du vecteur reliant le début à la fin de la chaîne. La mobilité électrochimique de glissement définie par l'équation (6.130) est alors donnée par

$$v_g = \frac{qE\tilde{u}_g}{a} h_x = \frac{qE}{Na\zeta_g} h_x = \frac{qE}{L\zeta_g} h_x \quad (6.136)$$

Pour connaître la vitesse de déplacement du centre de masse du polymère dans la direction du champ, nous pouvons écrire

$$M\mathbf{R}_{\text{cm}} = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \quad (6.137)$$

où M est la masse totale, \mathbf{R}_{cm} le déplacement du centre de masse, m_i la masse d'un segment ($=Ma_i/L$) et \mathbf{r}_i son vecteur position. En dérivant par rapport au temps, on a

$$M\mathbf{V}_{\text{cm}} = \sum_i M \frac{a_i}{L} \mathbf{v}_{gi} \quad (6.138)$$

En remarquant que la vitesse de glissement de la chaîne est constante, le vecteur vitesse de chaque élément s'écrit

$$\mathbf{v}_{gi} = v_g \hat{t}_i \quad (6.139)$$

et la vitesse du centre de masse est alors

$$\mathbf{V}_{\text{cm}} = \frac{v_g}{L} \sum_i a_i \hat{t}_i = \frac{v_g}{L} \sum_i \mathbf{a}_i = \frac{v_g}{L} \mathbf{h} = \tau_g^{-1} \mathbf{h} \quad (6.140)$$

Ainsi la composante sur l'axe des x de la vitesse du centre de masse, $V_{x\text{cm}}$, s'écrit

$$V_{xcm} = \frac{v_g}{L} h_x \quad (6.141)$$

En combinant avec l'équation (6.136), on obtient une relation pour la vitesse moyenne de migration d'une chaîne de polyélectrolyte dans un champ électrique

$$\langle V_{xcm} \rangle = \frac{qE}{\zeta_g L^2} \langle h_x^2 \rangle \quad (6.142)$$

Sachant que

$$\begin{aligned} \langle h^2 \rangle &= \langle h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_{xi}^2 + h_{yi}^2 + h_{zi}^2 \\ &= \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_{xi}^2 \right) + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_{yi}^2 \right) + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_{zi}^2 \right) \\ &= \langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle + \langle h_z^2 \rangle \end{aligned} \quad (6.143)$$

dans le cas de champs électriques faibles, l'isotropie du système nous donne

$$\langle h_x^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{3} = \frac{Na^2}{3} \quad (6.144)$$

Ainsi, par substitution dans l'équation (6.142), la mobilité électrophorétique de la chaîne s'écrit

$$u_{rep} = \frac{\langle V_{xcm} \rangle}{E} = \frac{qNa^2}{3\zeta_g L^2} = \frac{q}{3\zeta_g N} \quad (6.145)$$

L'équation (6.145) est applicable en première approximation à l'électrophorèse des polyélectrolytes dans des gels poreux. Cette équation montre que la vitesse de migration est inversement proportionnelle à la longueur.

La mobilité électrochimique de la chaîne s'écrit alors

$$\tilde{u}_{rep} = \frac{u_{rep}}{Nq} = \frac{1}{3\zeta_g N^2} = \frac{1}{\zeta_{rep}} \quad (6.146)$$

On retrouve ainsi que le coefficient de friction est proportionnel à la masse au carré.

Reptation biaisée dans un champ électrique

Un aspect essentiel de la théorie de la reptation est le rôle joué par la tête de la chaîne qui doit choisir le pore dans lequel pénétrer.

Dans un champ électrique, le mouvement d'un polyélectrolyte va être aussi influencée par la force électrostatique qui s'applique en tête de chaîne à la sortie du

tube de glissement. En l'absence de champ, cette direction est totalement aléatoire tandis qu'en présence d'un champ cette direction est «biaisée» par le champ. Ainsi, l'influence du champ sur la «tête chargée» du polyélectrolyte et le mouvement Brownien seront responsables de la direction prise par la chaîne lors de l'avancement de la tête.

Pour quantifier ces effets, nous devons calculer $\langle h_x^2 \rangle$ pour remplacer dans l'équation (6.142). A partir de l'équation (6.126), nous pouvons calculer

$$h_x = \sum_{i=1}^N a_{xi} \quad (6.147)$$

et, maintenant sans utiliser l'hypothèse d'isotropie, nous avons de façon plus générale

$$h_x^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{xi} a_{xj} = \sum_{i=1}^N a_{xi}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} a_{xi} a_{xj} \quad (6.148)$$

Si la chaîne est flexible et si l'effet du champ électrique sur l'orientation de la tête est faible, il y a peu de corrélation dans l'orientation des différents segments. Ainsi, en passant aux moyennes, on a

$$\begin{aligned} \langle h_x^2 \rangle &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^N a_{xik}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} a_{xik} a_{xjk} \right) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^N a_{xik}^2 \right) + \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N-1} a_{xik} a_{xjk} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n a_{xik}^2 \right) + \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n a_{xik} \right) \right) \left(\sum_{j \neq i}^N \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n a_{xjk} \right) \right) \\ &= N \langle a_x^2 \rangle + N(N-1) \langle a_x \rangle^2 \end{aligned} \quad (6.149)$$

Pour tenir compte de l'influence du champ, nous faisons l'hypothèse que a_x est gouverné par une distribution de Boltzmann de l'énergie électrostatique pour le segment de tête qui peut bouger librement. Les autres segments à l'intérieur du tube ne peuvent bouger de façon latérale à cause du gel et ne peuvent que glisser le long du tube. En définissant pour chaque élément, un angle d'orientation θ par rapport à la direction du champ tel que

$$a_x = a \cos \theta \quad (6.150)$$

l'équation (6.149) devient

$$\langle h_x^2 \rangle = Na^2 \langle \cos^2 \theta \rangle + N(N-1)a^2 \langle \cos \theta \rangle^2 \quad (6.151)$$

et le problème consiste à calculer $\langle \cos \theta \rangle$ et $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Pour ce faire, nous pouvons calculer l'énergie électrostatique moyenne due à l'interaction du champ électrique avec le segment de tête chargé.

$$w_e = -\frac{1}{2} q \mathbf{E} \cdot \mathbf{a} = -\frac{1}{2} qaE \cos \theta \quad (6.152)$$

En effet, si le segment de tête de longueur a fait un angle θ avec le champ, le travail d'interaction est défini par

$$\begin{aligned} w_e &= \int_0^a V dq = \int_0^a V(x) \lambda dx = - \int_0^a E x \cos \theta \lambda dx \\ &= -\frac{1}{2} \lambda a^2 E \cos \theta = -\frac{1}{2} qaE \cos \theta \end{aligned} \quad (6.153)$$

où λ est la densité de charge linéique, $V(x)$ le potentiel généré par le champ le long du segment, $x = 0$ représentant la sortie du tube et en posant $V(0) = 0$.

Par le même raisonnement qu'au paragraphe 3.3.5 où nous avons calculé le travail d'interaction moyen ion-dipôle, on peut écrire que le travail électrostatique w_e est donnée par une distribution de Boltzmann

$$\langle w_e \rangle = \frac{\int_0^\pi w_e e^{-w_e/kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-w_e/kT} \sin \theta d\theta} \quad (6.154)$$

Pour calculer ces deux intégrales, posons

$$x = aqE \cos \theta / 2 \quad (6.155)$$

et

$$u = aqE / 2 \quad (6.156)$$

nous avons ainsi

$$\begin{aligned} \langle w_e \rangle &= - \frac{\int_{-u}^u x e^{x/kT} dx}{\int_{-u}^u e^{x/kT} dx} = - \frac{\left[xkTe^{x/kT} - k^2T^2 e^{x/kT} \right]_{-u}^u}{\left[kTe^{x/kT} \right]_{-u}^u} \\ &= -u \coth \left(\frac{u}{kT} \right) + kT = -u L \left(\frac{u}{kT} \right) \end{aligned} \quad (6.157)$$

où L est la fonction de Langevin décrite par la figure 3.15. Pour de faibles valeurs de u , le travail électrostatique moyen tend vers

$$\lim_{u \rightarrow 0} \langle w_e \rangle = \lim_{u \rightarrow 0} \left[u L \left(\frac{u}{kT} \right) \right] = \frac{u^2}{3kT} \quad (6.158)$$

L'angle d'orientation moyen est alors défini par

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\langle w_e \rangle}{-u} = L \left(\frac{u}{kT} \right) \quad (6.159)$$

De la même manière,

$$\langle w_e^2 \rangle = \frac{\int_0^\pi w_e^2 e^{-w_e/kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-w_e/kT} \sin \theta d\theta} \quad (6.160)$$

$$\begin{aligned} \langle w_e^2 \rangle &= \frac{\int_{-u}^u x^2 e^{x/kT} dx}{\int_{-u}^u e^{x/kT} dx} = \frac{\left[x^2 kT e^{x/kT} \right]_{-u}^u - 2kT \int_{-u}^u x e^{x/kT} dx}{\left[kT e^{x/kT} \right]_{-u}^u} \\ &= u^2 - 2kTu \coth \left(\frac{u}{kT} \right) + 2k^2 T^2 = u^2 - 2kTu L \left(\frac{u}{kT} \right) \end{aligned} \quad (6.161)$$

Pour de faibles valeurs de u , le travail électrostatique moyen tend vers

$$\lim_{u \rightarrow 0} \langle w_e^2 \rangle = \lim_{u \rightarrow 0} \left[u^2 - 2kTu L \left(\frac{u}{kT} \right) \right] = \frac{u^2}{3} \quad (6.162)$$

et $\langle \cos^2 \theta \rangle$ tend vers $1/3$ car

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\langle w_e^2 \rangle}{u^2} = 1 - \frac{2kT}{u} L \left(\frac{u}{kT} \right) \quad (6.163)$$

En remplaçant dans l'équation (6.154), on a

$$\begin{aligned} \frac{\langle h_x^2 \rangle}{a^2} &= N \left[\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 \right] + N^2 \langle \cos \theta \rangle^2 \\ &= N \left[1 - \frac{2kT}{u} L \left(\frac{u}{kT} \right) - L^2 \left(\frac{u}{kT} \right) \right] + N^2 L^2 \left(\frac{u}{kT} \right) \end{aligned} \quad (6.164)$$

Finalement, en faisant un développement limité, on obtient

$$\frac{\langle h_x^2 \rangle}{a^2} = \frac{1}{3} N + \left(\frac{N^2}{9k^2 T^2} - \frac{N}{15k^2 T^2} \right) u^2 + \dots \quad (6.165)$$

et en remplaçant dans l'équation (6.142), on a en négligeant le terme en N

$$\langle V_{xcm} \rangle = \frac{qE}{\zeta_g} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \left(\frac{aqE}{2kT} \right)^2 \right] \quad (6.166)$$

La mobilité $\langle V_{xcm} \rangle / E$ consiste alors en deux termes: un terme indépendant du champ et inversement proportionnel à N et un autre indépendant de la longueur qui devient négligeable pour les champs faibles. Pour de faibles valeurs de N , le premier terme de l'équation (6.166) est prépondérant, ce qui explique la mobilité est inversement proportionnelle à N . Pour de grandes valeurs de N , la mobilité devient indépendante de la longueur mais dépendante fortement du champ électrique. Le modèle de la reptation biaisée dans un champ électrique peut être modifié pour tenir compte des fluctuations de la sortie du tube lui-même et non pas seulement de la tête de la chaîne, comme illustré sur la figure 6.41. Ce modèle considérant les modes internes du tube est en général bien corroboré par l'expérience.

6.5.3 Electrophorèse sur gel 2D

L'électrophèse 2D comporte comme son nom l'indique deux méthodes de séparation. La première consiste à séparer sur des bandes de gel à gradients de pH les protéines suivant leur pI (séparation par focalisation électrique).

La deuxième consiste à faire une séparation SDS-PAGE pour différencier les protéines par leur masse moléculaire.

Les gels obtenus, comme illustré sur la figure 6.42, peuvent être alors comparés à des banques de données pour l'identification de protéines.

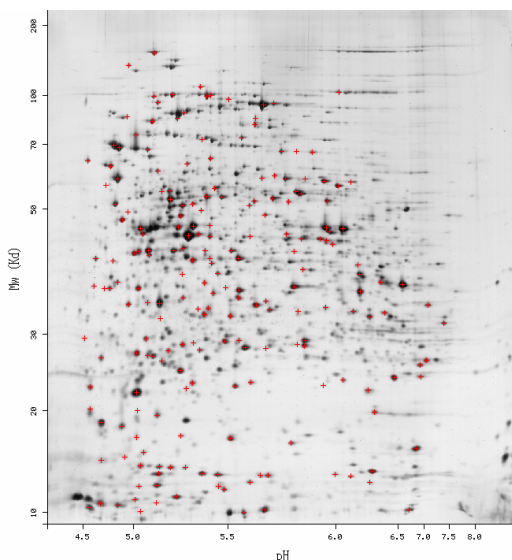


Fig. 6.42 Séparation sur gel 2-D Gel d'un échantillon de protéines *E. coli* (Copyright: www.expasy.ch).

6.6 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

6.6.1 Chromatographie par échanges d'ions

Cette méthode consiste à faire passer des électrolytes sur des colonnes contenant des résines échangeurs d'ions et peut être utilisée aussi bien pour des espèces organiques que minérales.

Pour toute technique chromatographique, le facteur de capacité est défini en fonction d'un coefficient de partition

$$k_i' = \phi K_{D,i} = \frac{V_s}{V_m} \frac{c_{i,s}}{c_{i,m}} \quad (6.167)$$

où ϕ est appelé le **rapport de phase** défini comme le rapport des volumes de la phase stationnaire et de la phase mobile.

La question clé est de savoir comment évaluer le coefficient de partition entre la phase stationnaire et la phase mobile

$$K_{D,i} = e^{-\frac{\Delta G_t^{\ominus, m \rightarrow s}}{RT}} = \frac{a_i^s}{a_i^m} \quad (6.168)$$

Si en chromatographie de partition telle qu'en HPLC, il est facile de définir la phase stationnaire et le mode physicochimique de rétention (e.g. partage entre deux phases), la définition de phase stationnaire n'est pas aussi évidente en chromatographie ionique. Pour simplifier, on peut dire que la phase stationnaire est une fine couche de solvant contenant les molécules d'hydratation des charges fixes du polymère. Il est difficile de définir l'épaisseur et la structure de cette couche. Néanmoins, il est fort probable que le contact avec le polymère hydrophobe et les charges fixes induit un ordre différent de celui de la solution.

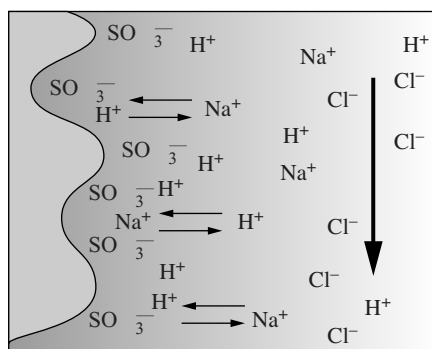
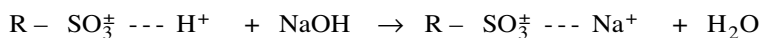
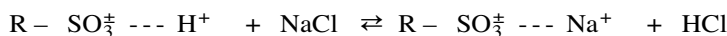


Fig. 6.43 Schéma de principe de la chromatographie ionique par échange d'ions.

Considérons une résine sulfonée et l'échange d'un proton par un ion sodium. En milieu basique, cette échange est irréversible (non renversible)



alors qu'en milieu neutre cette réaction devient réversible (renversible)



Pour des raisons d'exclusion de Donnan, le chlorure ne pénètre pas dans l'échangeur si ce dernier est une résine poreuse.

Etant donné que le contre-ion n'intervient pas, on peut écrire une loi d'action de masse

$$K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+} = \frac{[\text{Na}^+]_s [\text{H}^+]_m}{[\text{Na}^+]_m [\text{H}^+]_s} \quad (6.169)$$

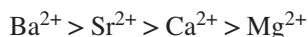
Tableau 6.2 Constantes d'équilibre pour l'échange de cations sur du polystyrène sulfoné à 4% de réticulation (Dowex 50, Dionex, USA).

Cation	$K_{\text{H}^+}^{\text{M}^{z+}}$	Cation	$K_{\text{H}^+}^{\text{M}^{z+}}$
H ⁺	1	Mg ²⁺	2,23
Li ⁺	0,76	Ca ²⁺	3,14
Na ⁺	1,2	Sr ²⁺	3,56
NH ₄ ⁺	1,44	Ba ²⁺	5,66
K ⁺	1,72	Co ²⁺	2,45
Rb ⁺	1,86	Ni ²⁺	2,61
Cs ⁺	2,02	Cu ²⁺	2,49
Ag ⁺	3,58	Zn ²⁺	2,37
Tl ⁺	5,08	Pb ²⁺	4,97
		UO ₂ ²⁺	1,79

La constante $K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+}$ est appelée *constante de sélectivité* entre la phase mobile et la phase stationnaire. Cette dernière peut être mesurée et certaines tendances peuvent en être déduites. Pour les métaux alcalins, on a



tandis que pour les alcalino-terreux, la série est:



Il est possible de comparer le coefficient de sélectivité au coefficient de partition et on a

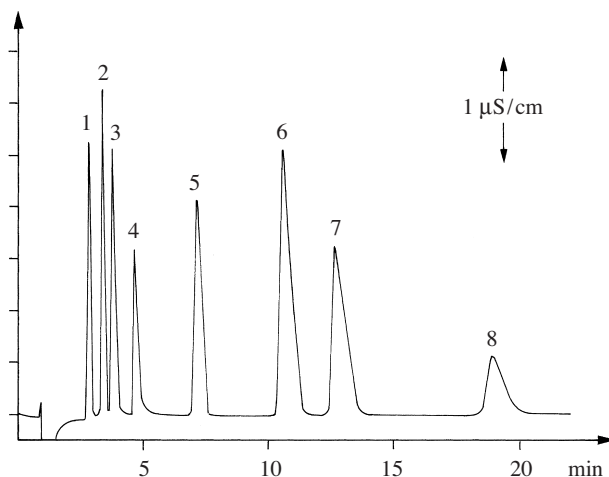


Fig. 6.44 Chromatographie par échange de cations. Colonne Metrosep. Eluant 4 mM acide tartarique + 1 mM acide picolinique. Débit $1 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$: 1. Lithium, 2. Sodium, 3. Ammonium, 4. Potassium, 5. Calcium, 6. Magnésium, 7. Strontium, 8. Barium. L'acide picolinique a pour but de complexer d'éventuelles traces de métaux lourds (Metrohm, CH).

$$K_D = \frac{[\text{Na}^+]_s}{[\text{Na}^+]_m} = K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+} \frac{[\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_m} \quad (6.170)$$

6.6.2 Chromatographie par exclusion ionique

La séparation est basée sur le principe d'exclusion de Donnan, l'exclusion stérique et les phénomènes d'adsorption. Cette technique est utilisée pour la séparation d'acides faibles des acides totalement dissociés au pH de l'éluant.

Dans l'exemple illustré sur la figure 6.45, la forme basique de l'acide acétique qui est anionique est peu présente dans la couche de solvant qui est stationnaire autour des charges fixes du polymère échangeur de cations. Ce phénomène est le

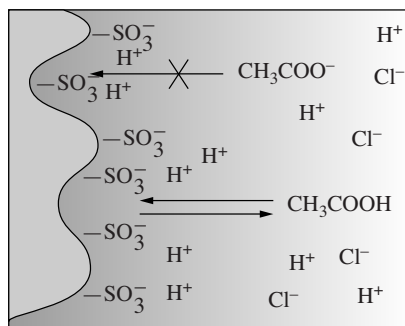


Fig. 6.45 Schéma de principe de la chromatographie par exclusion ionique.

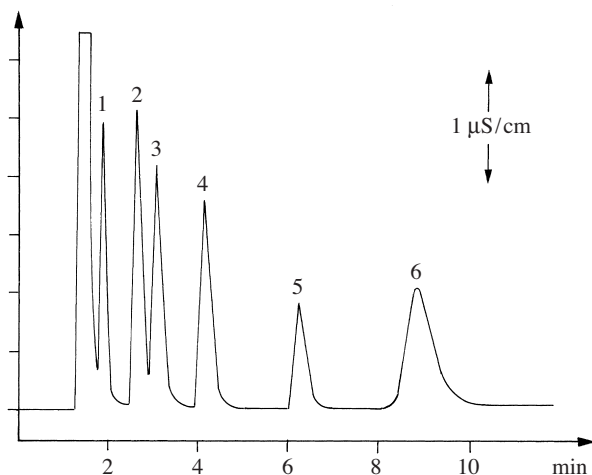


Fig. 6.46 Séparation d'acides. Colonne Metrohm Hamilton PRP-X300. Eluant 1.5 mM acide perchlorique. Débit $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 1. Tartrate, 2. Malate, 3. Citrate, 4. Lactate, 5. Acetate, 6. Succinate (Metrohm, CH).

même que celui décrit au paragraphe 2.6.2. Par contre, la forme neutre de l'acide peut résider dans cette couche stationnaire, et par conséquent, son avancement dans la colonne sera retardé.

6.6.3 Chromatographie par paires d'ions

La phase stationnaire est un milieu apolaire capable d'extraire des sels sous forme de paires d'ions. Cette méthode est très utile pour la séparation de surfactants ioniques ainsi que pour la séparation de complexes organométalliques.

6.6.4 Méthodes expérimentales

Un système de chromatographie ionique comporte une pompe pour faire circuler l'éluant, un injecteur (10 à $100 \mu\text{l}$), une colonne de séparation et, si besoin, une colonne supresseur de force ionique, située en amont du détecteur.

Les limites de détection sont d'environ 10 ppb pour des injections de $50 \mu\text{l}$, mais peuvent être abaissées par des techniques de préconcentration.

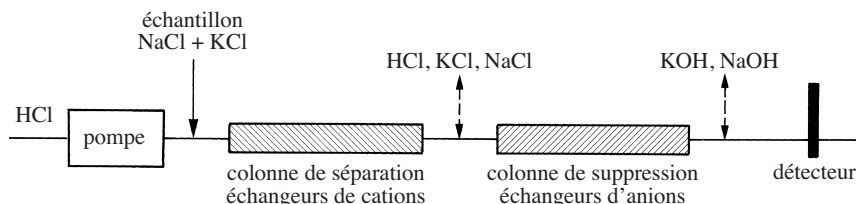


Fig. 6.47 Schéma de principe d'un système de chromatographie ionique de cations avec colonne de suppression.

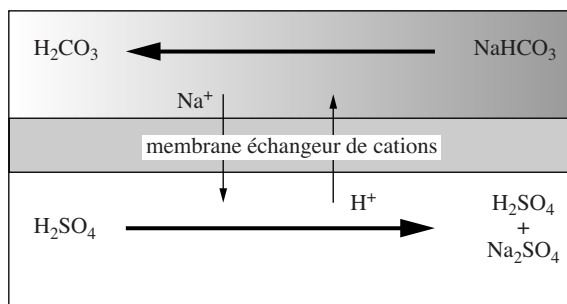


Fig. 6.48 Supprimeur à membrane.

La *colonne de suppression* de force ionique a pour but de faciliter la détection conductimétrique des échantillons. En effet, considérons la séparation d'un mélange de KCl et de NaCl sur une colonne échangeur de cations. L'éluant étant un acide, la conductivité de l'éluant sera supérieure à celle des échantillons et le signal obtenu sera en négatif sur un signal de fond élevé. Si, après la colonne de séparation, on fait passer l'éluant et les échantillons sur une colonne échangeur d'anions, on neutralise l'éluant pour former de l'eau de faible conductivité, et on échange de même les anions chlorures des échantillons contre des hydroxydes. Ainsi, le passage de l'échantillon devant le détecteur conductimétrique donne maintenant un signal positif. Si les détecteurs conductimétriques ont un très bon rapport signal/bruit, les mesures peuvent être effectuées sans colonne de suppression.

Ces colonnes nécessitent un reconditionnement fréquent et d'autres systèmes sont apparus, basés sur l'emploi de membranes échangeur d'ions comme illustré en figure 6.48 pour la neutralisation de bicarbonate pour une chromatographie par échange d'anions. Dans cette approche, la neutralisation se fait par passage en contre-courant d'acide sulfurique. Pour diminuer la consommation d'acide, de nouveaux systèmes basés sur l'électro-électrodialyse (§ 6.6.1) ont récemment été développés.

Les détecteurs utilisés en chromatographie ionique sont principalement électrochimiques, bien que des détecteurs UV VIS soient utilisables dans certains cas précis.

La méthode la plus courante est la conductimétrie, soit directe (échantillon plus conducteur que l'éluant), soit indirecte (échantillon moins conducteur que l'éluant).

Pour certains composés rédox, des détecteurs ampérométriques sont également souvent utilisés, comme par exemple pour l'analyse des sucres en milieu alcalin.

6.7 MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES DE SÉPARATIONS INDUSTRIELLES

Les membranes échangeurs d'ions ont permis le développement de plusieurs procédés industriels ou analytiques.

6.7.1 Electrodialyse

L'électrodialyse a pour but de dé-ioniser des solutions salines. L'application la plus importante de l'électrodialyse est indubitablement le dessalement de l'eau de mer selon le principe illustré à la figure 6.49, mais on peut aussi noter la fabrication simultanée de soude et d'acide sulfurique à partir de sulfate de sodium.

La séparation des acides aminés et des protéines en est une application plus récente.

Le principe de l'électrodialyse est illustré par la figure 6.49. Sous l'action d'un champ électrique de l'anode vers la cathode, les ions de la solution à dessaler migrent à travers les membranes échangeurs d'ions respectives à leur charge pour se concentrer dans les compartiments d'enrichissement. Ceux-ci sont placés de façon alternative par rapport aux compartiments de dessalement. Dans le cas du dessalement de l'eau de mer, les réactions d'électrodes peuvent servir à faire de la soude à la cathode (réduction du proton et enrichissement en ions sodium) et de l'acide chlorhydrique à l'anode (oxydation de l'eau et enrichissement en ions chlorure).

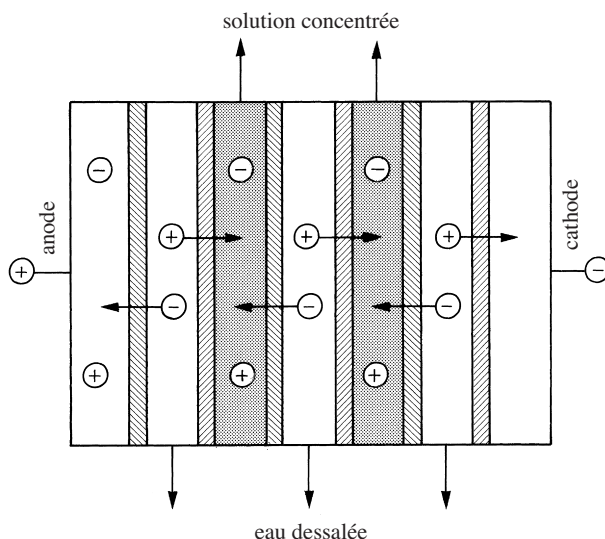


Fig. 6.49 Principe de fonctionnement du dessalement par électrodialyse.

6.7.2 Dialyse de Donnan

Parfois, la séparation des ions est plus économique en utilisant un gradient de pH plutôt qu'un gradient de potentiel. C'est le cas pour la récupération des métaux dans des solutions diluées, e.g. Cu^{2+} . Pour comprendre comment on peut concentrer les ions métalliques, considérons des équilibres pour la figure 6.50:

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^1 = \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^2 = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}^1 + 2F\phi^1 = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\ominus + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}^2 + 2F\phi^2 \quad (6.171)$$

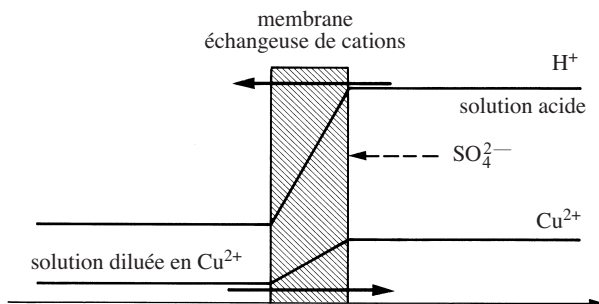


Fig. 6.50 Principe schématique de la dialyse de Donnan.

$$\mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}^+}^1 + F \phi^1 = \mu_{\text{H}^+}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}^+}^2 + F \phi^2 \quad (6.172)$$

Ainsi, la tension de Galvani entre les deux phases s'écrit

$$\Delta_1^2 \phi = \phi^2 - \phi^1 = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^1}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^1}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \quad (6.173)$$

ce qui conduit à

$$\left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^1}{a_{\text{Cu}^{2+}}^2} \right) = \left(\frac{a_{\text{H}^+}^1}{a_{\text{H}^+}^2} \right)^2 \quad (6.174)$$

On voit donc que l'on peut concentrer les ions cuivreux contre leur gradient de concentration de 30 ppm à 3000 ppm. Dans ce cas, la distribution du proton entre les deux phases fixe la tension de Galvani, qui, à son tour, induit le transfert des ions cuivreux. Nous avons ainsi une méthode chimique, plutôt qu'électrique, pour établir une tension.

6.7.3 Dialyse par échange d'ions

Nous avons vu que les membranes échangeurs d'anions ont une sélectivité plutôt pauvre pour le transfert de protons. Cette faiblesse peut être utilisée positivement, par exemple pour désacidifier des bains d'électrodéposition.

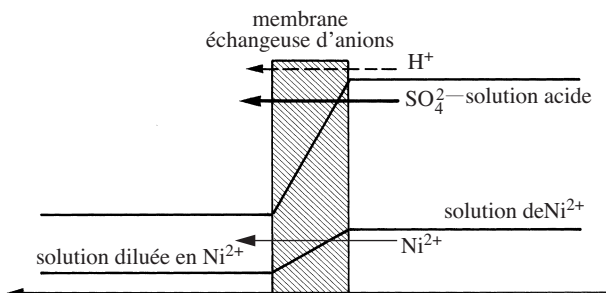


Fig. 6.51 Principe schématique de la dialyse par échange d'ions.

Comme l'illustre la figure 6.51, une membrane échangeur d'anions permet une dialyse des acides, mais ne laissent pas passer les cations métalliques.

6.7.4 Electrodialyse inverse

Le principe de l'électrodialyse est décrit au § 6.7.1 et consiste à faire passer un courant à travers une série de membranes alternativement échangeur de cations et échangeur d'anions. Le principe de l'électrodialyse inverse est de générer une différence de potentiel de part et d'autre d'une membrane échangeur d'ions en utilisant deux solutions de salinité différente.

Prenons comme exemple, un système comprenant une membrane échangeur de cations séparant deux solutions de NaCl, par exemple une solution concentrée et une solution diluée. La différence de potentiel entre les deux solutions est la différence des tensions de Donnan données par l'équation (2.149). La différence de potentiel interne des deux électrolytes s'exprime ainsi

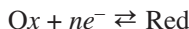
$$E = \phi_{\text{conc}} - \phi_{\text{dil}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Na}^+, \text{dil}}}{a_{\text{Na}^+, \text{conc}}} \right) \quad (6.175)$$

Ainsi, il a été proposé d'utiliser l'énergie associée à la différence de salinité pour générer de l'électricité en faisant circuler de part et d'autre d'une membrane échangeur de cations une solution d'électrolyte de concentrations différentes. Comme pour l'électrodialyse, des empilements de membranes de polarité différentes peuvent alors être utilisés. Cette forme de génération d'électricité à partir par exemple du mélange d'eau de mer et d'eau de rivière est malheureusement limitée par des coûts d'investissements élevés.

AMPÉROMÉTRIE STATIONNAIRE

7.1 CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

Nous avons vu au chapitre 2 comment on pouvait mesurer le potentiel d'électrode E en utilisant une électrode de référence et un voltmètre. On a également montré que si la réaction



a lieu sur une électrode de travail, le potentiel de cette électrode à l'équilibre obéit à la loi de Nernst (2.8) qui d'une manière générale peut s'écrire.

$$E_{\text{eq}} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \right) = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{O}}}{c_{\text{R}}} \right) \quad (7.1)$$

où, pour rappel, E^\ominus est le potentiel rédox standard et où $E^{\ominus'}$ est le potentiel rédox formel ou potentiel rédox standard apparent défini par l'équation (2.11). (Dans la suite de cet ouvrage, les valeurs liées aux espèces oxydées et réduites auront pour indice uniquement les lettres O et R, ceci afin d'alléger les notations.)

Maintenant, au lieu de mesurer le potentiel d'électrode, imposons cette valeur à l'aide d'un montage à 3 électrodes (électrode de travail (WE), électrode de référence (RE), contre-électrode (CE)) et d'un instrument appelé *potentiostat*. Un potentiostat contrôle le potentiel d'électrode, c'est-à-dire la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, en passant du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. En effet, il n'est pas recommandable de faire passer du courant électrique à travers l'électrode de référence, car l'équilibre définissant la différence de potentiel entre l'électrode de référence et la solution de l'électrode de référence serait détruit (voir par exemple la figure 2.11), et le potentiel de l'électrode de référence ne serait plus constant. Ainsi, le rôle d'un potentiostat est de faire passer du courant électrique dans le circuit: source de courant – contre-électrode – solution – électrode de travail – source de courant. Dans ce circuit, la nature du courant est bien sûr: conduction électronique – réaction électrochimique à la contre électrode – conduction ionique en solution – réaction électrochimique à l'électrode de travail – conduction électronique.

Le potentiel de l'électrode de travail est mesuré comme décrit au paragraphe 2.1.4 par un circuit de mesure composé par: un voltmètre – l'électrode de référence – une partie de la solution située entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (sect. 7.8) – l'électrode de travail – voltmètre. Seul un courant très faible, quelques pA, circule dans ce circuit de mesure préservant ainsi l'équilibre électrochimique de l'électrode de référence. La valeur du courant dans ce circuit de mesure est contrôlée par l'impédance d'entrée du voltmètre (fig. 7.1).

Ainsi, pour soi-disant «imposer» le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, le potentiostat en fait appliquer un courant entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Le circuit du voltmètre mesure le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de référence et cette valeur mesurée est alors comparée à la valeur du potentiel d'électrode que l'on désire appliquer, et par un système rétroactif (ou de *feedback*), le potentiostat applique le courant requis pour que la valeur du potentiel mesurée soit égale à celle que l'on désire imposer. Le temps de réponse d'un potentiostat est de l'ordre de la micro-seconde.

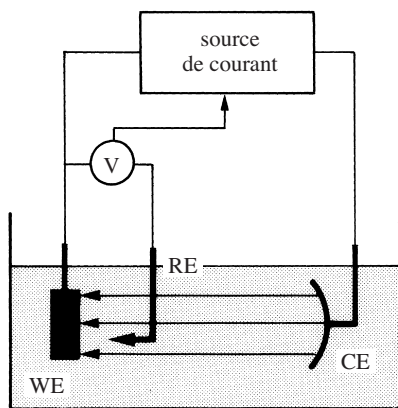


Fig. 7.1 Cellule électrochimique à 3 électrodes. Contrôle potentiostatique du potentiel d'électrode de travail.

Que se passe-t-il si on impose un potentiel d'électrode E différent du potentiel à l'équilibre E_{eq} donné par la loi de Nernst (7.1)?

En fait, on déplace l'équilibre de la réaction rédox et ceci se traduit par un passage de courant électrique à travers le circuit, et notamment à travers la surface de l'électrode de travail.

Un courant obtenu par le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une oxydation en appliquant un potentiel $E > E_{eq}$ s'appelle un **courant anodique**, considéré par convention comme positif. A l'inverse, un courant obtenu par le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une réduction en appliquant un potentiel $E < E_{eq}$ s'appelle un **courant cathodique**, considéré par convention comme négatif.

Le courant lié à ces déplacements d'équilibre est mesuré par le potentiostat. La gamme de courant usuellement mesurable varie des picoampères, dans le cas des microélectrodes (§ 7.3.5), aux ampères dans le cas de larges électrodes.

Ces considérations entre courant et potentiel d'électrode ont été obtenues à partir de considérations thermodynamiques. En fait, la quantité de courant traversant l'interface électrode | solution est une mesure de la cinétique de la réaction rédox qui peut être décomposée en trois étapes, comme illustré sur la figure 7.2 :

- flux des réactifs de la solution vers l'électrode (diffusion-migration),
- transfert interfacial d'électrons,
- flux des produits de la surface vers la solution (diffusion-migration).

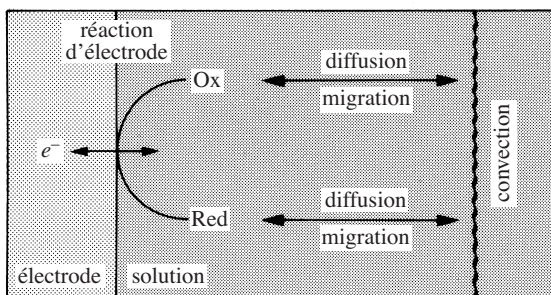


Fig. 7.2 Schéma général d'une réaction rédox.

En effet, il est coutumier de distinguer trois cas :

- Le transfert de matière, flux de diffusion/migration des réactifs et des produits de la réaction d'électrode, est rapide par rapport à la réaction de transfert d'électrons. La réaction est dite **irréversible**. Cette expression n'a rien à voir avec la **renversabilité**, aussi appelée **réversibilité chimique** de la réaction, qui indique si la réaction peut se produire dans un sens et dans l'autre, mais signifie simplement dans le jargon électrochimique que l'étape limitant la réaction est le transfert d'électrons sur l'électrode.
- Le transfert d'électrons est rapide par rapport à la vitesse d'arrivée sur l'électrode des réactifs et de départ des produits. La réaction est dite alors **réversible**. De la même manière, cette expression signifie que l'étape limitant la réaction est le flux d'arrivée des réactifs égal au flux de départ des produits de la réaction. (Il convient de remarquer que la notion de réversibilité électrochimique n'a aucune relation avec la notion de réversibilité thermodynamique basée sur l'élémentarité d'une transformation.)
- Les deux phénomènes ont lieu sur des échelles de temps comparables. La réaction est alors appelée **quasi réversible**.

Dans ce chapitre, nous considérons des réactions électrochimiques en régime stationnaire (système indépendant du temps). Le volume de la solution contenant les espèces rédox est considéré assez grand pour que les quantités de matière oxydées

ou réduites restent négligeables et que les concentrations de réactifs soient considérées comme constantes. De plus, nous considérons des électrodes de géométrie plane. Ainsi, les concentrations en solution sont écrites $c(x)$ où x représente la distance sur la normale à l'électrode, $x = 0$ correspondant à la surface de l'électrode.

7.2 RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES – COURANT CONTRÔLÉ PAR LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION RÉDOX

7.2.1 Constante de vitesse de réaction

L'oxydation est une réaction du premier ordre par rapport à la concentration interfaciale $c_R(0)$ de l'espèce réduite, et le courant anodique qui représente le nombre d'électrons par seconde transférées des espèces réduites en solution à l'électrode s'écrit ainsi

$$I_a = nFA k_a c_R(0) \quad (7.2)$$

La réduction peut être considérée comme une réaction de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration de l'espèce oxydée, si l'on considère que l'on a un excès d'électrons dans le métal par rapport à la concentration interfaciale $c_O(0)$ de l'espèce oxydée en solution, et le courant cathodique s'écrit alors

$$I_c = -nFA k_c c_O(0) \quad (7.3)$$

où F est la constante de Faraday, A la surface de l'électrode, et où k_a et k_c sont les constantes de vitesse électrochimiques pour l'oxydation et la réduction respectivement (unités = $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou plus usuellement $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

I est le courant donné en ampères ($\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) et j la densité de courant ($j = I/A$). Il est important de remarquer que le produit $k c$ représente un flux ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Les équations (7.2) et (7.3) nous montrent que le courant mesuré à l'aide d'un potentiostat est proportionnel à la vitesse de la réaction électrochimique. En cinétique chimique classique, on mesure les variations de concentration des réactifs et des produits au cours du temps pour déterminer les vitesses de réactions, tandis qu'en cinétique électrochimique on mesure directement la vitesse de réaction.

À l'inverse des constantes de vitesse de réactions chimiques qui ne dépendent essentiellement que de la température, les constantes de vitesse électrochimiques dépendent aussi du potentiel d'électrode appliqué, c'est-à-dire de l'énergie utilisée pour déplacer l'équilibre. La question est maintenant de savoir comment les constantes de vitesse électrochimiques dépendent du potentiel d'électrode.

7.2.2 Cas standard d'une solution idéale

À l'équilibre dans le cas standard où les concentrations en solution des espèces oxydées et réduites sont égales [$c_O(\infty) = c_R(\infty) = c$], le potentiel d'équilibre E_{eq} est

égal au potentiel redox standard E^\ominus si les solutions sont idéalement diluées, c'est-à-dire si l'on peut considérer les coefficients d'activité égaux à 1, ou sinon au potentiel redox formel $E^{\ominus'}$.

A l'équilibre, la vitesse d'oxydation est égale à la vitesse de réduction [$k_a c_R(0) = k_c c_O(0)$]. Etant donné que l'on a fait l'hypothèse que le transfert de matière est rapide par rapport à la cinétique de la réaction de transfert d'électrons, on peut faire l'hypothèse supplémentaire que les concentrations à la surface de l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution pour autant que le taux de conversion des réactifs (oxydation ou réduction) reste négligeable [$c_O(0) = c_O(\infty) = c_R(0) = c_R(\infty) = c$].

Ainsi, la barrière d'énergie d'activation illustrée en figure 7.3 est symétrique car dans le cas standard on a *de facto* $k_a = k_c$. Cette valeur unique de la constante de vitesse s'appelle la **constante standard de vitesse** k^\ominus . Dans le modèle de l'état de transition, k^\ominus s'écrit

$$k^\ominus = \delta \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta G_{\text{act}}^\ominus / RT} \quad (7.4)$$

où δ représente une distance et $\Delta G_{\text{act}}^\ominus$ l'énergie Gibbs standard d'activation. δ peut être considérée en première approximation comme la distance minimale séparant les réactifs de l'électrode.

Le courant mesuré à l'équilibre est bien sûr nul, car il est la somme du courant anodique et du courant cathodique qui eux ne sont pas nuls mais égaux en valeur absolue.

Maintenant, imposons à l'aide d'un potentiostat un potentiel d'électrode accru par la quantité $E - E^{\ominus'}$.

Ceci peut se faire expérimentalement par exemple en maintenant le potentiel interne ϕ^M de l'électrode de travail constant et en abaissant le potentiel interne ϕ^S de la solution de la valeur $E - E^{\ominus'}$ [$\phi^S = \phi_{\text{eq}}^S - (E - E^{\ominus'})$].

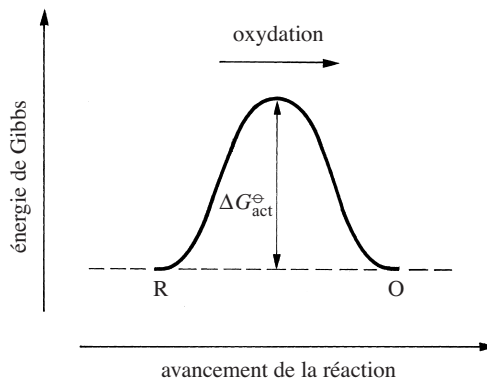


Fig. 7.3 Barrière d'activation lors d'une réaction redox dans le cas standard.

Ainsi, le potentiel électrochimique standard de O défini par l'équation (1.77) $\mu_O^\ominus + z_O F \phi^S$ s'abaisse de $z_O F (E - E^{\ominus'})$, tandis que celui de R égal à $\mu_R^\ominus + z_R F \phi^S$ s'abaisse de $z_R F (E - E^{\ominus'})$. Etant donné que $z_O - z_R = n$ le nombre d'électrons échangés, la barrière n'est plus symétrique car les deux côtés de la barrière ne s'abaissent pas de la même quantité.

L'énergie d'activation pour l'oxydation représenté symboliquement par la hauteur de la barrière s'abaisse seulement d'une fraction α de la différence d'énergie $nF(E - E^{\ominus'})$

$$\Delta G_a = \Delta G_{act}^\ominus - \alpha nF(E - E^{\ominus'}) \quad (7.5)$$

comme illustrée en figure 7.4. α représentant la fraction d'énergie opérant sur l'état de transition s'appelle le **coefficient de transfert de charge**.

De façon similaire, l'énergie d'activation pour la réduction est augmentée du complément à $\alpha nF(E - E^{\ominus'})$ soit

$$\Delta G_c = \Delta G_{act}^\ominus + (1 - \alpha)nF(E - E^{\ominus'}) \quad (7.6)$$

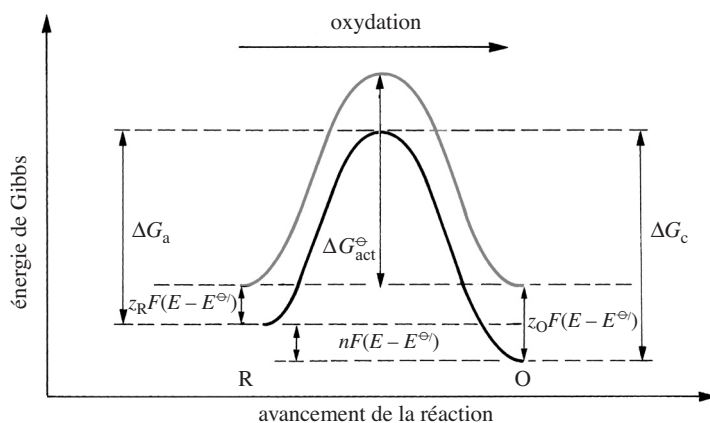


Fig. 7.4 Influence de la polarisation de l'électrode de travail sur la barrière d'activation dans le cas standard pour une oxydation. La courbe en clair correspond à l'équilibre.

Le courant total, qui est la somme du courant anodique et cathodique, s'obtient en combinant les équations (7.2) à (7.6)

$$\begin{aligned} I &= nF A k^\ominus \left[c_R e^{\alpha nF(E - E^{\ominus'})/RT} - c_O e^{-(1-\alpha)nF(E - E^{\ominus'})/RT} \right] \\ &= nF A k^\ominus c \left[e^{\alpha nF(E - E^{\ominus'})/RT} - e^{-(1-\alpha)nF(E - E^{\ominus'})/RT} \right] \end{aligned} \quad (7.7)$$

L'équation (7.7) nous montre que plus le potentiel appliqué sera supérieur au potentiel rédox formel, plus le courant anodique sera grand et plus le courant

cathodique deviendra négligeable. Le courant mesuré sera quasiment égal au courant anodique.

Inversement, plus le potentiel appliqué sera inférieur au potentiel rédox formel, plus le courant cathodique sera grand en valeur absolue et plus le courant anodique deviendra négligeable.

7.2.3 Cas général

Dans le cas général où les concentrations en solution en espèces oxydées et réduites ne sont pas égales ($c_R(\infty) \neq c_O(\infty)$), la barrière d'énergie d'activation n'est plus symétrique à l'équilibre et par conséquent, les énergies d'activation anodique et cathodique ne sont plus égales. En effet, à l'équilibre, nous avons toujours l'égalité des vitesses d'oxydation et de réduction [$k_a c_R(0) = k_c c_O(0)$], et l'inégalité des concentrations de surfaces entraînent que les constantes de vitesse anodique et cathodique ne peuvent être égales.

D'après la théorie de l'état de transition, la vitesse de la réaction s'écrit:

$$v = \delta \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{\gamma_R(0)}{\gamma^\#} e^{-\Delta G_a^{\text{eq}} / RT} c_R(0) - \delta \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{\gamma_O(0)}{\gamma^\#} e^{-\Delta G_c^{\text{eq}} / RT} c_O(0) \quad (7.8)$$

en tenant compte des coefficients d'activité des réactifs et du complexe activé (#), et où ΔG_a^{eq} et ΔG_c^{eq} représentent les énergies Gibbs d'activation anodique et cathodique à l'équilibre illustrées sur la figure 7.5.

A l'équilibre, la vitesse globale de réaction est nulle et on a:

$$\Delta G_c^{\text{eq}} = \Delta G_a^{\text{eq}} + RT \ln \left(\frac{\gamma_O(0) c_O(0)}{\gamma_R(0) c_R(0)} \right) \quad (7.9)$$

Comme précédemment, si nous déplaçons l'équilibre et imposons un potentiel d'électrode accru par la quantité $E - E_{\text{eq}}$, les énergies d'activation anodique et cathodique deviennent par le même raisonnement égales à

$$\Delta G_a = \Delta G_a^{\text{eq}} - \alpha nF(E - E_{\text{eq}}) \quad (7.10)$$

et

$$\Delta G_c = \Delta G_c^{\text{eq}} + (1 - \alpha) nF(E - E_{\text{eq}}) \quad (7.11)$$

A partir de ces deux équations, nous pouvons exprimer la variation des constantes de vitesses anodique et cathodique en fonction du potentiel d'électrode en regroupant tous les termes indépendants du potentiel dans le terme pré-exponentiel

$$k_a = k_a^0 e^{\alpha nF E / RT} \quad (7.12)$$

et

$$k_c = k_c^0 e^{-(1-\alpha)nF E/RT} \quad (7.13)$$

Au potentiel rédox formel, les concentrations interfaciales sont égales et la barrière d'activation est symétrique. Les deux constantes de vitesses k_a et k_c sont donc égales à la constante de vitesse standard k^\ominus . k_a^0 et k_c^0 peuvent alors être calculées par

$$k^\ominus = k_a^0 e^{\alpha nF E^{\ominus}/RT} = k_c^0 e^{-(1-\alpha)nF E^{\ominus}/RT} \quad (7.14)$$

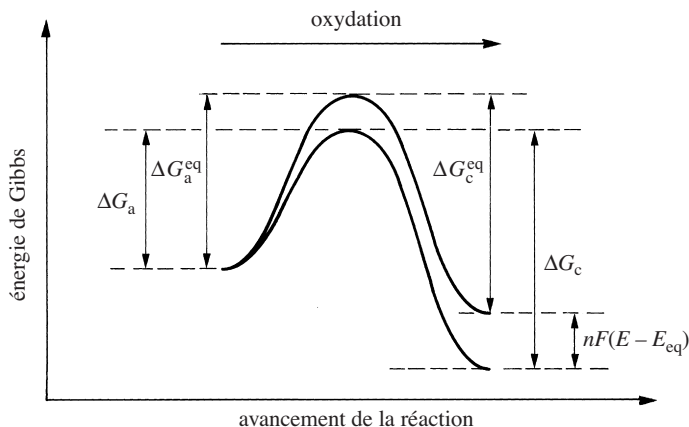


Fig. 7.5 Influence de la polarisation de l'électrode de travail sur la barrière d'activation dans le cas général pour une oxydation.

Le courant total s'écrit alors

$$I = nF A \left[k_a^0 c_R(0) e^{\alpha nF E/RT} - k_c^0 c_O(0) e^{-(1-\alpha)nF E/RT} \right] \quad (7.15)$$

ou

$$I = nFA k^\ominus \left[c_R(0) e^{\alpha nF(E-E^{\ominus})/RT} - c_O(0) e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus})/RT} \right] \quad (7.16)$$

En général, il est souhaitable d'exprimer le courant en fonction de la perturbation $E - E_{eq}$ appelée **surtension** et symbolisée par la lettre η

$$\eta = E - E_{eq} \quad (7.17)$$

Le potentiel d'équilibre étant donné par l'équation de Nernst (7.1),

$$E_{eq} = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O(\infty)}{c_R(\infty)} \right) \quad (7.18)$$

on obtient

$$E - E^{\ominus'} = \eta + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O(\infty)}{c_R(\infty)} \right) \quad (7.19)$$

Ainsi, on peut exprimer le courant en fonction de l'écart de potentiel imposé au système pour déplacer l'équilibre.

$$I = I_o \left[\left(\frac{c_R(0)}{c_R(\infty)} \right) e^{\alpha nF \eta / RT} - \left(\frac{c_O(0)}{c_O(\infty)} \right) e^{-(1-\alpha) nF \eta / RT} \right] \quad (7.20)$$

avec le **courant d'échange**, qui représente le courant anodique et la valeur absolue du courant cathodique traversant l'interface à l'équilibre, donné par

$$I_o = nFAk^{\ominus} [c_R(\infty)]^{1-\alpha} [c_O(\infty)]^{\alpha} \quad (7.21)$$

Si le courant à l'électrode est suffisamment petit pour que les concentrations à la surface de l'électrode soient toujours égales aux concentrations en solutions (c'est-à-dire si le transfert de matière peut être considéré comme infiniment rapide) et si le volume de la solution est assez large pour que les concentrations en solution restent constantes, on obtient l'**équation de Butler-Volmer**, qui est l'équation principale de la cinétique électrochimique

$$I = I_o \left[e^{\alpha nF \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) nF \eta / RT} \right] \quad (7.22)$$

La figure 7.6 illustre la variation de la densité de courant en fonction de la surtension. La densité de courant d'échange j_o est la valeur de la densité de courant anodique pour $\eta = 0$ V.

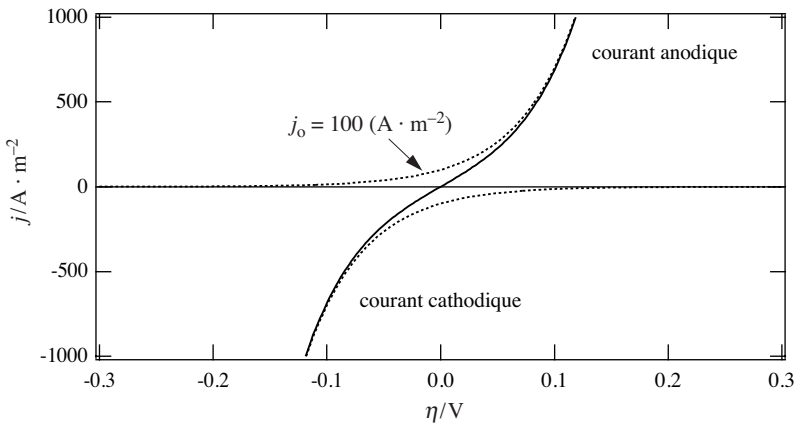


Fig. 7.6 Courbes de polarisation pour une réaction électrochimique contrôlée par la cinétique ($n = 1$, $\alpha = 0,5$, $T = 298$ K).

L'allure de la courbe courant-tension dépend de la valeur du courant d'échange. Plus le courant d'échange est grand, plus une légère déviation du potentiel d'électrode par rapport au potentiel d'équilibre entraînera une réaction électrochimique. Plus le courant d'échange sera faible, plus il faudra imposer une surtension importante pour que la réaction ait lieu comme le montre la figure 7.7.

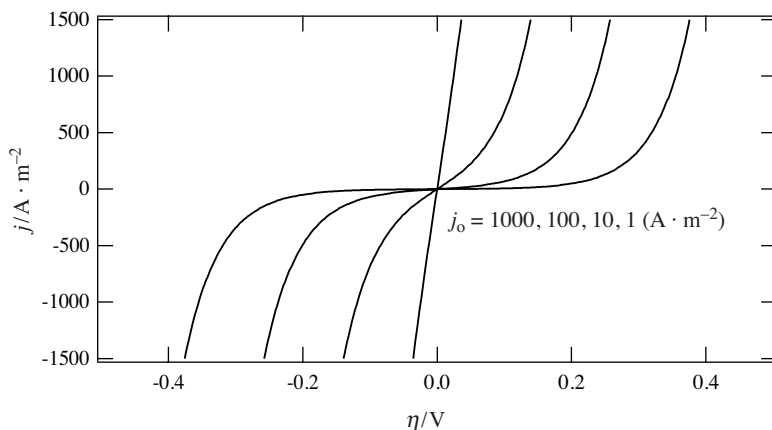


Fig. 7.7 Influence du courant d'échange sur les courbes courant-tension ($n = 1$, $\alpha = 0,5$, $T = 298$ K).

L'équation de Butler-Volmer est souvent représentée sous forme de graphes $\log|i|$ ou $\log|j|$ en fonction de la surtension η , appelés **graphes de Tafel** (fig. 7.8). Ces graphes permettent de mesurer graphiquement le courant d'échange par extrapolation des deux droites à $\eta = 0$ V, et la pente permet de calculer la valeur du coefficient de transfert.

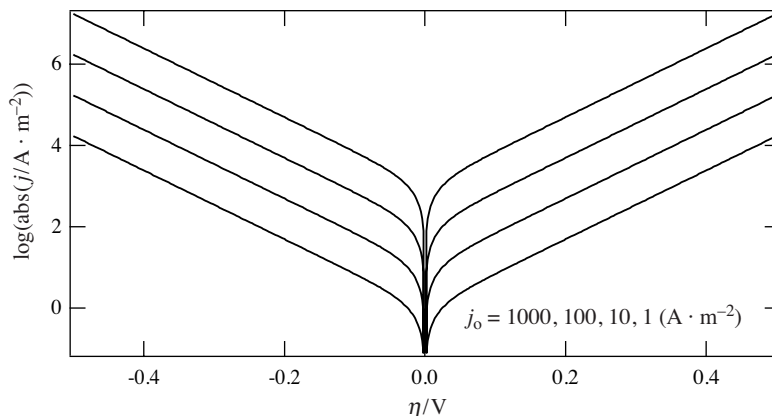


Fig. 7.8 Graphes de Tafel ($n = 1$, $\alpha = 0,5$, $T = 298$ K). Les valeurs extrapolées pour $\log|j_0|$ sont respectivement 3, 2, 1 et 0.

Lorsque $nF\eta/RT$ est bien inférieur à l'unité, on peut linéariser l'équation de Butler-Volmer (7.22) pour obtenir

$$I = \frac{I_0 n F \eta}{RT} \quad (7.23)$$

Par analogie avec la loi d'Ohm, le terme RT/nFI_0 s'appelle la **résistance de transfert de charge**.

L'équation de Butler-Volmer met en évidence la grande différence entre une réaction chimique classique et une réaction électrochimique. Dans le cas d'une réaction chimique classique, le seul moyen de faire varier la vitesse de la réaction est de varier la température (loi d'Arrhénius). Par contre, pour une réaction électrochimique, on voit que le potentiel d'électrode permet de varier la vitesse de la réaction représentée par le courant. Si on prend par exemple une valeur moyenne du coefficient de transfert de charge ($\alpha = 0,5$), on voit qu'une augmentation de 1 Volt conduit à un accroissement du rapport I/I_0 d'un facteur de $3 \cdot 10^8$ ($= \exp^{F/2RT}$).

Dans certains cas, les réactions d'oxydation et de réduction peuvent être différentes. C'est par exemple le cas d'une électrode de fer dans une solution acide. L'oxydation correspond à la corrosion et dissolution de l'électrode en fer, et la réduction correspond à la réduction des protons. Les courbes de Tafel obtenues ont alors des pentes différentes comme illustrées sur la figure 7.9. On définit le potentiel de corrosion par l'intersection de deux droites et le courant de corrosion à ce potentiel correspond au courant d'échange défini ci-dessus.

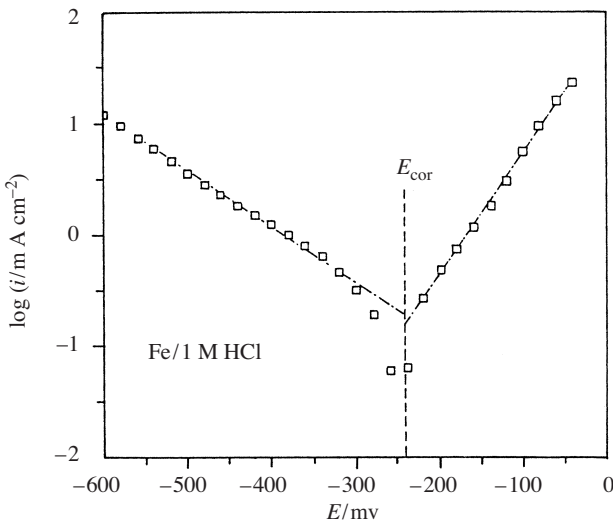
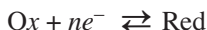


Fig. 7.9 Courbes de Tafel pour la corrosion du fer (D. Landolt, Traité des Matériaux, vol. 12, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, PPUR, 1993).

7.3 RÉACTIONS RÉVERSIBLES – COURANT LIMITÉ PAR LA DIFFUSION

7.3.1 Couche de diffusion

Si la réaction électrochimique



est infiniment rapide par rapport à la vitesse d'arrivée des réactifs et de départ des produits, le système est dit réversible. Pour les électrodes planes où l'arrivée des réactifs se fait par diffusion linéaire semi-infinie, un système est réversible si $k^\ominus > 0,01$ ou $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, ceci pour donner un ordre de grandeur. Pour les systèmes réversibles, l'équation de Nernst est toujours valide à la surface de l'électrode

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{O}}(0)}{c_{\text{R}}(0)} \right) \quad (7.24)$$

créant ainsi des gradients de concentrations entre la surface de l'électrode et le sein de la solution. Le courant qui n'est en fait que le flux d'électrons traversant l'interface est ainsi limité par le flux des espèces en solution. Nous avons vu que le flux d'espèces en solution pouvait être soit un flux de convection, soit de migration, soit de diffusion, ou bien même osmotique. A la proximité de toute paroi solide en solution, le flux de convection tend vers zéro et la couche adjacente à la paroi, où la convection est négligeable, est appelée *couche de diffusion* ou *couche de Nernst*. Si de plus, la solution contient un sel électro-inactif tel que le nombre de transport des espèces électroactives soit négligeable, le flux limitant le courant sera un flux de diffusion.

Considérons une oxydation limitée par la diffusion de l'espèce réduite en solution. On peut écrire que

$$I_a = n F A D_R \left(\frac{\partial c_R(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7.25)$$

où les signes sont liés à la *convention courant anodique positif* et *courant cathodique négatif*. Bien sûr, le flux d'arrivée de l'espèce réduite à l'électrode est égal au flux de départ de l'espèce oxydée de l'électrode

$$I_a = n F A D_R \left(\frac{\partial c_R(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = -n F A D_O \left(\frac{\partial c_O(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7.26)$$

Nous pouvons obtenir un régime permanent si l'épaisseur de la couche de diffusion peut être fixée à une valeur δ soit hydrodynamiquement (par exemple avec

des électrodes tournantes), soit par la géométrie même des électrodes (par exemple avec des microélectrodes). En effet, les concentrations de part et d'autre de cette couche de diffusion sont fixées par l'équation de Nernst et l'égalité des flux pour les concentrations interfaciales et par la convection qui maintient la concentration au sein de la solution constante. Le courant stationnaire de diffusion peut alors être décrit par l'approximation de Nernst

$$I_a = nFA D_R \frac{(c_R(\infty) - c_R(0))}{\delta_R} = -nFA D_O \frac{(c_O(\infty) - c_O(0))}{\delta_O} \quad (7.27)$$

La notion d'épaisseur de couche de diffusion permet d'exprimer le gradient interfacial de concentration en fonction de la différence de concentration entre le sein de la solution et l'électrode.

Considérons l'exemple illustré sur la figure 7.10 d'une solution contenant un mélange équimolaire d'espèces oxydées et d'espèces réduites. Au potentiel d'équilibre égal au potentiel formel, les concentrations normalisées des deux espèces sont égales à 0,5 en solution.

Appliquons maintenant un potentiel supérieur de 60 mV au potentiel formel pour oxyder l'espèce réduite. Instantanément, les concentrations interfaciales sont

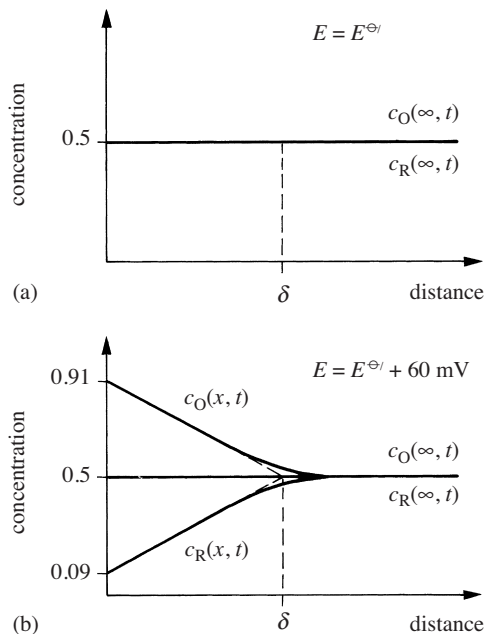


Fig. 7.10 Profils de concentration pour une solution contenant un mélange équimolaire d'espèces oxydées et réduites au potentiel standard (a) et à un potentiel d'électrode égal à $E^{\Theta'} + 60 \text{ mV}$ (b) correspondant à une oxydation ($n = 1$). Le rapport c_O/c_R est alors égal à 10. $\delta = \delta_O = \delta_R$ et $D = D_O = D_R$.

fixées par l'équation de Nernst ($n = 1$) qui impose que le rapport c_O/c_R soit égal à 10, et par l'égalité des flux qui impose que les tangentes des profils de concentration sur l'électrode soient égales en valeur absolue si les coefficients de diffusion D_O et D_R sont égaux. La concentration interfaciale de l'espèce oxydée est ainsi égale à 0,909 tandis que celle de l'espèce réduite est égale à 0,0909. Comme nous le verrons ci-dessous, l'épaisseur de la couche de diffusion n'est pas une valeur intrinsèque, mais dépend de la nature des espèces diffusantes et de leur coefficient de diffusion.

Une analyse statistique montre (chap. 4) que le temps τ pour établir une couche de diffusion est

$$\tau = \frac{\delta^2}{2D} \quad (7.28)$$

Ainsi, pour une valeur moyenne de coefficient de diffusion D égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et pour des épaisseurs de la couche de diffusion de l'ordre du micromètre, les temps caractéristiques varient comme indiqué dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 Temps caractéristiques de diffusion à travers la couche de Nernst.

$\delta/\mu\text{m}$	τ/s
1	10^{-3}
10	0,1
100	10

7.3.2 Courant limite de diffusion

Dans le cas d'une oxydation, si le potentiel d'électrode imposé est suffisamment grand, le rapport $c_O(0)/c_R(0)$ imposé par l'équation de Nernst devient aussi très grand. Etant donné que la concentration interfaciale $c_O(0)$ ne peut atteindre des valeurs très importantes, cela veut dire que la concentration de surface de l'espèce réduite $c_R(0)$ tend vers zéro. Dans l'équation (7.27), celle-ci peut ainsi être négligée devant la concentration au sein de la solution $[c_R(0) \ll c_R(\infty)]$. Le courant anodique atteint ainsi une valeur limite

$$I_{\text{da}} = \frac{nFA D_R c_R(\infty)}{\delta_R} = nFA m_R c_R(\infty) \quad (7.29)$$

où m_R est un coefficient de transfert de matière surtout utilisé en génie électrochimique. La notion de courant limite de diffusion nous permet de donner une définition graphique de l'épaisseur de couche de diffusion, ceci est illustré sur la figure 7.11. Il est important de voir que la notion de courant limite impose que la tangente à l'électrode des profils de concentration atteint une pente limite, mais ceci n'impose pas que tout le profil de concentrations n'évolue plus une fois que le courant limite a été atteint.

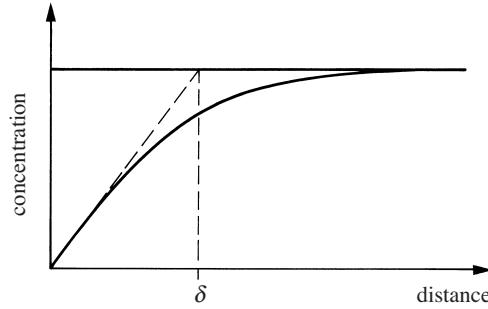


Fig. 7.11 Profil de concentration de l'espèce réagissante correspondant au courant limite.

7.3.3 Courbe courant-tension

Pour obtenir une relation entre le courant et le potentiel d'électrode, il faut écrire la loi de Nernst à l'électrode et y substituer les concentrations interfaciales exprimées en fonction des courants limites stationnaires

$$I_{\text{da}} = \frac{nFA D_{\text{R}} c_{\text{R}}(\infty)}{\delta_{\text{R}}} \quad (7.30)$$

et

$$I_{\text{dc}} = \frac{-nFA D_{\text{O}} c_{\text{O}}(\infty)}{\delta_{\text{O}}} \quad (7.31)$$

En combinant ces équations avec l'équation (7.27), on peut exprimer les concentrations interfaciales en fonction des courants limites :

$$c_{\text{R}}(0) = c_{\text{R}}(\infty) - \frac{\delta_{\text{R}} I}{nFA D_{\text{R}}} = \frac{\delta_{\text{R}}}{nFA D_{\text{R}}} (I_{\text{da}} - I) \quad (7.32)$$

et

$$c_{\text{O}}(0) = c_{\text{O}}(\infty) + \frac{\delta_{\text{O}} I}{nFA D_{\text{O}}} = \frac{\delta_{\text{O}}}{nFA D_{\text{O}}} (I - I_{\text{dc}}) \quad (7.33)$$

En remplaçant ces valeurs dans l'équation de Nernst (7.1), on obtient ainsi

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_{\text{R}} \delta_{\text{O}}}{D_{\text{O}} \delta_{\text{R}}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{I_{\text{dc}} - I}{I - I_{\text{da}}} \right] \quad (7.34)$$

L'allure de la courbe donnée par l'équation (7.34) est illustrée en figure 7.12.

Lorsque $I = (I_{\text{da}} + I_{\text{dc}})/2$, le dernier terme de cette équation est nul et le potentiel s'appelle alors le **potentiel de demi-vague**

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_{\text{R}} \delta_{\text{O}}}{D_{\text{O}} \delta_{\text{R}}} \right] \quad (7.35)$$

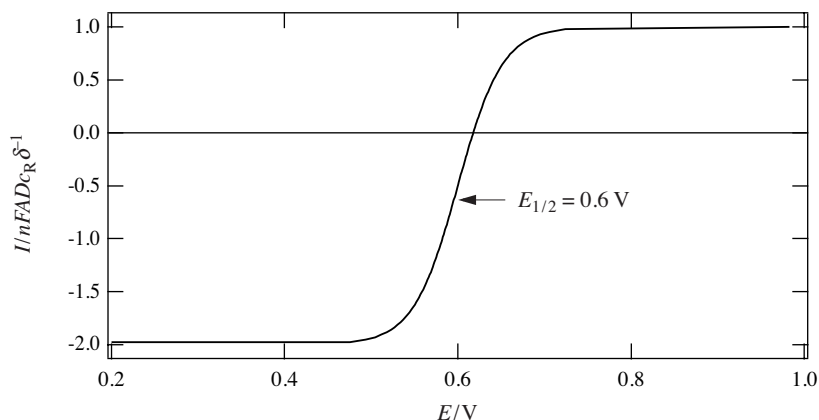


Fig. 7.12 Courbe courant-tension pour une réaction limitée par la diffusion des espèces en solution: $n = 1$, $c_O = 2 c_R$, $\delta = \delta_O = \delta_R$ et $D = D_O = D_R$.

Souvent $D_O \approx D_R$ et donc $\delta_O = \delta_R$. La mesure du potentiel de demi-vague est alors un moyen de déterminer expérimentalement le potentiel rédox formel, voire standard.

Dans le cas où une seule espèce (oxydée ou réduite) est présente en solution, la courbe courant-tension varie d'un courant nul jusqu'au courant limite de diffusion (fig. 7.13). Ainsi, pour une oxydation, l'équation (7.34) se réduit à

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{I}{I_{da} - I} \right] \quad (7.36)$$

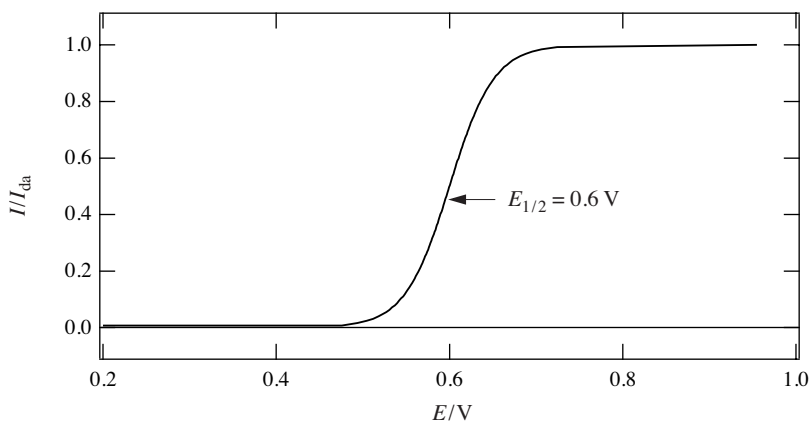


Fig. 7.13 Courbe courant-tension pour une réaction limitée par la diffusion des espèces en solution: $n = 1$, $c_O = 0$.

En traçant dans ce cas, un graphe $\ln [I/(I_{\text{da}} - I)]$ en fonction du potentiel, on obtient une droite de pente nF/RT . Un tel graphe est souvent tracé pour s'assurer de la réversibilité de la réaction d'électrode (§ 7.5.1) et pour déterminer le potentiel de demi-vague.

D'un point de vue expérimental, le courant limite de diffusion n'apparaît pas nécessairement clairement comme une ligne horizontale mais plutôt comme une pente (comme illustré ultérieurement sur les fig. 7.16 et 7.19). Ceci peut avoir plusieurs raisons liées soit au courant capacitif soit à des réactions «parasites». Une équation empirique peut être utilisée pour tenir compte de ce problème (fig. 7.14)

$$I = I_{\text{da}} \left(1 + B \cdot (E - E_{1/2}) \right) \left[\frac{\exp^{nF(E - E_{1/2})/RT}}{1 + \exp^{nF(E - E_{1/2})/RT}} \right] \quad (7.37)$$

Le cas $B = 0$ correspond à l'équation (7.36).

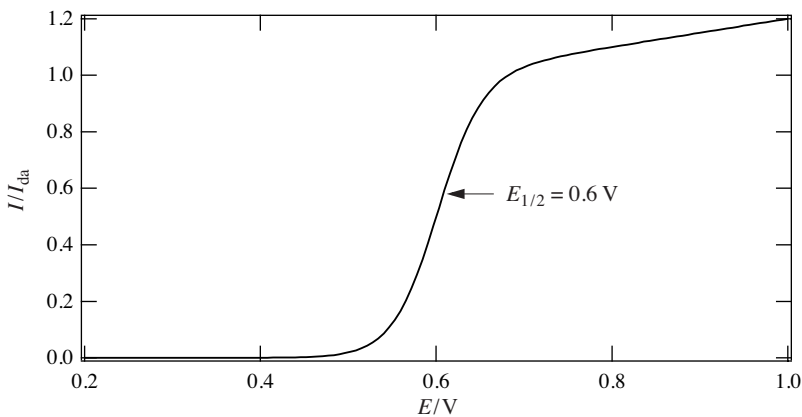


Fig. 7.14 Illustration de l'équation (7.37) avec $n = 1$ et $B = 0,5$.

7.4 ÉLECTRODES À ÉPAISSEUR DE COUCHE DE DIFFUSION CONTRÔLÉE

7.4.1 Electrode tournante

L'électrode tournante a été une des premières techniques capables de générer des courants stationnaires de diffusion. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne sur une électrode disque un pompage du liquide dans lequel il est immergé (fig. 7.15).

Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion δ en fonction de la vitesse angulaire ω (s^{-1} ou Hz).

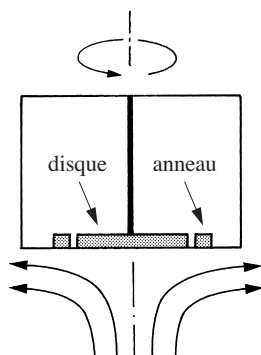


Fig. 7.15 Flux hydrodynamique sous une électrode disque et une électrode anneau en rotation.

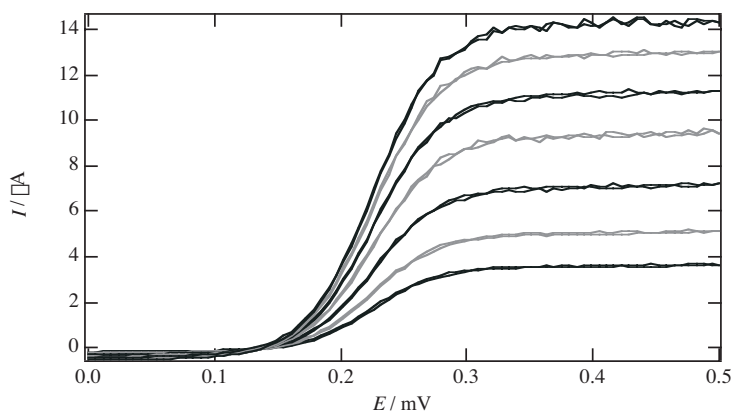


Fig. 7.16 Oxydation de Ferrocène-méthanol 0,25 mM dans NaCl 50 mM sur une électrode tournante d'or (diamètre = 3 mm). Vitesse de rotation : 200, 400, 800, 1400, 2000, 2600 & 3000 tours/mn. Vitesse de balayage en potentiel = 10 mV · s⁻¹ aller et retour. On peut noter des instabilités de courant aux hautes vitesses de rotation (Olivier Bagel, EPFL).

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (7.38)$$

δ est donné en centimètres si le coefficient de diffusion D et ν la viscosité cinématique égale au rapport de la viscosité sur la densité sont donnés en cm² · s⁻¹ ($\nu = 0,01$ cm² · s⁻¹ pour l'eau).

En laboratoire, les vitesses de rotation ($f = \omega/2\pi =$ tours · s⁻¹) varient environ entre

$$2 < \frac{\omega}{2\pi} < 50 \text{ Hz}$$

car à des vitesses plus élevées, on risque d'atteindre un régime turbulent. En pratique, on enregistre des courbes courant-tension à différentes vitesses de rotation comme illustré en figure 7.16.

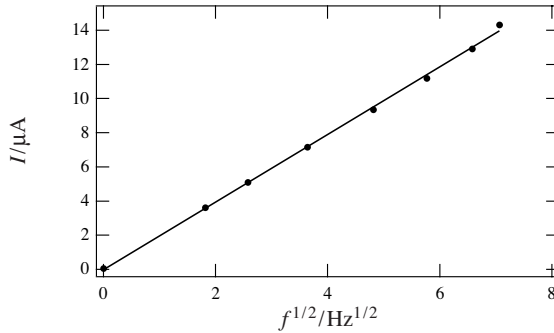


Fig. 7.17 Variation du courant limite de diffusion anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation calculée à partir des données de la figure 7.16. Pente = $2 \mu\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}$. Ceci donne une valeur du coefficient de diffusion. $D = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ensuite, on trace le courant limite de diffusion en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation (fig. 7.17) pour calculer le coefficient de diffusion du réactif si on connaît la concentration, ou inversement pour connaître la concentration si on connaît le coefficient de diffusion.

Dans le cas d'une électrode disque tournante, le potentiel de demi-vague est donné par les équations (7.35) et (7.38) soit

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_{\text{R}}^{2/3}}{D_{\text{O}}^{2/3}} \right] \quad (7.39)$$

L'électrode *wall-jet* avec un jet de solution projeté contre l'électrode à la manière d'un jet d'arrosage contre un mur est une autre technique, similaire par nature à l'électrode tournante.

Les électrodes tournantes peuvent comprendre non seulement une électrode disque comme décrit ci-dessus, mais aussi une électrode à anneau concentrique à l'extérieur de l'électrode disque. Cet arrangement à disque et à anneau concentriques permet l'étude électrochimique sur l'électrode à anneau des espèces générées sur l'électrode disque qui sous l'effet du pompage illustré en figure 7.15 passent sous l'anneau. Evidemment, seule une fraction des espèces générées peuvent être oxydées ou réduites sur l'électrode à anneau. Cette fraction dépend des caractéristiques géométriques du disque et de l'anneau et on définit le **facteur de collection** comme le rapport des courants limites anneau/disque.

7.4.2 Microélectrodes

Un des faits marquants de l'électrochimie dans les années huitante a été l'avènement des microélectrodes, c'est-à-dire d'électrodes dont une des dimensions caractéristiques est de l'ordre de quelques microns (rayon dans le cas des

microdisques et des microhémisphères, largeur de bandes dans le cas des microbandes, etc.). La caractéristique des microélectrodes est l'établissement d'un flux de diffusion cylindrique ou hémisphérique conduisant à un fort accroissement du transfert de matière. Les couches de diffusion ainsi créées sont soit hémisphériques dans le cas des microdisques et des microhémisphères (fig. 7.18), soit hémicylindriques dans le cas des microbandes.

L'épaisseur de la couche de diffusion est alors entièrement déterminée par la géométrie de l'électrode et est peu influencée par la convection en solution. Néanmoins, seules les électrodes microdisques et microhémisphères donnent des courants stationnaires limités par la diffusion.

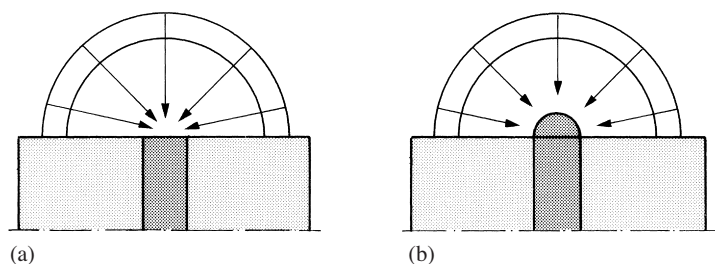


Fig. 7.18 Section des microélectrodes : microdisques (a) et microhémisphères (b). Diffusion sphérique : les courbes d'équiconcentration sont des hémisphères.

Microélectrode hémisphérique

Pour une électrode hémisphérique de rayon r_{hs} , l'expression de la couche de diffusion δ est

$$\delta = r_{hs} \quad (7.40)$$

et le courant stationnaire de diffusion est alors directement proportionnel au rayon r_{hs} , au coefficient de diffusion D et à la concentration en solution c du réactif

$$I_d = 2\pi n F D c r_{hs} \quad (7.41)$$

Pour démontrer cette relation, considérons le flux molaire J_m , soit le nombre de moles de réactifs par unité de temps rentrant dans des hémisphères concentriques, soit encore le produit du flux dû au gradient de concentration donné ici en coordonnées sphériques par l'aire de l'hémisphère

$$J_m = 2\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (7.42)$$

quel que soit le rayon r .

Une intégration à flux constant nous permet d'obtenir la concentration

$$\left[c \right]_{r=r_{\text{hs}}}^{r=\infty} = \left[\frac{-J}{2\pi D r} \right]_{r=r_{\text{hs}}}^{r=\infty} \quad (7.43)$$

soit

$$c(r_{\text{hs}}) = c(\infty) - \frac{J}{2\pi D r_{\text{hs}}} \quad (7.44)$$

Lorsque le courant atteint sa valeur limite de diffusion, la concentration à la surface de l'électrode hémisphérique est nulle, et par conséquent on retrouve l'équation (7.41).

Microélectrode disque

Dans le cas d'une électrode microdisque de rayon r_d , il est possible de démontrer par un calcul assez long que l'épaisseur de la couche de diffusion δ est

$$\delta = \frac{\pi r_d}{4} \quad (7.45)$$

et le courant stationnaire de diffusion est alors proportionnel à la concentration au sein de la solution $c = c(\infty)$, au coefficient de diffusion D du réactif et au rayon r_d

$$I_d = 4 n F D c r_d \quad (7.46)$$

La figure 7.19 illustre une réaction d'oxydation sur une électrode microdisque.

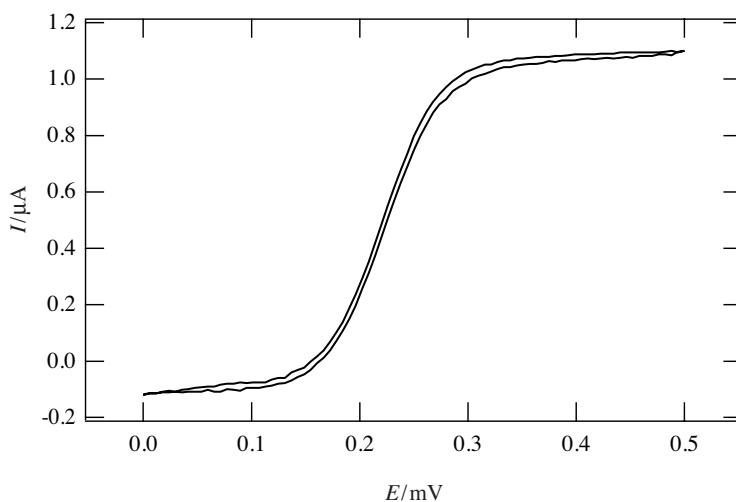


Fig. 7.19 Oxydation de ferrocène-méthanol sur une électrode microdisque de platine. Rayon : 10 μm . Mêmes conditions que pour la figure 7.16. Vitesse de balayage en potentiel = 1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Olivier Bagel, EPFL).

Microélectrode disque encastré

Dans le cas de microdisques encastrés (fig. 7.20), on a deux régimes de diffusion: diffusion linéaire dans le microcylindre de solution présente au-dessus de l'électrode, et diffusion hémisphérique dans le reste de la solution, telle celle obtenue pour une électrode microdisque.

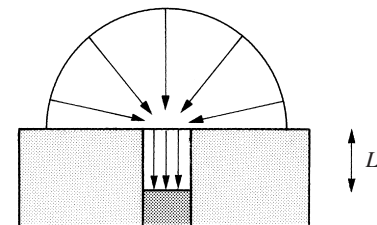


Fig. 7.20 Electrode microdisque encastrée.

L'équation de continuité du flux de réactifs vers l'électrode donne alors

$$I_d = \frac{nFADc_L}{L} = \frac{nFAD(c - c_L)}{\delta} \quad (7.47)$$

où c_L est la concentration du réactif en régime stationnaire à la sortie du cylindre et où δ est donné par l'équation (7.45). En éliminant la concentration c_L de l'équation (7.47), on obtient par substitution

$$I_d = \frac{nFADc}{L + \delta} \quad (7.48)$$

Cette microélectrode encastrée se comporte comme une électrode pour laquelle l'épaisseur apparente de la couche de diffusion est $L + \delta$.

Potentiel de demi-vague

Pour toutes ces géométries de microélectrodes, l'épaisseur de la couche de diffusion est entièrement déterminée par la géométrie de l'électrode et indépendante du coefficient de diffusion. Ainsi, le potentiel de demi-vague est donné par

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{D_R}{D_O} \right] \quad (7.49)$$

Les microélectrodes ont beaucoup d'avantages par rapport aux électrodes classiques. En particulier, elles permettent de faire de la voltamétrie dans des milieux très résistants comme dans des solvants gelés, des solvants organiques sans électrolyte support, voire dans des fluides supercritiques. En effet, la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est plus petite dans le cas des microélectrodes. Ce point est repris en détail à la section 7.8.

7.4.3 Electrode microbande dans un écoulement laminaire

Les électrodes microbandes et microhémicylindriques ne permettent pas de mesurer des courants limites de diffusion dans les solutions stagnantes. En effet, la diffusion hémicylindrique observée pour ces systèmes n'est pas aussi efficace que la diffusion sphérique pour le transport des réactifs vers l'électrode. Néanmoins, si ces microélectrodes sont placées dans des canaux d'épaisseur telle que l'écoulement y soit laminaire (fig. 7.21), alors il est possible de mesurer des courants limites de diffusion

$$I = 0,6454 nFc^b L \left(\frac{D^2 l^2 F_V}{h^2 d} \right)^{1/3} \quad (7.50)$$

où c et D sont la concentration en solution et le coefficient de diffusion de l'espèce réagissant, l et L la largeur et la longueur de la microbande, F_V le débit volumique, $2h$ et d la hauteur et la largeur du canal.

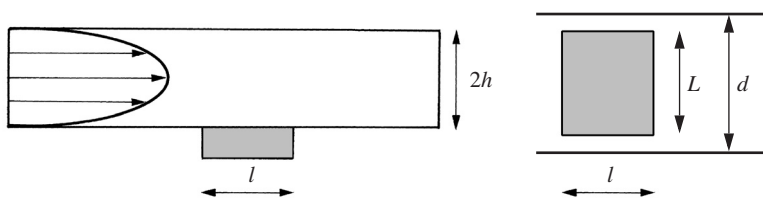


Fig. 7.21 Electrode microbande dans un microcanal avec flux laminaire.

7.4.4 Electrode recouverte d'une membrane

Si une électrode est recouverte d'une membrane poreuse (fig. 7.22), par exemple une membrane polymère, où le coefficient de diffusion y est plus faible qu'en solution, l'épaisseur de la membrane pourra être considérée *de facto* comme l'épaisseur de la couche de diffusion.

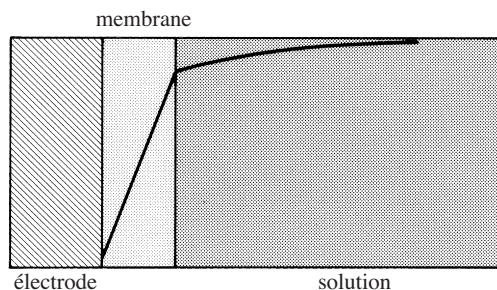


Fig. 7.22 Profil de concentration du réactif dans le cas d'une électrode recouverte d'une membrane poreuse. Le gradient de concentration a lieu principalement dans la membrane.

Le courant limite de diffusion est alors

$$I = \frac{nFAcD_m}{\delta_m} \quad (7.51)$$

où D_m et δ_m sont le coefficient de diffusion dans la membrane et l'épaisseur de cette dernière. Ceci sera démontré de façon rigoureuse à la fin du chapitre 8.

7.4.5 Micro-interfaces liquide | liquide

Il existe deux méthodes principales pour supporter des interfaces liquide | liquide. La première méthode consiste à micro-usiner des microtrous, par exemple par photo-ablation laser, dans des films de polymères (e.g. PolyÉthylène Téréphthalate (PET)). En plaçant une phase liquide de part et d'autre du film, nous obtenons ainsi des micro-interfaces liquide | liquide (fig. 7.23).

Le passage des ions à travers ces micro-interfaces est caractérisé par des courants limites de diffusion comme ceux observés dans le cas des microélectrodes métalliques légèrement encastrées, la différence majeure étant que le coefficient de diffusion des ions dans les deux phases adjacentes ne sont pas les mêmes. Ainsi, le potentiel de demi-vague dans le cas d'une réaction de transfert d'ion est donné par

$$\Delta_o^w \phi_{1/2} = \Delta_o^w \phi^{\ominus /} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{D^w}{D^o} \frac{L^o + \pi r_d / 4}{L^w + \pi r_d / 4} \right] \quad (7.52)$$

où z est la charge de l'ion et où L^o et L^w sont les renforcements de l'interface du côté organique et aqueux respectivement.

La deuxième consiste à utiliser des micropipettes de verre que l'on obtient par étirage. Ces micropipettes ont des pointes dont le diamètre peut être inférieur au

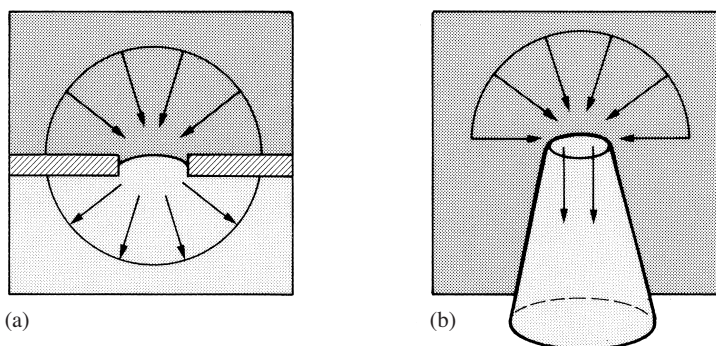


Fig. 7.23 Micro-interfaces liquide | liquide supportées par un microtrou dans un film polymère (a) et par la pointe d'une micropipette en verre (b).

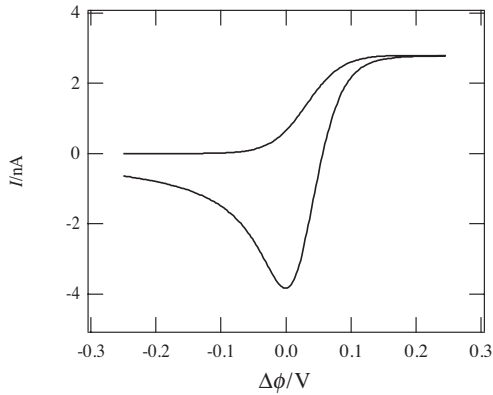


Fig. 7.24 Simulation d'une réaction de transfert d'ion à travers une interface liquide/liquide supportée au bout d'une pipette de 20 μm de diamètre (R. Ferrigno, EPFL).

micron. Les micro-interfaces supportées sur micropipettes ont la particularité que le mouvement des ions de l'extérieur vers l'intérieur de la micropipette donne lieu à un courant limite de diffusion (diffusion à symétrie sphérique), tandis que le mouvement en retour de l'intérieur vers l'extérieur se fait de façon transitoire (diffusion linéaire semi-infinie)(fig. 7.24).

7.5 RÉACTIONS QUASI RÉVERSIBLES – COURANT LIMITÉ PAR LA DIFFUSION ET LA CINÉTIQUE

7.5.1 Courbe courant-tension

En jargon électrochimique, une réaction est quasi réversible si le courant obtenu est contrôlé à la fois par la cinétique de la réaction électrochimique à l'électrode et par le transfert de matière. Ainsi, le courant peut être écrit comme un courant de diffusion

$$I = nFA D_O \frac{(c_O(0) - c_O(\infty))}{\delta_O} = -nFA D_R \frac{(c_R(0) - c_R(\infty))}{\delta_R} \quad (7.53)$$

ou comme un courant contrôlé par la cinétique

$$I = nFA (k_a c_R(0) - k_c c_O(0)) \quad (7.54)$$

En éliminant dans cette équation les concentrations à l'électrode données pour les équations (7.32) et (7.33), on obtient une expression du courant en fonction des constantes de vitesse électrochimiques

$$I = \frac{nFA (k_a c_R(\infty) - k_c c_O(\infty))}{1 + \frac{k_a \delta_R}{D_R} + \frac{k_c \delta_O}{D_O}} \quad (7.55)$$

Si la réaction inverse peut être ignorée (large surtension), cette équation se réduit, par exemple dans le cas d'une oxydation, à

$$I = \frac{nFA k_a c_R(\infty)}{1 + \frac{k_a \delta_R}{D_R}} \quad (7.56)$$

L'équation (7.56) est intéressante pour déterminer dans quelle situation une réaction d'électrode est contrôlée par la diffusion ou par la cinétique :

Si $\frac{k_a \delta_R}{D_R} \gg 1$ alors $I = \frac{nFA D_R c_R(\infty)}{\delta_R}$ Contrôle par la diffusion en solution

Si $\frac{k_a \delta_R}{D_R} \ll 1$ alors $I = nFA k_a c_R(\infty)$ Contrôle par la cinétique sur l'électrode

Dans le cas de l'électrode tournante, l'équation (7.55) peut s'écrire

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA (k_a c_R(\infty) - k_c c_O(\infty))} \left[1 + \frac{k_a D_R^{-2/3} + k_c D_O^{-2/3}}{0,62 \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \right] \quad (7.57)$$

Dans la zone de potentiel où $k_a \gg k_c$, cette équation se réduit à

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA k_a c_R(\infty)} \left[1 + \frac{k_a D_R^{-2/3}}{0,62 \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \right] \quad (7.58)$$

Ainsi, en traçant I^{-1} en fonction de $\omega^{-1/2}$ pour différentes valeurs du potentiel d'électrode, on obtient la vitesse k_a en fonction du potentiel et on peut vérifier ainsi si le système obéit à la loi de Butler-Volmer donnée par l'équation (7.22).

La figure 7.25 montre que les résultats de la figure 7.16 correspondent plutôt à une réaction réversible, car toutes les lignes convergent vers l'origine ($k_a \rightarrow \infty$). Néanmoins, une étude fine à partir des données de la figure 7.25 permet de tracer $\log k_a$ en fonction du potentiel quand $\omega \rightarrow \infty$ comme l'illustre la figure 7.26. Ainsi, la valeur obtenue au potentiel de demi-vague $E_{1/2} = 0,225$ V nous donne la constante de vitesse standard, soit $k^\ominus = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur obtenue pour une seule concentration de ferrocène-méthanol et une seule concentration d'électrolyte support est simplement donnée pour illustrer la méthodologie qui atteint ses limites quand les points convergent vers l'origine ($k^\ominus > 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette valeur obtenue peut être considérée comme une limite inférieure, la méthodologie ne permettant pas d'avoir accès à des valeurs supérieures.

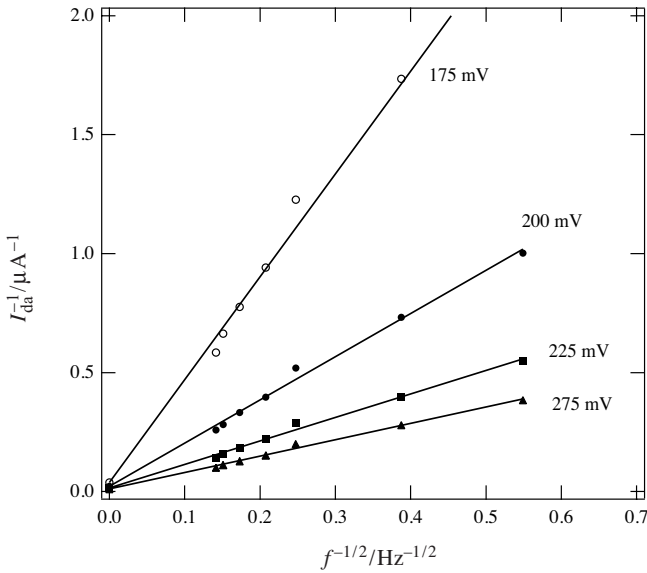


Fig. 7.25 Application de l'équation (7.58) aux données de la figure 7.16.

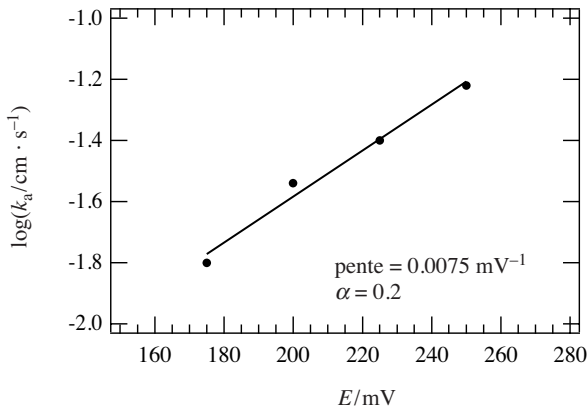


Fig. 7.26 Application de l'équation (7.58) aux données de la figure 7.25.

De même, dans le cas de microélectrodes hémisphériques ayant différentes tailles, on a

$$\frac{1}{I} = \frac{1 + r \left[\frac{k_a}{D_R} + \frac{k_c}{D_O} \right]}{nFA(k_a c_R(\infty) - k_c c_O(\infty))} \quad (7.59)$$

Pour une oxydation où $k_a \gg k_c$, cette équation se simplifie pour donner

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA k_a c_R(\infty)} + \frac{r}{nFA D_R c_R(\infty)} \quad (7.60)$$

Un graphe de l'inverse du courant en fonction du rayon de la microélectrode utilisée permet de mesurer la constante de vitesse anodique.

Si, pour des raisons pratiques, il n'est pas possible de faire varier le transport de matière vers l'électrode, il est tout de même possible d'extraire des informations cinétiques à partir de la mesure d'une seule courbe stationnaire courant-tension.

Comme le montrent les équations (7.12) et (7.14), le rapport des constantes de vitesse de réduction et d'oxydation est une fonction du potentiel appliqué

$$\frac{k_a}{k_c} = \exp^{nF(E-E^{\ominus})/RT} \quad (7.61)$$

Ainsi, en combinant cette équation et les valeurs des concentrations interfaciales exprimées en fonction des courants limites (7.32) et (7.33), on obtient

$$I = nFA k_a \left[c_R(\infty) \left(1 - \frac{I}{I_{da}} \right) - c_O(\infty) \left(1 - \frac{I}{I_{dc}} \right) e^{-nF(E-E^{\ominus})/RT} \right] \quad (7.62)$$

Dans le cas où $c_O(\infty) = 0$, l'équation du courant devient

$$I = nFA k_a \left[c_R(\infty) \left(1 - \frac{I}{I_{da}} \right) - \frac{\delta_O I e^{-nF(E-E^{\ominus})/RT}}{nFA D_O} \right] \quad (7.63)$$

ou encore en substituant les équations (7.12) et (7.14)

$$\frac{I}{I_{da}} = \frac{nFA c_R(\infty) k^{\ominus} e^{\alpha nF(E-E^{\ominus})/RT}}{\left[I_{da} + nFA c_R(\infty) k^{\ominus} e^{\alpha nF(E-E^{\ominus})/RT} + \frac{\delta_O}{D_O} I_{da} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus})/RT} \right]} \quad (7.64)$$

Le graphe 7.27 illustre l'effet de la cinétique de la réaction d'électrode sur la courbe stationnaire courant-tension. Plus le coefficient de diffusion est faible, plus le décrochage par rapport à la courbe correspondant à une réaction réversible a lieu pour des constantes standard de vitesse plus faibles.

L'effet de la cinétique est très visible sur les graphes $\ln [I/(I_{da} - I)]$ en fonction du potentiel. En effet, la relation linéaire obtenue pour les systèmes réversibles n'est plus respectée comme l'illustre la figure 7.28.

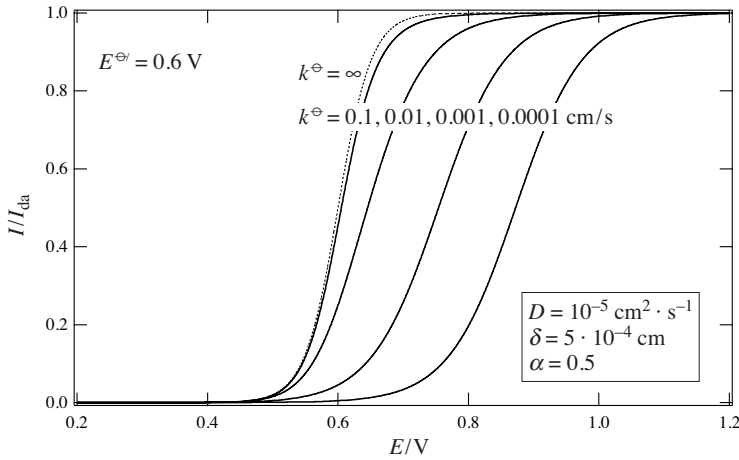


Fig. 7.27 Influence de la cinétique de la réaction pour des systèmes quasi réversibles ($n = 1$).

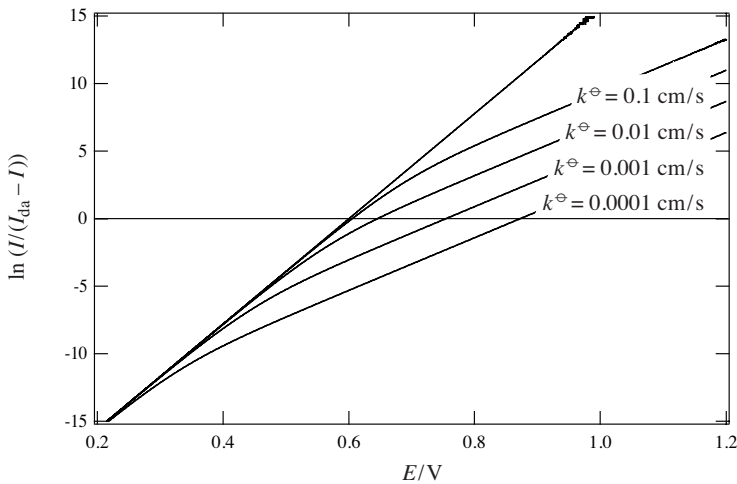


Fig. 7.28 Graphe $\ln [I/(I_{da} - I)]$ en fonction du potentiel pour les valeurs du graphe 7.27.

7.5.2 Influence de la chute ohmique

Si pour des raisons expérimentales, la tension d'électrode ne peut être contrôlée de façon précise (e.g. électrode de référence éloignée, solution très résistive, matériaux d'électrode peu conducteurs, etc.) la tension appliquée à l'aide du potentiostat n'est plus égale à la tension d'électrode mais contient aussi une contribution de la chute ohmique en série. Ainsi, on a :

$$E_{\text{électrode}} = E_{\text{appliquée}} - R_S I \quad (7.65)$$

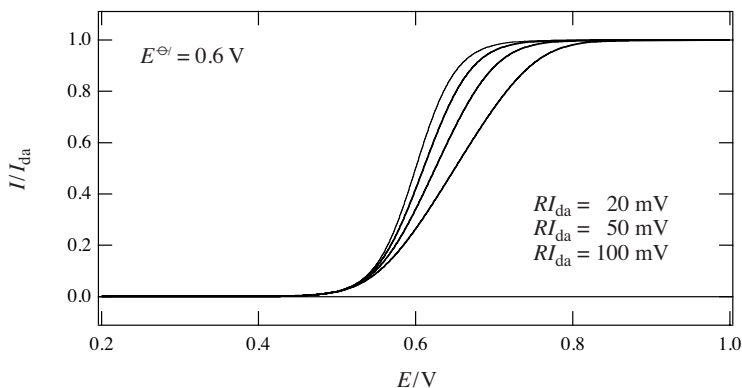


Fig. 7.29 Influence de la chute ohmique sur une courbe courant-tension en régime stationnaire ($n = 1$).

La courbe courant tension se trace bien sûr en fonction du potentiel appliqué et non du potentiel réel. Les courbes ainsi enregistrées sont déformées comme illustrées sur la figure 7.29.

7.5.3 Remarques sur les mesures expérimentales des constantes de vitesse

On ne répètera jamais assez que pour obtenir des valeurs fiables de constantes de vitesse d'une réaction rédox, il est nécessaire de répéter les mesures non seulement pour différentes concentrations de réactifs mais aussi pour différentes concentrations d'électrolytes support. L'«ennemi public numéro un» des mesures électrocinétiques est la chute ohmique non compensée (sect. 7.8). Ainsi, en changeant la concentration de l'électrolyte support, on varie la chute ohmique mais pas les valeurs de constantes de vitesse. Plus la géométrie de la cellule est optimale, plus la concentration de l'électrolyte support est élevée, plus faible sera la chute ohmique et plus fiables seront les résultats expérimentaux.

L'«ennemi numéro deux» dans le cas des électrodes solides est sans aucun doute l'état de surface de l'électrode. Le polissage des électrodes est un procédé souvent jugé rébarbatif. Néanmoins, un bon polissage est une condition *sine qua non* pour la mesure de résultats fiables. Ceci est illustré sur la figure 7.30. Les données expérimentales sont similaires à celles de la figure 7.25 la seule différence provenant du polissage de l'électrode qui dans le cas de la figure 7.30 peut être considéré comme «baclé». Ainsi, sur une électrode mal polie une réaction réversible peut apparaître comme quasi réversible, les droites de la figure 7.30 ne convergeant pas vers l'origine. La constante standard de vitesse obtenue à partir des données de cette figure est un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue à partir des données de la figure 7.25. Il est utile de rappeler que les constantes de vitesse de réactions électrochimiques mesurées par ampérométrie ne sont souvent que des limites inférieures limitées par la méthodologie.

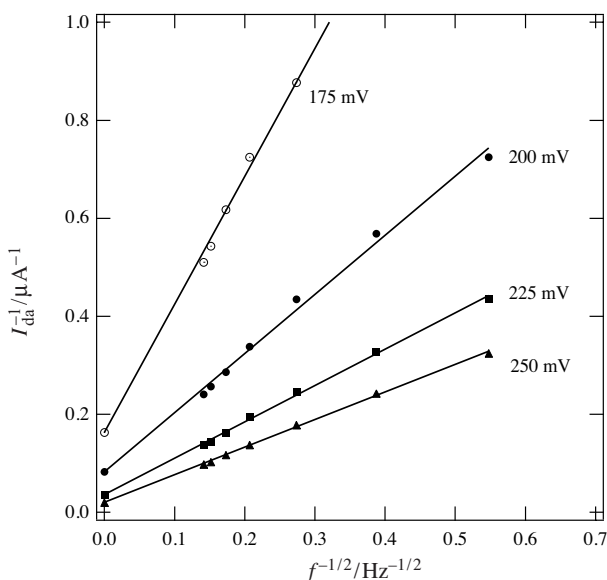


Fig. 7.30 Résultats similaires à ceux de la figure 7.25 sur une électrode « mal polie ». Ces mesures donnent une valeur de constante de vitesse standard égale à $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Olivier Bagel, EPFL).

Une électrode mal polie n'est pas électro-active de manière uniforme sur toute sa surface en contact avec la solution, et il est possible de démontrer que les courbes de courant-tension mesurées sur des électrodes partiellement bloquées ont des caractéristiques de réaction lente.

Etant donné les difficultés expérimentales pour obtenir des valeurs fiables des constantes de vitesse, il n'est pas surprenant qu'un certain nombre de valeurs publiées dans la littérature sont dues plutôt aux artefacts expérimentaux qu'à la vitesse de réaction *per se*.

7.6 RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES – COURANT LIMITÉ PAR LA CINÉTIQUE ET LA DIFFUSION

Dans le jargon électrochimique, un système est dit irréversible si la cinétique de la réaction est lente. Pour donner un ordre de grandeur, la constante de vitesse standard k^\ominus est inférieure à $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, dans le cas d'une oxydation, on peut négliger la réaction inverse, c'est-à-dire le courant cathodique.

Ainsi, en combinant l'équation de Butler-Volmer

$$\begin{aligned}
 I &= nFA k^\ominus \left[c_R(0) e^{\alpha nF(E-E^\ominus)/RT} - c_O(0) e^{-(1-\alpha)nF(E-E^\ominus)/RT} \right] \\
 &\cong nFA k^\ominus c_R(0) e^{\alpha nF(E-E^\ominus)/RT}
 \end{aligned} \quad (7.66)$$

avec la concentration interfaciale donnée par l'équation (7.32), on obtient

$$I = \frac{k^{\ominus} \delta_R}{D_R} (I_{da} - I) e^{\alpha n F (E - E^{\ominus'}) / RT} \quad (7.67)$$

En développant l'équation (7.67), on peut exprimer la courbe courant-tension de la même manière que nous l'avons fait pour le cas des systèmes réversibles

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{D_R}{k^{\ominus} \delta_R} \right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I}{I_{da} - I} \right) \quad (7.68)$$

Le graphe 7.31 montre que dans le cas des réactions lentes, on retrouve les mêmes courbes courant-tension que celles de la figure 7.27.

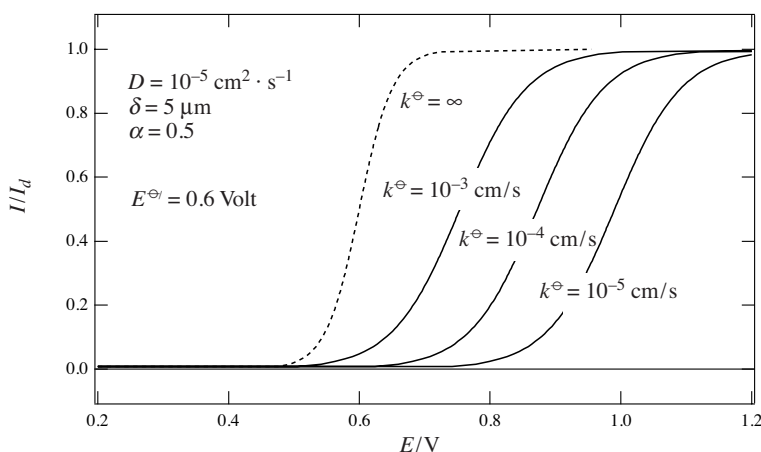


Fig. 7.31 Evolution des courbes courant-tension dans le cas de systèmes irréversibles ($n = 1$).

7.7 RÉACTIONS QUASI RÉVERSIBLES – COURANT LIMITÉ PAR LA DIFFUSION, LA MIGRATION ET LA CINÉTIQUE

Lorsque la concentration en électrolyte support n'est pas suffisante, il n'est plus possible de négliger la migration. Le flux de diffusion-migration s'écrit

$$\begin{aligned} J &= - \left[D \mathbf{grad} c(x) + \frac{z F D c(x)}{RT} \mathbf{grad} \phi(x) \right] \\ &= - D e^{-z F \phi(x) / RT} \mathbf{grad} \left[c(x) \cdot e^{z F \phi(x) / RT} \right] \end{aligned} \quad (7.69)$$

où $\phi(x)$ est le potentiel en solution.

En régime stationnaire, le flux est constant et on en déduit que

$$J \int_0^{\delta} e^{zF\phi(x)/RT} dx = -\frac{D}{\delta} \left[c(\infty) \cdot e^{zF\phi(\infty)/RT} - c(0) \cdot e^{zF\phi(0)/RT} \right] \quad (7.70)$$

Ainsi, le courant est donné pour les systèmes réversibles par

$$\begin{aligned} I &= nFA D_O \left(c_O(0) \cdot e^{z_O F\phi(0)/RT} - c_O(\infty) \right) / \delta_O \int_0^{\delta_O} e^{z_O F\phi(x)/RT} dx \\ &= -nFA D_R \left(c_R(0) \cdot e^{z_R F\phi(0)/RT} - c_R(\infty) \right) / \delta_R \int_0^{\delta_R} e^{z_R F\phi(x)/RT} dx \end{aligned} \quad (7.71)$$

ou comme un courant contrôlé par la cinétique pour les systèmes quasi-réversibles

$$I = nFA \left(k_a c_R(0) - k_c c_O(0) \right) \quad (7.72)$$

En éliminant dans cette équation les concentrations à l'électrode données pour les équations (7.32) et (7.33), on obtient une expression du courant en fonction des constantes de vitesse électrochimiques

$$I = \frac{nFA \left(k_a c_R(\infty) e^{-z_R F\phi_2/RT} - k_c c_O(\infty) e^{-z_O F\phi_2/RT} \right)}{1 + \frac{k_a \delta_R e^{-z_R F\phi_2/RT} \int_0^{\delta_R} e^{z_R F\phi(x)/RT} dx}{D_R} + \frac{k_c \delta_O e^{-z_O F\phi_2/RT} \int_0^{\delta_O} e^{z_O F\phi(x)/RT} dx}{D_O}} \quad (7.73)$$

en posant $\phi(0) = \phi_2$. Si la réaction inverse peut être ignorée (large surtension), cette équation se réduit, par exemple dans le cas d'une oxydation, à

$$I = \frac{nFA k_a c_R(\infty) e^{-z_R F\phi_2/RT}}{1 + \frac{k_a \delta_R e^{-z_R F\phi_2/RT} \int_0^{\delta_R} e^{z_R F\phi(x)/RT} dx}{D_R}} \quad (7.74)$$

Ainsi, en prenant l'inverse de l'équation (7.74), on obtient

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA k_a c_R(\infty)} \left[1 + \frac{k_a \delta_R \int_0^{\delta_R} e^{z_R F\phi(x)/RT} dx}{D_R} \right] \quad (7.75)$$

7.8 ASPECTS EXPÉRIMENTAUX DE L'AMPÉROMÉTRIE

7.8.1 Chute ohmique pour une électrode plane

Nous avons vu à la section 7.1 que l'ampérométrie se pratique à l'aide de trois électrodes et d'un potentiostat. Ce paragraphe a pour but d'expliquer comment positionner les électrodes les unes par rapport aux autres.

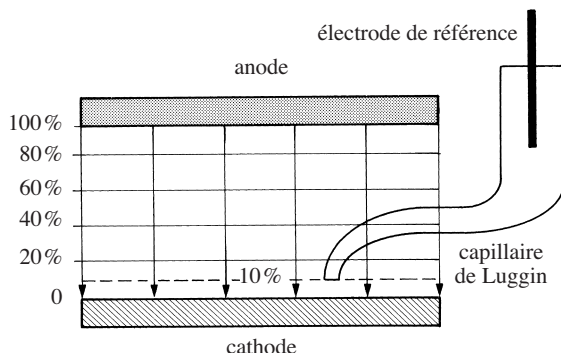


Fig. 7.32 Distribution des lignes équipotentielles (lignes horizontales) et des lignes de courant (flèches verticales de l'anode à la cathode) dans une cellule à électrodes planes parallèles.

Le potentiostat a pour mission de faire passer du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Si nous avons deux électrodes parallèles et de même taille, les lignes de courant sont normales aux électrodes tandis que les équipotentielles sont parallèles à la surface des électrodes comme l'illustre la figure 7.32.

Dans ce cas, afin de contrôler le potentiel de l'électrode de travail, il faut placer l'électrode de référence le plus près possible de la surface de l'électrode de travail afin de contrôler la tension entre l'électrode de travail et la solution. Placer directement une électrode de référence n'est pas chose pratique et il est de coutume de placer un pont salin terminé par un capillaire appelé *capillaire de Luggin*.

Dans l'exemple de la figure 7.32, la différence des potentiels internes de l'anode et de la cathode $\phi^A - \phi^C$ est la somme de la différence de potentiel métal | solution à l'anode $\phi^A - \phi^{SA}$, de la chute de potentiel $\phi^{SA} - \phi^{SC}$ dans la solution due au passage du courant à travers un milieu résistif (loi d'Ohm) et de la différence de potentiel à l'interface solution | métal à la cathode $\phi^{SC} - \phi^C$. Ceci est illustré de façon schématique par la figure 7.33.

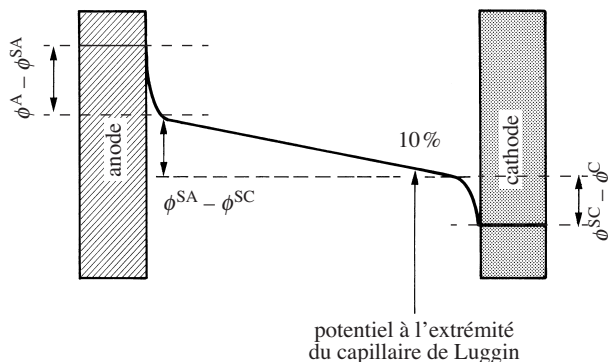


Fig. 7.33 Distribution du potentiel entre l'anode et la cathode.

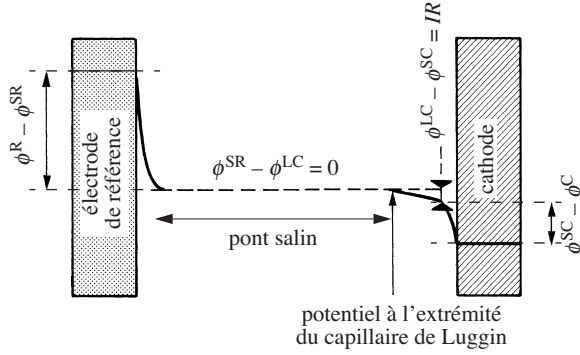


Fig. 7.34 Distribution du potentiel entre l'électrode de référence et la cathode.

Dans la mesure où un courant négligeable (quelques picoampères) passe entre la cathode et l'électrode de référence, tout le pont salin est au même potentiel (fig. 7.34). Ainsi, en plaçant l'extrémité du capillaire de Luggin sur une équipotentielle, la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail $\phi^R - \phi^C$ est la somme de la différence de potentiel à la surface de l'électrode de référence $\phi^R - \phi^{SR}$, de la chute de potentiel à l'intérieur du capillaire $\phi^{SR} - \phi^{LC}$ qui est négligeable, de la chute ohmique en solution dans la partie où passe le courant entre l'anode et la cathode $\phi^{LC} - \phi^{SC}$ ($= 10\%$ de $\phi^{SA} - \phi^{SC}$ dans l'exemple de la figure 7.32) et de la différence de potentiel à la surface de la cathode $\phi^{SC} - \phi^C$.

Nous avons vu au paragraphe 2.1.2 que le potentiel d'électrode défini comme la différence de potentiel E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence s'écrivait

$$E = \phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}} = \phi^{\text{Cu}^{\text{II}}} - \phi^{\text{C}} + \phi^{\text{C}} - \phi^{\text{R}} + \phi^{\text{R}} - \phi^{\text{Cu}^{\text{I}}} \quad (7.76)$$

où Cu^{II} et Cu^{I} se rapportent aux fils de cuivre liant l'électrode de travail (ici la cathode dans l'exemple de la figure 7.32) et l'électrode de référence respectivement au voltmètre. Ainsi, le potentiel d'électrode mesuré expérimentalement E_{exp} est égal au potentiel d'électrode E plus une partie de la chute ohmique en solution $\phi^{\text{LC}} - \phi^{\text{SC}}$ ($= 10\%$ de $\phi^{\text{SA}} - \phi^{\text{SC}}$). Cette dernière contribution s'appelle la **chute ohmique**. On écrira ainsi comme pour l'équation (7.65)

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{mesurée}} = E + IR_{\text{S}} \quad (7.77)$$

où I est le courant passant entre l'électrode de travail et la contre-électrode et R_{S} est la résistance de la solution pour la partie située entre l'équipotentielle correspondant à l'extrémité du capillaire de Luggin et l'équipotentielle en solution à la surface de l'électrode de travail.

Il est bon de rappeler que la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la solution comprend un terme thermodynamique (chap. 2) et un terme de surtension cinétique.

La configuration des électrodes parallèles telle qu'illustrée en figure 7.32 est quelques fois utilisée en électrosynthèse. Néanmoins, dans le cas particulier de la synthèse, il est souvent utile de séparer l'anode de la cathode par une membrane soit poreuse soit échangeur d'ions. Ainsi, les produits générés sur les deux électrodes ne se mélangent pas. Les cellules d'électrosynthèse sont rarement opérées par un potentiostat, et il est plus usuel de travailler soit en tension anode/cathode imposée soit en courant imposé.

7.8.2 Chute ohmique pour une électrode hémisphérique

En électrochimie analytique, il est usuel que l'électrode de travail ait une surface plus petite que celle de la contre-électrode. Dans ce cas, les lignes de courant convergent vers l'électrode de travail et les lignes équipotentiellles normales aux premières seront plus rapprochées lorsque les lignes de courant convergent et plus espacées lorsqu'elles divergent. Ceci a l'avantage que le placement du capillaire de Luggin devient moins critique comme illustrée sur la figure 7.35 pour une électrode hémisphérique.

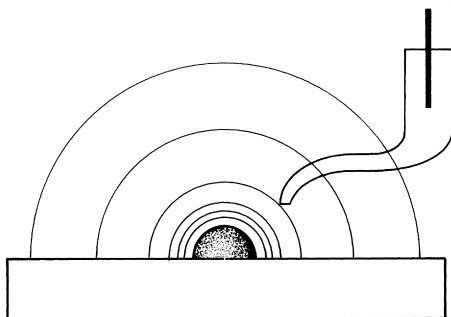


Fig. 7.35 Distribution schématique du potentiel pour une « mini-électrode » de travail prise ici hémisphérique pour l'exemple.

Dans le cas des électrodes planes, la chute ohmique dépend principalement du placement du capillaire de Luggin et de la résistivité de la solution. En effet, en utilisant l'équation (4.28), on a

$$IR_s = jS \cdot \frac{\rho l}{S} = \rho l j \quad (7.78)$$

où j est la densité de courant, l la distance entre l'électrode de travail et l'extrémité du capillaire de Luggin et ρ la résistivité de la solution. La chute ohmique est ainsi indépendante de la taille de l'électrode.

Dans le cas des microélectrodes, la chute ohmique décroît avec la taille de l'électrode. Ceci se démontre facilement dans le cas des électrodes hémisphériques. En effet, dans ce cas, la chute ohmique est donnée par l'équation (4.29) qui s'écrit

$$IR_S = jS \cdot \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{\text{électrode}}} - \frac{1}{R} \right) \equiv j2\pi r_{\text{électrode}}^2 \cdot \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_{\text{électrode}}} \right) = \rho j r_{\text{électrode}} \quad (7.79)$$

en faisant l'hypothèse que R , la distance entre l'extrémité du capillaire de Luggin et le centre de la microhémisphère, est grande par rapport au rayon de cette dernière. Ainsi, l'équation (7.78) montre que la chute ohmique décroît avec la taille de l'électrode, et que le placement du capillaire de Luggin importe peu. D'ailleurs, dans le cas de microélectrodes où les courants utilisés sont très faibles, il est possible d'utiliser l'électrode de référence comme contre-électrode. Dans ce cas, le potentiostat peut être remplacé par une simple source de tension.

7.8.3 Compensation de la chute ohmique

Pour pallier les problèmes de chute ohmique, il est souvent possible de rajouter à la valeur du potentiel d'électrode que l'on veut appliquer un terme de potentiel égal à IR_S . Il existe différents moyens expérimentaux pour compenser la chute ohmique, le plus courant étant un moyen analogique basé sur le principe du «*positive feedback*», l'autre moyen étant plutôt numérique pour les potentiostats digitaux.

Néanmoins, il est utile de rappeler que le meilleur moyen de lutter contre la chute ohmique passe d'abord par une bonne géométrie de cellule avec l'emploi de capillaires de Luggin. La compensation électronique n'est dans tous les cas que partielle et ne peut suffir à elle seule à nous affranchir des problèmes de chute ohmique.

En ce qui concerne les mesures de cinétique de réaction, l'impédance électrochimique décrite au chapitre 9 est conseillée car cette technique mesure la chute ohmique et ne requiert pas sa compensation.

MÉTHODES AMPÉROMÉTRIQUES D'ÉLECTRO-ANALYSE

Nous considérons dans ce chapitre des techniques ampérométriques où le potentiel d'électrode est imposé par un montage à trois électrodes tel que celui décrit à la section 7.1, et où le courant est mesuré en fonction du temps (ampérométrie transitoire). De plus, nous allons nous restreindre à l'étude de réactions d'électrodes réversibles, et donc limitées par la diffusion des réactifs et des produits. On fera donc l'hypothèse d'une cinétique électrochimique infiniment rapide (voir pour rappel la figure 7.2). Ainsi, les concentrations interfaciales des espèces oxydées et réduites seront reliées par l'équation de Nernst tandis que les concentrations en solution dépendront de la position et du temps; elles seront ainsi notées $c(x, t)$.

Avant de traiter des méthodes expérimentales d'électro-analyse, il est nécessaire d'étudier quelques aspects de l'ampérométrie transitoire afin d'étudier la réponse d'un système électrochimique suite à une variation de potentiel. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à des variations échelon, c'est-à-dire à des sauts de potentiel. Au chapitre 9, nous nous intéresserons à la réponse à des variations sinusoïdales, tandis qu'au chapitre 10, nous nous intéresserons à la réponse à des variations linéaires.

8.1 AMPÉROMÉTRIE TRANSITOIRE À POTENTIEL CONSTANT

En ampérométrie transitoire à potentiel constant appelée aussi *chronoampérométrie*, nous allons étudier la réponse en courant d'une électrode lors d'un saut de potentiel du potentiel d'équilibre à un potentiel appliqué.

Pour simplifier, nous allons considérer des oxydations anodiques, c'est-à-dire que l'on considère un saut de potentiel d'un potentiel d'équilibre à un potentiel supérieur:



8.1.1 Chronoampérométrie en diffusion linéaire semi-infinie pour une oxydation interfaciale complète

Considérons une réaction rédox réversible, c'est-à-dire une réaction dont la cinétique est très rapide et dont le courant est par conséquent contrôlé par la diffusion.

Si l'électrode est plane et de dimension classique (quelques millimètres ou plus), la diffusion sera linéaire semi-infinie et perpendiculaire à la surface de l'électrode.

Considérons un potentiel d'équilibre tel que la concentration initiale en espèces oxydées $c_O(x,0)$ soit négligeable, c'est-à-dire un potentiel d'équilibre bien inférieur au potentiel rédox formel ($E_{eq} < E^{\ominus'} - 120 \text{ mV}$). Ainsi, la solution ne contient quasiment que des espèces réduites ($c_O/c_R < 0,01$). Bien que dans l'absolu, la concentration en espèces oxydées ne puisse être nulle afin de satisfaire à l'équation de Nernst (7.1), qui impose que nous ayons formellement

$$c_O(x,0) = c_R(x,0) e^{nF(E_{eq} - E^{\ominus'})/RT} < 0,01 c_R(x,0) \quad (8.1)$$

nous prendrons les conditions initiales suivantes :

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) \approx 0 \quad (8.2)$$

La solution électrolytique étant considérée comme semi-infinie, nous faisons l'hypothèse que nous avons un réservoir infini d'espèces réduites, et écrivons ainsi :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) \approx 0 \quad (8.3)$$

Finalement, nous considérons un saut de potentiel d'électrode du potentiel d'équilibre, où R est réduit, à un potentiel où R est complètement oxydé à l'interface électrode/électrolyte, ce qui implique que la concentration interfaciale de R devient négligeable, et nous écrivons ainsi :

$$c_R(0,t) \approx 0 \quad \text{pour} \quad t > 0 \quad (8.4)$$

compte tenu de la remarque précédente sur l'approximation faite vis-à-vis de l'équation de Nernst. En terme de potentiel, cela veut dire que le potentiel d'équilibre est au moins 120 mV plus négatif que le potentiel rédox formel $E^{\ominus'}$ tandis que le potentiel appliqué pour $t > 0$ est au moins 120 mV plus positif que $E^{\ominus'}$.

Dans cette situation où seul un réactif est présent en solution à l'équilibre et est complètement oxydé à la surface de l'électrode suite à l'application d'un saut de potentiel, nous pouvons nous contenter de considérer que le transfert de matière de ce réactif.

Pour des réactions réversibles, le courant est limité par la vitesse d'arrivée des réactifs sur l'électrode (fig. 7.2). En présence d'un électrolyte support, nous pouvons négliger la migration et le courant s'exprime comme un flux de diffusion, ce qui ramené en unité d'ampère donne

$$I = nFA D_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (8.5)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, A l'aire de l'électrode et D_R le coefficient de diffusion de l'espèce réduite. L'équation

différentielle à résoudre est celle de la conservation de la matière, appelée aussi la **deuxième équation de Fick**

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (8.6)$$

Ce type d'équation différentielle se résout assez facilement en utilisant la **transformée de Laplace** définie pour une fonction F de la variable t par :

$$L\{F(t)\} \equiv \int_0^\infty e^{-st} F(t) dt = \bar{F}(s) \quad (8.7)$$

Parmi les propriétés de ces transformées, notons la transformation de la dérivée de la fonction F

$$L\left\{\frac{dF(t)}{dt}\right\} = s\bar{F}(s) - F(0) \quad (8.8)$$

et plus généralement la transformée de la dérivée n -ième

$$L\{F^{(n)}\} = s^n \bar{F}(s) - s^{n-1} F(0) - s^{n-2} F'(0) - \dots - F^{(n-1)}(0) \quad (8.9)$$

La transformée de Laplace de l'équation de Fick s'écrit ainsi

$$s\bar{c}_R(x,s) - c_R(x,0) = D_R \frac{\partial^2 \bar{c}_R(x,s)}{\partial x^2} \quad (8.10)$$

soit en réarrangeant,

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_R(x,s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D_R} \bar{c}_R(x,s) = -\frac{c_R(x,0)}{D_R} \quad (8.11)$$

La solution de cette équation, exprimée ici comme la somme de la solution de l'équation homogène et d'une solution particulière, est

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R(x,0)}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.12)$$

Les fonctions $A_R(s)$ et $B_R(s)$ peuvent être déterminées à partir des conditions aux limites. Sachant que la transformée de Laplace de la fonction $F(t) = a$ est $L\{F(t)\} = a/s$, la limite de la transformée de la concentration en espèce réduite est

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} \quad (8.13)$$

qui conduit à $B_R(s) = 0$ et donc l'équation (8.12) se réduit à

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.14)$$

La fonction $A_R(s)$ peut être calculée, sachant que la concentration de R à l'électrode est nulle. Ainsi, on a :

$$\bar{c}_R(0, s) = 0 \quad (8.15)$$

La transformée de Laplace de la concentration de l'espèce réduite s'écrit donc

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{c_R}{s} - \frac{c_R}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.16)$$

Le courant étant égal au flux de diffusion des réactifs vers l'électrode

$$-J_R(0, t) = \frac{I(t)}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (8.17)$$

La transformée de Laplace du courant est donnée par

$$\frac{\bar{I}(s)}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (8.18)$$

soit encore

$$\bar{I}(s) = \frac{nFA D_R^{1/2} c_R}{s^{1/2}} \quad (8.19)$$

La transformée inverse de $1/\sqrt{s}$ étant $1/\sqrt{\pi t}$, le courant anodique limité par la diffusion s'écrit

$$I_{da}(t) = nFA c_R \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad (8.20)$$

Cette équation s'appelle **équation de Cottrell**, et montre que, suite à un saut de potentiel, le courant qui est proportionnel à la pente du profil de concentration à la surface de l'électrode, décroît en $1/\sqrt{\pi t}$ pour tendre vers zéro en l'absence de convection en solution comme illustré à la figure 8.1. Le courant est appelé **courant limite de diffusion** par analogie avec les courants limites de diffusion en régime stationnaire traités au paragraphe 7.3.2. En effet dans les deux cas, la concentration du réactif R est quasi-nulle à l'électrode. La différence par rapport à l'ampérométrie stationnaire, pour laquelle les profils de concentration du réactif R sont illustrés sur la figure 7.11, est que nous négligeons ici la convection en solution et que nous considérons la couche de diffusion comme semi-infinie.

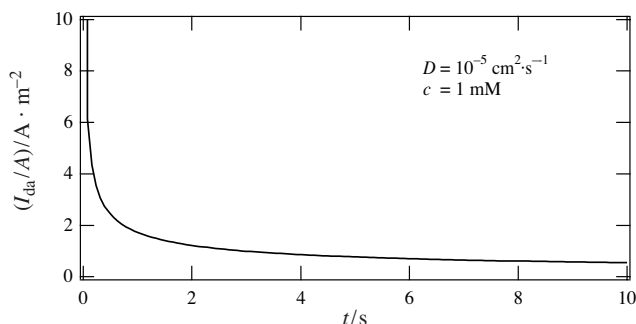


Fig. 8.1 Variation de la densité de courant suivant l'équation de Cottrell (8.20).

D'un point de vue expérimental, le courant de diffusion est masqué aux temps très courts par le courant de charge de la double couche. Aux temps très longs, le courant est limité par l'extension de la couche de diffusion dans la zone de convection, où la solution est mélangée de telle sorte que la condition (8.3) s'applique en fait dans toute la zone homogénéisée par la convection.

En ce qui concerne le profil de concentration de l'espèce réduite, la transformée inverse de $\exp^{-\sqrt{s/k} x}/s$ étant $\text{erfc}[x/2\sqrt{kt}]$, on obtient

$$c_R(x,t) = c_R \left\{ 1 - \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right) \right\} \quad (8.21)$$

soit encore

$$c_R(x,t) = c_R \text{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad (8.22)$$

Les profils de concentration obtenus lors de réactions limitées par la diffusion sont illustrés en figure 8.2.

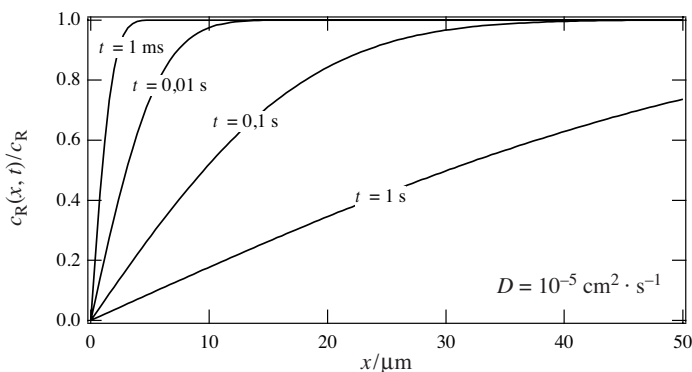


Fig. 8.2 Profil de concentration de l'espèce réduite R après un saut de potentiel pour lequel R est complètement oxydé à l'électrode. La diffusion est linéaire semi-infinie.

8.1.2 Chronoampérométrie en diffusion à symétrie sphérique pour une oxydation interfaciale complète

Dans le cas d'une électrode sphérique telle qu'une électrode à goutte de mercure, l'équation différentielle à résoudre est l'équation de Fick en coordonnées sphériques

$$\frac{\partial c_R(r,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 c_R(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r} \right] \quad (8.23)$$

Pour ce faire, considérons le changement de variable suivant

$$v_R(r,t) = r c_R(r,t) \quad (8.24)$$

qui nous ramène à une équation similaire à l'équation (8.6)

$$\frac{\partial v_R(r,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 v_R(r,t)}{\partial r^2} \quad (8.25)$$

La transformée de Laplace de cette équation a pour solution

$$\bar{v}_R(r,s) = \frac{v_R(r,0)}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} r} \quad (8.26)$$

En utilisant comme condition aux limites que

$$\bar{v}_R(r_e, s) = 0 \quad (8.27)$$

où r_e est le rayon de l'électrode, la fonction $A_R(s)$ est égale à

$$A(s) = -\frac{v_R(r_e, 0)}{s} e^{\sqrt{\frac{s}{D}} r_e} \quad (8.28)$$

La transformée de Laplace de la concentration de l'espèce réduite est alors

$$\bar{c}_R(r,s) = \frac{\bar{v}_R(r,s)}{r} = \frac{c_R}{s} - \frac{r_e c_R}{s r} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} (r-r_e)} \quad (8.29)$$

et ainsi

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_R(r,s)}{\partial r} \right)_{r=r_e} = \frac{c_R}{s} \left[\frac{1}{r_e} + \sqrt{\frac{s}{D_R}} \right] \quad (8.30)$$

Ainsi, le courant défini comme le flux de diffusion s'écrit

$$I_{\text{da}}(t) = nFA D_{\text{R}} \left(\frac{\partial c_{\text{R}}}{\partial r} \right)_{r=r_{\text{e}}} = nFA D_{\text{R}} c_{\text{R}} \left[\sqrt{\frac{1}{D_{\text{R}} \pi t}} + \frac{1}{r_{\text{e}}} \right] \quad (8.31)$$

La différence principale entre une électrode plane et une électrode à symétrie sphérique provient du fait que le courant tend vers un courant stationnaire non nul. Ceci est en accord avec l'approche stationnaire du paragraphe 7.4.2, où nous avons vu qu'en diffusion sphérique l'épaisseur de la couche de diffusion δ était fixée par le rayon de l'électrode ($\delta = r_{\text{e}}$).

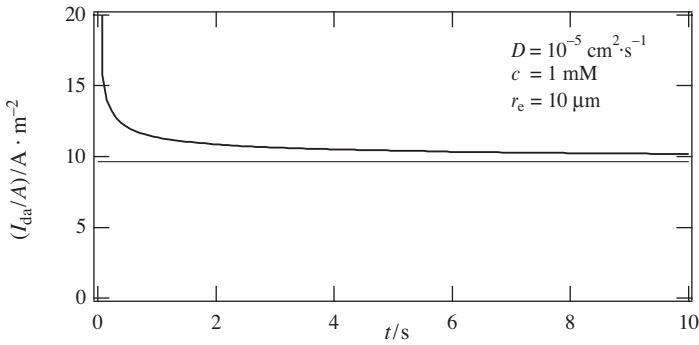


Fig. 8.3 Variation de la densité de courant limité par la diffusion sphérique suivant l'équation (8.31). La ligne horizontale représente le courant stationnaire.

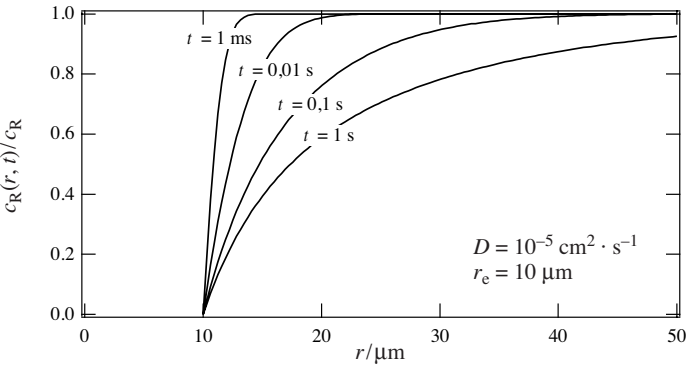


Fig. 8.4 Profil de concentration en diffusion à symétrie sphérique de l'espèce réduite R après un saut de potentiel où R est complètement oxydée sur l'électrode.

Le profil de concentration est déterminé en prenant la transformée inverse de l'équation (8.29) pour obtenir

$$c_R(x,t) = c_R \left\{ 1 - \frac{r_e}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-r_e}{2\sqrt{D_R t}} \right) \right\} \quad (8.32)$$

Une comparaison des figures 8.2 et 8.4 montre que la diffusion à symétrie sphérique se fait dans une zone plus proche de l'électrode. Pour des temps plus longs que ceux illustrés sur la figure 8.4, la pente à l'origine devient constante lorsque le courant stationnaire s'établit. Néanmoins, il est important de remarquer que si la pente à l'origine atteint une valeur limite, les profils de concentration continuent d'évoluer sur des périodes plus longues.

8.1.3 Chronoampérométrie en diffusion à symétrie cylindrique pour une oxydation interfaciale complète

Pour une électrode cylindrique longue par rapport à son rayon, nous pouvons résoudre l'équation de Fick en coordonnées cylindriques en négligeant les variations de concentration sur la hauteur z .

$$\frac{\partial c_R(r,z,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 c_R(r,z,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r} \right] = D_R \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r} \right] \quad (8.33)$$

avec comme conditions aux limites

$$c_R(r,z,0) = c_R \quad c_R(r=r_e, z, t > 0) = 0 \quad (8.34)$$

et

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c_R(r,z,t) = c_R \quad (8.35)$$

La résolution de l'équation (8.33) fait intervenir les fonctions de Bessel, et le théorème de l'inversion. La complexité mathématique dépasse le cadre de cet ouvrage. On notera simplement que contrairement aux électrodes à symétrie sphérique, la réponse en courant n'atteint pas une valeur stationnaire.

Pour ce type de géométrie, la simulation numérique est fortement recommandée.

8.1.4 Chronoampérométrie sur une électrode microdisque pour une oxydation interfaciale complète

Jusqu'à présent, nous avons traité des cas où la densité de courant était uniforme à la surface de l'électrode de par la symétrie imposée par la géométrie, électrode plane avec diffusion linéaire semi-infinie, électrode voire microélectrode sphérique ou hémisphérique avec diffusion sphérique, électrode cylindrique avec diffusion radiale.

Dans le cas d'une électrode microdisque, la densité de courant de courant n'est pas uniforme à la surface de l'électrode. En effet, la densité de courant est beaucoup plus large à la périphérie qu'au centre. Ceci rend difficile, le calcul de la réponse chronoampérométrique de ces électrodes.

Le problème à résoudre pour une oxydation complète est une loi de Fick en coordonnées cylindriques

$$\frac{\partial c_R(r, z, t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 c_R(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_R(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_R(r, z, t)}{\partial z^2} \right] \quad (8.36)$$

avec les conditions initiales suivantes

$$c_R(r, z, 0) = c_R \quad c_R(r \leq r_e, z, t > 0) = 0 \quad (8.37)$$

et

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c_R(r, z, t) = c_R \quad \lim_{z \rightarrow \infty} c_R(r, z, t) = c_R \quad (8.38)$$

La condition imposée par le flux sur la partie inerte de l'électrode est

$$\frac{\partial c_R(r > r_e, 0, t)}{\partial t} = 0 \quad (8.39)$$

Différentes approches ont été utilisées pour pallier cette difficulté. Bien sûr, il est facile de nos jours de faire de la simulation numérique. Néanmoins, il faut se rendre compte que la ligne $r = r_e$ est une ligne où les calculs divergent. Une astuce souvent utilisée est de décaler le plan du disque de celui de la paroi inerte d'une quantité dz afin de lever la singularité.

D'autres approches numériques ont été proposées. Notons, les *équations de Aoki-Osteryoung* qui expriment la réponse en courant d'une électrode microdisque pour deux domaines de temps. Le courant est ainsi

$$I = \frac{4nFAD_R c_R}{r_e} f(\tau) \quad (8.40)$$

avec

$$f(\tau) = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau} + \frac{\pi}{4}} + 0,094\sqrt{\tau} \quad \text{pour } \tau = \frac{4D_R t}{r_e^2} < 1 \quad (8.41)$$

et pour $\tau > 1$

$$f(\tau) = 1 + 0,71835\tau^{-\frac{1}{2}} + 0,05626\tau^{-\frac{3}{2}} - 0,00646\tau^{-\frac{5}{2}} \dots \quad (8.42)$$

Ainsi au temps très long, le courant tend vers une valeur limite.

$$I_d = 4nFAD_R c_R r_e \quad (8.43)$$

On peut aussi noter l'équation *semi-empirique de Shoup & Szabo* pour tout le domaine de temps

$$f(\tau) = 0,7854 + 0,8862 \tau^{-\frac{1}{2}} + 0,2146 e^{-0,7823 \tau^{-\frac{1}{2}}} \quad (8.44)$$

Pour l'équation de Cottrell (8.20), la fonction f est simplement

$$f(\tau) = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} \quad (8.45)$$

La figure 8.5 illustre les différentes courbes $f(\tau)$. On voit qu'aux temps courts la réponse en courant d'une électrode microdisque a la même pente que l'équation de Cottrell mais avec une ordonnée à l'origine égale à environ 0,84.

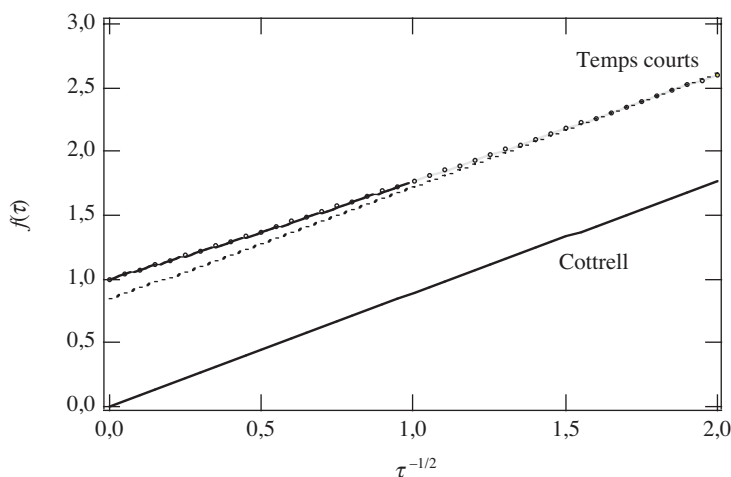


Fig. 8.5 Réponse chronoampérométrique $f(\tau)$ d'une électrode microdisque. Les marqueurs représentent l'équation de Shoup & Szabo (8.44), les courbes en trait plein représentent les équations de Aoki & Osteryoung (8.41) et (8.42) respectivement. La courbe en pointillés est une parallèle à la droite de Cottrell.

Dans le cas d'un réseau régulier de microdisques, les couches de diffusion se recouvrent après un certain temps comme l'illustre schématiquement la figure 8.6. Dans ce cas, la réponse en courant aux temps longs correspond à une équation de Cottrell en considérant toute la surface du réseau.

Pour un réseau hexagonal d'électrodes microdisque de rayon r_e séparées par une distance $2L$, l'équation de Shoup et Szabo devient

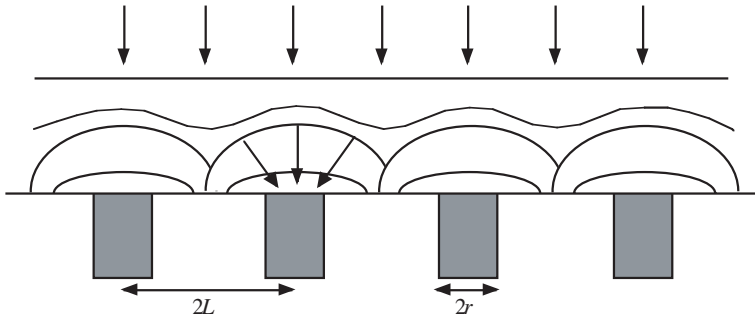


Fig. 8.6 Courbes d'équiconcentration pour illustrer le recouvrement des couches de diffusion pour un réseau de microélectrodes.

$$f(\tau) = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} + \frac{\pi}{4} + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \exp\left[-\frac{B\theta^2(3-2\theta)}{\sqrt{\tau}}\right] - \frac{1}{1 + \frac{3\sqrt{\pi}}{2\tau} \left(\frac{\theta^3}{1-\theta}\right)} \exp\left[-\sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + \frac{B\theta^2(3-2\theta)}{\sqrt{\tau}} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (8.46)$$

avec $B = 0,7823$ et le paramètre géométrique θ défini par

$$\theta = 1 - \left(\frac{r_e}{L}\right)^2 \quad (8.47)$$

La figure 8.7 illustre la transition entre un comportement d'électrode microdisque individuelle et un comportement de réseau où les couches de diffusion se recouvrent. Aux temps courts, le réseau se comporte comme N microélectrodes indépendantes de

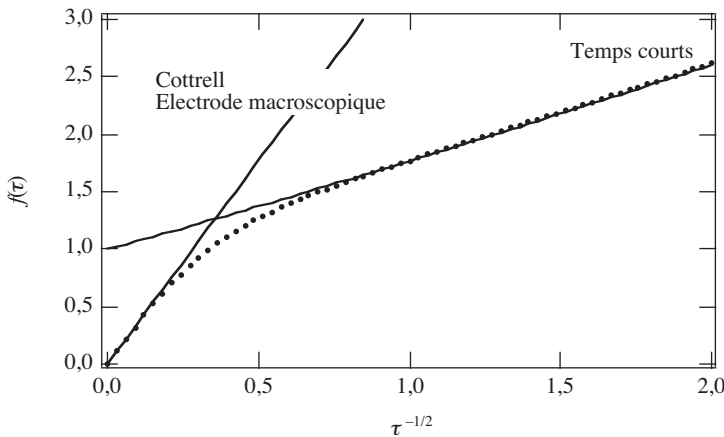


Fig. 8.7 Réponse chronoampérométrique normalisée $f(\tau)$ pour un réseau d'électrodes microdisques.

rayon r_e et aux temps longs comme une électrode plane de surface $N\pi L^2$. La fonction $f(\tau)$ normalisée pour cette électrode macroscopique s'écrit alors

$$f(\tau) = \sqrt{\frac{\pi}{4\tau}} \left(\frac{1}{1-\theta} \right) \quad (8.48)$$

8.1.5 Chronocoulométrie en diffusion linéaire semi-infinie pour une oxydation interfaciale complète

La mesure de la charge passée, plutôt que du courant, procure quelques avantages. Premièrement, l'intégration donne un meilleur rapport signal/bruit. Deuxièmement, le signal mesuré s'accroît avec le temps et de plus, les effets de la double couche sont faciles à prendre en compte.

L'intégration de l'équation de Cottrell (8.20) exprime la variation temporelle de la charge

$$Q(t) = 2nF A c_R \sqrt{\frac{D_R t}{\pi}} \quad (8.49)$$

comme illustré en figure 8.8.

Le graphe Q en fonction de \sqrt{t} donne une ligne droite passant par l'origine. Si l'intersection à $x = 0$ est positive, cela signifie soit que la charge de double couche est importante, soit que l'espèce R est adsorbée sur l'électrode. À l'inverse, si l'intersection à $y = 0$ est positive, cela signifie que la réaction est limitée par la cinétique.

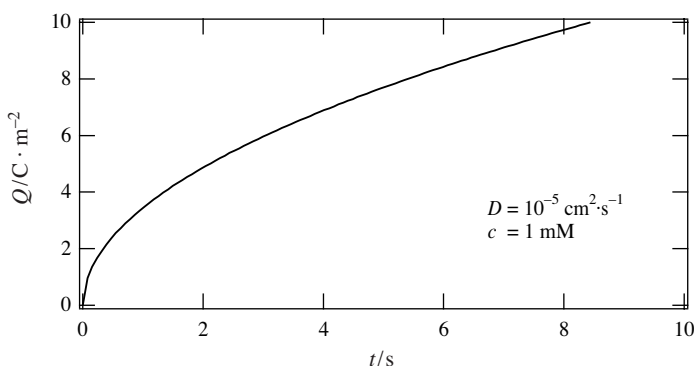


Fig. 8.8 Variation de la charge pour une réaction limitée par la diffusion linéaire après un saut de potentiel suivant l'équation (8.49).

8.1.6 Chronoampérométrie en diffusion linéaire semi-infinie pour une oxydation interfaciale partielle

Considérons toujours un système contenant uniquement une espèce réduite, c'est-à-dire un système pour lequel le potentiel d'équilibre est au moins 120 mV plus négatif que le potentiel rédox formel:

$$E_{\text{eq}} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{O}}(x,0)}{c_{\text{R}}(x,0)} \right) \quad (8.50)$$

Un saut de potentiel du potentiel d'équilibre à un potentiel appliqué E plus grand que celui d'équilibre entraîne une oxydation interfaciale partielle et par conséquent une variation des concentrations interfaciales. Si on fait l'hypothèse que les réactions d'électrodes sont réversibles, la loi de Nernst s'applique maintenant aux concentrations interfaciales

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{\text{O}}(0,t)}{c_{\text{R}}(0,t)} \right) \quad (8.51)$$

Dans ce cas général, nous devons tenir compte de la diffusion des deux espèces, et résoudre les deux équations de Fick suivantes

$$\frac{\partial c_{\text{O}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{O}}(x,t)}{\partial x^2} \quad (8.52)$$

et

$$\frac{\partial c_{\text{R}}(x,t)}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 c_{\text{R}}(x,t)}{\partial x^2} \quad (8.53)$$

avec comme conditions initiales

$$c_{\text{R}}(x,0) = c_{\text{R}} \quad \text{et} \quad c_{\text{O}}(x,0) \approx 0 \quad (8.54)$$

et comme conditions liées à l'hypothèse d'une solution semi-infinie

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{R}}(x,t) = c_{\text{R}} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{O}}(x,t) \approx 0 \quad (8.55)$$

Comme précédemment, il est bon de rappeler que l'équation de Nernst (8.51) interdit que les concentrations interfaciales soient nulles dans l'absolu. Il faut être attentif au fait que les équations (8.54) et (8.55) ne sont que des approximations.

La troisième condition est l'égalité des flux de diffusion à l'interface

$$D_{\text{O}} \left(\frac{\partial c_{\text{O}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{\text{R}} \left(\frac{\partial c_{\text{R}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (8.56)$$

Pour résoudre ces équations différentielles, nous utilisons comme précédemment la méthode des transformées de Laplace (éq. (8.14)). Ainsi, les transformées des solutions des équations de Fick sont

$$\bar{c}_{\text{R}}(x,s) = \frac{c_{\text{R}}}{s} + A_{\text{R}}(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{\text{R}}}}x} \quad (8.57)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = A_O(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (8.58)$$

La transformée de la condition aux limites exprimant la conservation du flux s'écrit

$$D_O \left[\frac{\partial \bar{c}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (8.59)$$

ou encore

$$-A_R(s) \sqrt{D_R s} - A_O(s) \sqrt{D_O s} = 0 \quad (8.60)$$

On en déduit ainsi que

$$A_O(s) = -\xi A_R(s) \quad (8.61)$$

avec

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (8.62)$$

Ainsi, les transformées de Laplace des concentrations s'écrivent :

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.63)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = -A_R(s) \xi e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (8.64)$$

La condition de réversibilité imposée par l'équation de Nernst avec les concentrations interfaciales peut être exprimée en introduisant un nombre sans dimension θ tel que :

$$\theta = \frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E^{\ominus'}) \right] \quad (8.65)$$

La transformée de cette équation s'écrit alors

$$\bar{c}_R(0,s) = \theta \bar{c}_O(0,s) \quad (8.66)$$

ou encore

$$\frac{c_R}{s} + A_R(s) = -\xi \theta A_R(s) \quad (8.67)$$

Ceci permet de calculer la fonction $A_R(s)$

$$A_R(s) = -\frac{c_R}{s(1+\xi\theta)} \quad (8.68)$$

Ainsi, les transformées des profils de concentration s'écrivent

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{c_R e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x}}{s(1+\xi\theta)} \quad (8.69)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{\xi c_R e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x}}{s(1+\xi\theta)} \quad (8.70)$$

Les transformées inverses de ces équations nous donnent

$$c_R(x,t) = c_R - \frac{c_R}{1+\xi\theta} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}}\right] \quad (8.71)$$

et

$$c_O(x,t) = \frac{\xi c_R}{1+\xi\theta} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right] \quad (8.72)$$

La transformée du courant est alors obtenue en prenant la pente à l'origine

$$\bar{I}(s) = nFAD_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{nFAD_R^{1/2} c_R}{s^{1/2}(1+\xi\theta)} \quad (8.73)$$

et ainsi la transformée inverse exprime la variation temporelle du courant

$$I(t) = \frac{nFAc_R}{1+\xi\theta} \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} = \frac{I_{da}(t)}{1+\xi\theta} \quad (8.74)$$

où $I_{da}(t)$ est le courant limite de diffusion anodique défini par l'équation de Cottrell (8.20) qui correspond au courant obtenu lorsque l'espèce réduite est totalement oxydée à la surface de l'électrode, c'est-à-dire quand θ tend vers zéro. Si $\xi = 1$, le courant de diffusion au potentiel rédox standard ($\theta = 1$) est $I(t) = I_{da}(t)/2$ (fig. 8.9).

Les concentrations interfaciales peuvent être simplement calculées à partir des valeurs du courant

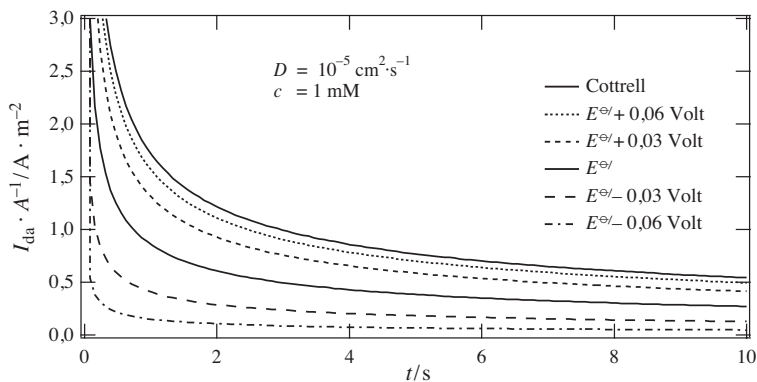


Fig. 8.9 Chronoampérogrammes à différent potentiels autour du potentiel rédox formel suivant l'équation (8.74).

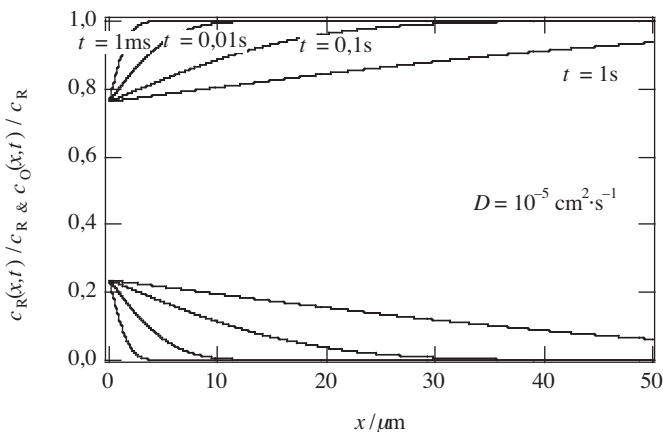


Fig. 8.10 Profil de concentration de R (courbes supérieures) et O (courbes inférieures) pour $E = E^{o/} - 0,03$ V. Conditions initiales: $c_R = 1$ et $c_O = 0$.

$$c_R(0,t) = c_R \left(\frac{\xi \theta}{1 + \xi \theta} \right) = c_R \left[1 - \frac{I(t)}{I_{da}(t)} \right] \quad (8.75)$$

et

$$c_O(0,t) = c_R \left(\frac{\xi}{1 + \xi \theta} \right) = \xi c_R \left[\frac{I(t)}{I_{da}(t)} \right] \quad (8.76)$$

Les profils de concentration s'écrivent ainsi

$$c_R(x,t) = c_R(0,t) + \frac{c_R}{1 + \xi \theta} \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad (8.77)$$

et

$$c_O(x,t) = c_O(0,t) \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_O t}} \right] \quad (8.78)$$

La figure 8.10 montre les profils de concentration du réactif R et du produit O lors d'une oxydation partielle.

□ EXERCICE

Procéder de même dans le cas d'une réduction ($c_R(x, 0) = 0$) et retrouver l'expression du courant

$$I(t) = -\frac{nFA\xi\theta c_O}{1+\xi\theta} \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} = \frac{\xi\theta}{1+\xi\theta} I_{dc}(t) \quad (8.79)$$

Montrer également que les profils de concentration sont donnés par

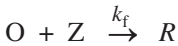
$$c_R(x,t) = \frac{\theta c_O}{1+\xi\theta} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad (8.80)$$

et

$$c_O(x,t) = c_O - \frac{\xi\theta c_O}{1+\xi\theta} \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_O t}} \right] \quad (8.81) \quad \square$$

8.1.7 Chronoampérométrie pour une réaction EC_{cat}

Considérons une réaction catalytique où l'espèce oxydée est recyclée en solution par un réactif Z.



Par mesure de simplicité, considérons un saut de potentiel d'un potentiel d'équilibre où R est stable à un potentiel où R est totalement oxydée à l'électrode. De plus, toujours pour simplifier considérons que Z est en excès. Bien que nous considérons uniquement une oxydation totale, il nous faut résoudre les équations différentielles de conservation des deux espèces dans la mesure où la concentration de O intervient dans l'équation de conservation de l'espèce R. En effet, ces équations s'écrivent en tenant compte de la réaction catalytique

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} + k_f c_O(x,t) c_Z \quad (8.82)$$

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} - k_f c_O(x,t) c_Z(x,t) \quad (8.83)$$

Les conditions aux limites pour ce système sont donc définies par

$$c_R(x,0) = c_R \quad c_O(x,0) = c_O \approx 0 \quad c_Z(x,0) = c_Z \quad (8.84)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \approx 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_Z(x,t) = c_Z \quad (8.85)$$

Nous résoudrons ce système d'équations au paragraphe 10.3.3 et montrerons que la transformée de Laplace de la concentration en espèce réduite R (équ. (10.106)) est donnée par

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D} \sqrt{\frac{D}{s+k_f c_Z}} \exp \left[-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D}} x \right] \quad (8.86)$$

Sachant que la concentration de R à l'électrode est nulle, on a

$$\bar{I}(s) = \frac{nFA D c_R}{s} \sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D}} \quad (8.87)$$

On voit que lorsque k_f devient négligeable on retrouve l'équation (8.19). Sachant que la transformée inverse de $\sqrt{s+a}/s$ est $e^{-at}/\sqrt{\pi t} + \sqrt{a} \operatorname{erf} \sqrt{at}$, le courant est alors donné par

$$I(t) = nFA \sqrt{D} c_R \left[\frac{e^{-k_f c_Z t}}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{k_f c_Z} \operatorname{erf} \sqrt{k_f c_Z t} \right] \quad (8.88)$$

En posant $\lambda = k_f c_Z t$, on peut récrire l'équation (8.88) en fonction du courant de Cottrell en l'absence de réaction catalytique (équ. (8.20))

$$I(t) = I_{\text{Cottrell}} \left[e^{-\lambda} + \sqrt{\pi \lambda} \operatorname{erf} \sqrt{\lambda} \right] \quad (8.89)$$

Ainsi, lorsque λ est petit, la réaction catalytique n'altère pas la valeur du courant, et quand λ est grand l'équation (8.89) se réduit à

$$I(t) = \sqrt{\pi \lambda} I_{\text{Cottrell}} \quad (8.90)$$

Ainsi, pour mesurer la constante de la vitesse de réaction catalytique, on peut tracer le rapport I/I_{Cottrell} en fonction de la racine carré du temps. La pente de la droite ainsi obtenue donne accès à cette constante. Bien sûr, il est conseillé de tracer ce graphe pour différentes valeurs de c_Z .

8.2 POLAROGRAPHIE

8.2.1 Electrode à goutte de mercure

La **polarographie** est la plus ancienne et établie des techniques électro-analytiques, bien que cela ne soit peut-être pas la plus pratique. Malheureusement, la

polarographie utilise une électrode à goutte de mercure, et les restrictions imposées dans plusieurs pays sur l'utilisation du mercure en laboratoire la rendent plutôt désuète.

En polarographie, le mercure coule goutte-à-goutte d'un capillaire en verre. Au début, l'écoulement était naturel par gravité. Dans les instruments modernes, la taille et la vitesse de formation des gouttes sont contrôlées par des systèmes pneumatiques.

L'avantage principal de la polarographie est la reproductibilité des mesures due au fait que chaque mesure se fait sur une électrode fraîchement formée. Le désavantage majeur de cette technique est lié au fait que le mercure s'oxyde très facilement

$$\left[E_{\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0,796 \text{ V} \quad \text{et} \quad \left[E_{\text{Hg}^{2+}/\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}}^{\ominus} \right]_{\text{SHE}} = 0,991 \text{ V}$$

En présence de certains anions tels que les chlorures, les potentiels d'oxydation s'abaissent à environ 0,2 V. Ainsi, l'électrode est surtout utilisée pour l'étude de réductions, et en particulier de réductions d'ions métalliques dont l'espèce réduite forme un amalgame avec le mercure.

8.2.2 Polarographie continue par échelon avec échantillonnage (*TAST Polarography*)

Avec la formation de chaque nouvelle goutte, une nouvelle couche de diffusion est fraîchement établie. En effet, la chute des gouttes entraîne avec elles la solution qui les entourait, et chaque nouvelle goutte croît ainsi dans une solution «fraîche» dont les concentrations sont les concentrations initiales. Ainsi, à la formation de chaque goutte, nous avons les conditions initiales suivantes dans le cas d'une réduction:

$$c_{\text{O}}(x,0) = c_{\text{O}} \quad \text{et} \quad c_{\text{R}}(x,0) \approx 0 \quad (8.91)$$

et les conditions liées à l'hypothèse d'une solution semi-infinie

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{O}}(x,t) = c_{\text{O}} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{R}}(x,t) \approx 0 \quad (8.92)$$

Dans le cas où la réduction est celle d'un ion métallique qui forme un amalgame dans le mercure, il est clair que les conditions aux limites imposées à l'espèce réduite seront différentes. L'équation (8.92) s'applique uniquement à des réductions où l'espèce réduite reste en solution dans l'électrolyte, et pour la formation d'amalgame, on doit tenir compte de la diffusion des atomes métalliques dans le mercure et écrire:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{O}}(x,t) = c_{\text{O}} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} c_{\text{R}}(x,t) \approx 0 \quad (8.93)$$

car le renouvellement répété des gouttes assure que la concentration en métal soit nul au centre de la goutte.

Pour chaque goutte, on applique un potentiel et au bout d'un certain temps τ (de l'ordre de la seconde), on mesure le courant avant de faire chuter la goutte, puis on recommence l'opération, comme le montre la figure 8.11. Il est important que la taille des gouttes soit toujours la même au moment de l'échantillonnage du courant. En effet, le courant mesuré étant proportionnel à la surface de l'électrode, un mauvais contrôle de la croissance et de la taille des gouttes entraîne un bruit supplémentaire dans la mesure.

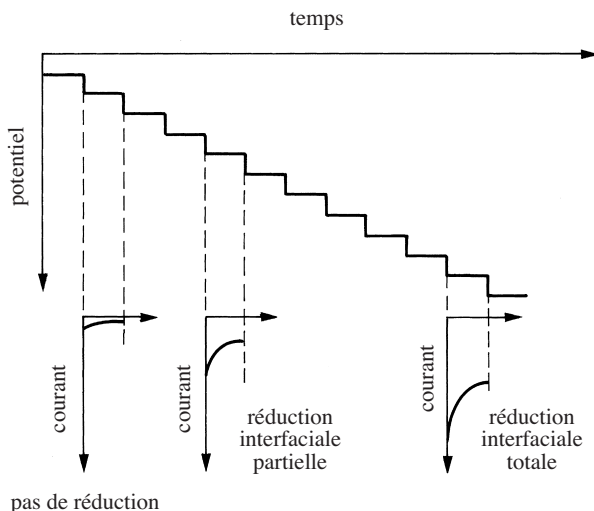


Fig. 8.11 Courbe de potentiel en escalier pour une réduction avec évolution schématisée de la réponse en densité de courant pour chaque goutte.

Considérons une réduction avec un potentiel rédox formel $E^{\ominus/}$. Aux potentiels appliqués $E \gg E^{\ominus/}$, l'espèce oxydée est stable et le courant cathodique pour chaque goutte est nul. Aux potentiels $E \ll E^{\ominus/}$ où l'espèce oxydée est totalement réduite à la surface de l'électrode à goutte de mercure, nous avons pour chaque goutte un courant cathodique limite de diffusion donné par l'équation de Cottrell (8.20). Ainsi, le courant mesuré à la fin de chaque goutte est le même. Entre ces deux régions, nous avons une réduction partielle et le courant de réduction échantillonné à la fin de chaque goutte donné par l'équation (8.79) s'écrit

$$I(\tau) = -nFAc_O \frac{\xi\theta}{1 + \xi\theta} \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} = \frac{\xi\theta}{1 + \xi\theta} I_{dc}(\tau) \quad (8.94)$$

Ainsi, si $E \gg E^{\ominus/}$, le rapport θ des concentrations interfaciales $c_R(0, t)/c_O(0, t)$ tend vers zéro et le courant cathodique est quasi nul, si $E \ll E^{\ominus/}$, θ tend vers l'infini, et le courant tend vers la valeur limite de courant de diffusion pour une réduction complète à la surface de l'électrode. En examinant la figure 8.11, il est clair que plus la durée de vie de la goutte est longue, plus l'échantillonnage se fait tard et plus le signal mesuré est bas.

En développant le terme adimensionnel θ donné par l'équation (8.65), l'expression (8.94) peut se récrire sous la forme

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{dc}(\tau) - I(\tau)}{I(\tau)} \right) \quad (8.95)$$

On retrouve de cette manière une relation entre le courant et le potentiel d'électrode similaire à la relation (7.34) obtenue pour les méthodes stationnaires.

La figure 8.12 illustre un **polarogramme** pour la réduction de Pb^{2+} en solution. On notera que la ligne de base «penche» et ceci rend difficile la lecture du courant cathodique limite de diffusion et ainsi du potentiel de demi-vague. L'équation (7.37) peut aider à l'analyse de ce type de polarogramme.

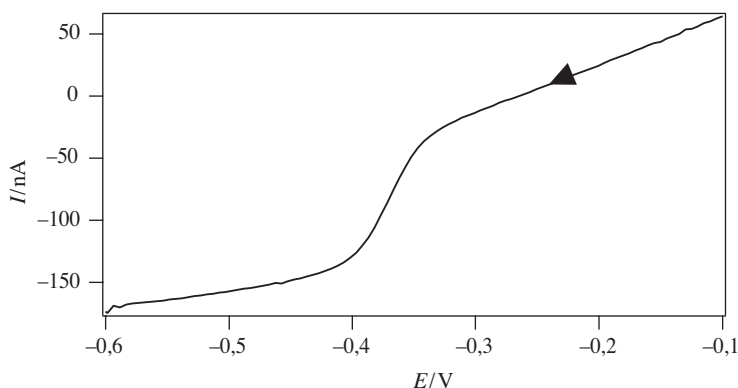


Fig. 8.12 Polarogramme obtenu par polarographie par échelon avec échantillonnage pour une solution de 10^{-5} M de Pb^{2+} dans 0,05 M HCl. Echelon: 5 mV, potentiel de départ = -0,1 V (Olivier Bagel, EPFL).

Du point de vue analytique, la proportionnalité directe entre le courant limite I_{dc} et la concentration représente l'aspect le plus important de la technique avec des limites de détection de l'ordre du micromolaire.

8.2.3 Polarographie à impulsion d'amplitude croissante (Normal pulse polarography)

Il est clair qu'en appliquant à chaque goutte un potentiel différent sous forme de fonction en escalier, le courant mesuré à la fin de chaque goutte sera d'autant plus faible que la durée de vie de chaque goutte sera longue. Puisque pour des raisons mécaniques, les durées de vie des gouttes sont de l'ordre de la seconde, il est intéressant de décaler l'application du potentiel par rapport à la naissance de la goutte comme illustré en figure 8.13 afin d'obtenir des courants mesurés plus importants. Ainsi, en polarographie à impulsion d'amplitude croissante dans le cas d'une réduction, un potentiel constant $E \gg E^{\ominus'}$ est imposé durant la période de croissance de la goutte et avant la

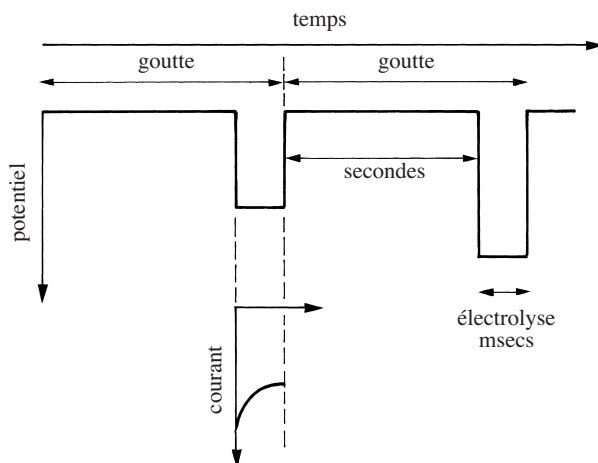


Fig. 8.13 Impulsion de potentiel à amplitude croissante avec réponse schématique en courant.

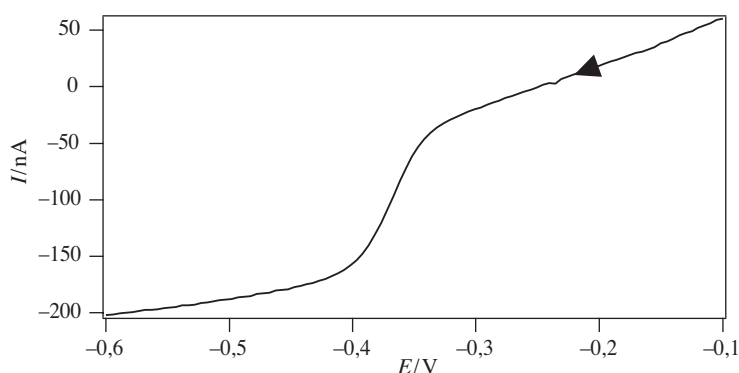


Fig. 8.14 Polarogramme obtenu par polarographie à impulsion d'amplitude croissante pour une solution de 10^{-5} M de Pb^{2+} dans 0,05 M HCl. Echelon: hauteur 0 mV, durée 400 ms. Pulsation: hauteur croissante de 5 mV, durée 40 ms. Potentiel de départ = -0,1 V (Olivier Bagel, EPFL).

chute de celle-ci une impulsion de potentiel (négatif dans le cas d'une réduction) est appliquée pendant quelques dizaines de millisecondes. Le courant est alors échantillonné à la fin de l'impulsion (fig. 8.13). A chaque goutte, la valeur du potentiel durant l'impulsion est incrémenté (d'une valeur négative dans le cas d'une réduction), d'où la terminologie de polarographie à impulsion d'amplitude croissante.

La **polarographie à impulsion d'amplitude croissante** ou *Normal Pulse Polarography* fournit des résultats avec un meilleur rapport signal/bruit. La durée d'électrolyse est d'environ 50 msec et les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} M.

La figure 8.14 représente un polarogramme à impulsion d'amplitude croissante pour le même système que celui de la figure 8.12. La comparaison de ces deux

figures montrent que les résultats obtenus par ces deux méthodes sont naturellement assez similaires, le courant cathodique limite de diffusion étant légèrement plus grand pour la polarographie à impulsion d'amplitude croissante.

8.2.4 Polarographie à impulsion différentielle (*Differential pulse polarography*)

Une adaptation de la polarographie continue par échelon et de la polarographie à impulsion d'amplitude croissante, désignée par **polarographie à impulsion différentielle**, permet de détecter des concentrations nanomolaires. Le principe de cette technique est, comme en polarographie, d'imposer pendant la plus grande partie de la durée de vie de la goutte un potentiel constant auquel on surimpose à la fin de la vie de la goutte un saut de potentiel de hauteur fixe, comme illustré en figure 8.15.

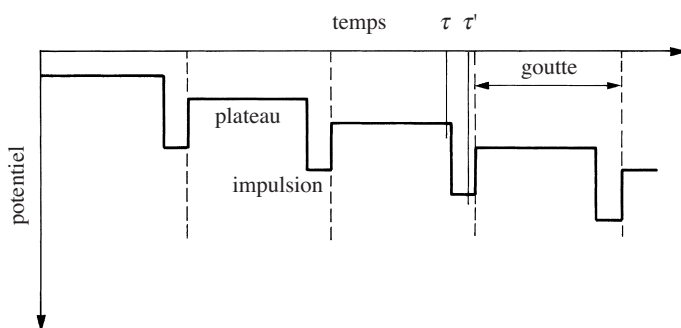


Fig. 8.15 Profil de potentiel pour la polarographie à impulsion différentielle. Le courant est mesuré à la fin de chaque plateau et à la fin de chaque impulsion.

Pendant l'application du potentiel constant (plateau de potentiel), les concentrations interfaciales suivent l'équation de Nernst et ainsi, au bout de quelques secondes, les concentrations à proximité de l'électrode de O et R peuvent être considérées comme étant celles imposées par l'équation de Nernst. Toujours dans le cas d'une réduction, ces concentrations de surface peuvent être calculées en fonction du potentiel de plateau E_p .

En appliquant les équations (8.80) et (8.81), on obtient

$$c_R(0,t) = \frac{\theta_p c_O}{1 + \xi \theta_p} = c_R^{\text{app}} \quad (8.96)$$

et

$$c_O(0,t) = \frac{c_O}{1 + \xi \theta_p} = c_O^{\text{app}} \quad (8.97)$$

Ces concentrations représentent maintenant les conditions aux limites des équations de Fick pour calculer le courant résultant du saut de potentiel.

Les équations différentielles restent toujours les équations de Fick (8.52) et (8.53) et en définissant le début de l'impulsion comme origine du temps ($t = 0$), les conditions initiales sont

$$c_R(x,0) = c_R^{\text{app}} \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O^{\text{app}} \quad (8.98)$$

Les autres conditions aux limites s'écrivent

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R^{\text{app}} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O^{\text{app}} \quad (8.99)$$

Bien sûr, cette condition n'est pas correcte dans l'absolu, mais elle est vérifiée lorsque la durée de l'impulsion est courte par rapport à la durée du plateau.

Les transformées des solutions des équations de Fick sont

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R^{\text{app}}}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.100)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O^{\text{app}}}{s} + A_O(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (8.101)$$

La transformée de la condition aux limites exprimant la conservation du flux (8.56) donne toujours

$$A_O(s) = -\xi A_R(s) \quad \text{avec} \quad \xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (8.102)$$

L'équation de Nernst écrite sous la forme adimensionnelle (8.65) donne ainsi

$$\frac{c_R^{\text{app}}}{s} + A_R(s) = \theta \left[\frac{c_O^{\text{app}}}{s} - \xi A_R(s) \right] \quad (8.103)$$

d'où

$$A_R(s) = \frac{\theta c_O^{\text{app}} - c_R^{\text{app}}}{s(1 + \xi \theta)} \quad (8.104)$$

Ainsi, les transformées des profils de concentration s'écrivent

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R^{\text{app}}}{s} + \frac{\theta c_O^{\text{app}} - c_R^{\text{app}}}{s(1 + \xi \theta)} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.105)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O^{\text{app}}}{s} - \frac{\xi(\theta c_O^{\text{app}} - c_R^{\text{app}})}{s(1 + \xi \theta)} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (8.106)$$

La transformée du courant est donnée par la pente à l'origine

$$\bar{I}(s) = -nFAD_O \left[\frac{\partial \bar{c}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\frac{nFA\xi \left[\theta c_O^{\text{app}} - c_R^{\text{app}} \right]}{(1+\xi\theta)} \sqrt{\frac{D_O}{s}} \quad (8.107)$$

La transformée inverse donne alors la variation temporelle du courant

$$I(t) = -\frac{nFA\xi \left(\theta c_O^{\text{app}} - c_R^{\text{app}} \right)}{1+\xi\theta} \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \quad (8.108)$$

En remplaçant les valeurs des concentrations apparentes dans cette équation, on obtient

$$I(t) = -\frac{nFA\xi (\theta - \theta_p) c_O}{(1+\xi\theta)(1+\xi\theta_p)} \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \quad (8.109)$$

Comme illustré sur la figure 8.15, le courant différentiel (impulsion-plateau) est obtenu en soustrayant au courant $I(\tau')$ le courant résiduel de plateau $I(\tau)$. Pour mieux représenter la différence $I(\tau') - I(\tau)$ en fonction du potentiel, il est judicieux d'introduire les paramètres Θ et σ définis par :

$$\Theta = \exp \left[-\frac{nF}{RT} \left(E_p + \frac{\Delta E}{2} - E^{\ominus'} \right) \right] \quad (8.110)$$

et

$$\sigma = \exp \left[-\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2} \right] \quad (8.111)$$

Ainsi, les paramètres adimensionnels de l'équation de Nernst s'écrivent :

$$\theta_p = \Theta / \sigma \text{ et } \theta = \Theta \sigma \quad (8.112)$$

Le courant dû au saut de potentiel à $E = E_p + \Delta E$ est alors égal à :

$$I(\tau') - I(\tau) = -\frac{nFA\xi \Theta (\sigma^2 - 1) c_O}{(\sigma + \xi\Theta)(1 + \xi\Theta\sigma)} \sqrt{\frac{D_O}{\pi(\tau' - \tau)}} \quad (8.113)$$

En posant $u = \xi\Theta$, on montre que la différence $I(\tau') - I(\tau)$ passe par un maximum quand $u = 1$, c'est-à-dire quand

$$E_{\text{max}} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} - \frac{\Delta E}{2} \quad (8.114)$$

et

$$[I(\tau') - I(\tau)]_{\text{max}} = -nFAc_O \sqrt{\frac{D_O}{\pi(\tau' - \tau)}} \frac{(\sigma - 1)}{(\sigma + 1)} \quad (8.115)$$

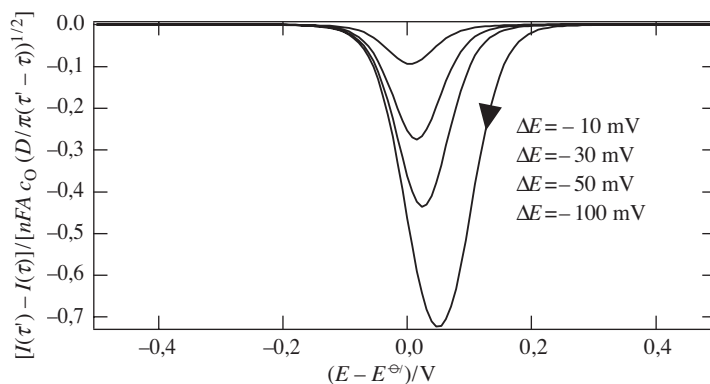


Fig. 8.16 Polarogrammes à impulsion différentielle pour différentes hauteurs d'impulsion suivant l'équation (8.86) pour une réduction. Potentiel de départ = 0,5 V. $\xi = 1$.

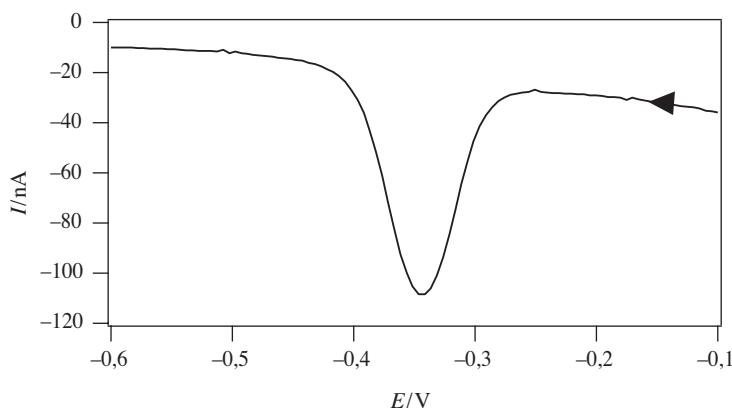


Fig. 8.17 Polarogramme obtenu par polarographie à impulsion différentielle pour une solution de 10^{-5} M de Pb^{2+} dans 0,05 M HCl. Echelon: hauteur 5 mV, durée 400 ms. Pulsation: hauteur 50 mV, durée 40 ms. Potentiel de départ = -0,1V (Olivier Bagel, EPFL).

L'allure générale de la différence $I(\tau') - I(\tau)$ est représentée sur la figure 8.16.

La figure 8.17 représente le polarogramme pour la réduction de Pb^{2+} avec les mêmes conditions expérimentales que pour les figures 8.12 et 8.14. Par rapport aux autres polarogrammes, on note que la ligne de base est meilleure et que le pic obtenu peut être plus facilement utilisé à des fins analytiques.

D'un point de vue purement analytique, il est bon de mentionner que la polarographie à impulsion différentielle est une des méthodes électrochimiques les plus sensibles permettant de détecter des analytes à des concentrations submicromolaires. En général, il n'est pas conseillé d'utiliser directement l'équation (8.115) pour déterminer la concentration d'un analyte, et il est préférable de faire appel à des méthodes de calibration interne telle que la méthode des ajouts standard. Hormis les métaux, la technique peut s'appliquer à bons nombres de molécules organiques.

Cette technique, décrite ici dans le cadre de la polarographie, est aussi applicable à des réactions rédox sur des électrodes solides aussi bien pour des oxydations que pour des réductions. On parle alors de **voltampérométrie à impulsion différentielle** ou plus simplement de **voltamétrie à impulsion différentielle** (*Differential pulse voltammetry*). Dans le cas des oxydations, le saut de potentiel pour chaque plateau et pour chaque impulsion doit être positif, alors qu'il est négatif dans le cas des réductions. La voltamétrie à impulsion différentielle s'inscrit en fait dans la famille des voltamétries par impulsion.

8.3 VOLTAMÉTRIE PAR IMPULSION (*PULSED VOLTAMMETRY*)

Pour traiter de la voltamétrie par impulsion, il est utile en premier lieu de présenter une méthodologie mathématique basée sur le principe dit de superposition.

8.3.1 Principe de superposition

Considérons un système à l'équilibre au potentiel E_0 avec c_R^0 et c_O^0 les concentrations initiales en espèces réduites et oxydées. Au temps $t = 0$, nous imposons un potentiel E_1 pendant une durée τ , puis un changement échelon de potentiel du potentiel E_1 à un potentiel E_2 comme illustré à la figure 8.18.

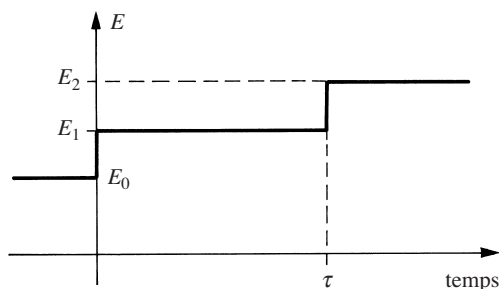


Fig. 8.18 Variation échelon de potentiel.

Pour calculer les profils de concentration en fonction du temps après le saut de potentiel de E_1 à E_2 , il faut d'abord calculer les profils de concentration au temps τ . Pour ce faire, nous suivons l'approche utilisée pour traiter de la chronoampérométrie pour une oxydation partielle, mais en prenant les valeurs c_R^0 et c_O^0 pour les concentrations initiales en espèces réduites et oxydées.

Les équations différentielles sont toujours les équations de Fick pour l'espèce oxydée

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (8.116)$$

et pour l'espèce réduite

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (8.117)$$

avec maintenant comme conditions aux limites

$$c_R(x,0) = c_R^0 \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O^0 \quad (8.118)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R^0 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O^0 \quad (8.119)$$

Pour résoudre ces équations différentielles, nous utiliserons comme précédemment la méthode des transformées de Laplace. Ainsi, les transformées des solutions des équations de Fick sont

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R^0}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.120)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O^0}{s} + A_O(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (8.121)$$

en tenant compte de la condition aux limites exprimant la conservation du flux avec

$$D_O \left[\frac{\partial \bar{c}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (8.122)$$

ou encore

$$-A_R(s) \sqrt{D_R s} - A_O(s) \sqrt{D_O s} = 0 \quad (8.123)$$

ce qui donne

$$A_O(s) = -\sqrt{\frac{D_R}{D_O}} A_R(s) = -\xi A_R(s) \quad (8.124)$$

En substituant les équations (8.120) et (8.121) dans l'équation (8.122), on obtient une relation entre les transformées de Laplace des concentrations interfaciales et des concentrations en solution

$$\sqrt{D_R} \left[\bar{c}_R(0,s) - \frac{c_R^0}{s} \right] + \sqrt{D_O} \left[\bar{c}_O(0,s) - \frac{c_O^0}{s} \right] = 0 \quad (8.125)$$

soit encore en prenant la transformée inverse

$$\sqrt{D_R} c_R(0,t) + \sqrt{D_O} c_O(0,t) = \sqrt{D_R} c_R^0 + \sqrt{D_O} c_O^0 \quad (8.126)$$

Dans le cas où les coefficients D_O et D_R sont égaux, cette équation se réduit à

$$c_R(0,t) + c_O(0,t) = c_R^0 + c_O^0 = c_{\text{Total}} \quad (8.127)$$

Durant l'application du potentiel E_1 , la condition de réversibilité s'écrit toujours sous sa forme adimensionnelle

$$\theta_1 = \frac{c_R}{c_O} = \frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E_1 - E^{\ominus'})\right] \quad (8.128)$$

ou encore

$$\bar{c}_R(0,s) = \theta_1 \bar{c}_O(0,s) \quad (8.129)$$

Ainsi, en reportant dans l'équation (8.125) on obtient alors

$$\frac{c_R^0}{s} + A(s) = \theta_1 \left[\frac{c_O^0}{s} - \xi A(s) \right] \quad (8.130)$$

toujours avec $\xi = \sqrt{D_R / D_O}$.

Ceci permet de calculer la fonction $A_R(s)$

$$A_R(s) = \frac{\theta_1 c_O^0 - c_R^0}{s(1 + \xi \theta_1)} \quad (8.131)$$

Ainsi, les transformées des profils de concentrations s'écrivent

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R^0}{s} + \left[\frac{\theta_1 c_O^0 - c_R^0}{s(1 + \xi \theta_1)} \right] e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} \quad (8.132)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O^0}{s} - \left[\frac{\theta_1 c_O^0 - c_R^0}{s(1 + \xi \theta_1)} \right] \xi e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}} x} \quad (8.133)$$

Les transformées inverses de ces équations nous donnent les profils de concentration au temps τ :

$$c_R(x,\tau) = c_R^0 + \left[\frac{\theta_1 c_O^0 - c_R^0}{1 + \xi \theta_1} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R \tau}} \right] \quad (8.134)$$

et

$$c_O(x,\tau) = c_O^0 - \xi \left[\frac{\theta_1 c_O^0 - c_R^0}{1 + \xi \theta_1} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_O \tau}} \right] \quad (8.135)$$

Ces expressions peuvent être réarrangées pour faire apparaître les concentrations interfaciales imposées par le potentiel E_1 , c'est-à-dire c_R^1 et c_O^1 . Pour ce faire, nous utilisons l'équation (8.126) provenant de l'hypothèse d'égalité des flux des produits et des réactifs qui s'écrit présentement

$$\xi c_R^1 + c_O^1 = \xi c_R^0 + c_O^0 \quad (8.136)$$

Par substitution des équations (8.128) et (8.136) dans les équations (8.134) et (8.135), on obtient sachant que $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$

$$c_R(x, \tau) = c_R^1 - [c_R^1 - c_O^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R \tau}} \right] \quad (8.137)$$

et

$$c_O(x, \tau) = c_O^1 - [c_O^1 - c_O^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_O \tau}} \right] \quad (8.138)$$

Aux temps $t > \tau$, nous devons toujours résoudre les équations de Fick sous la forme

$$\frac{\partial c(x, t - \tau)}{\partial(t - \tau)} = D \frac{\partial^2 c(x, t - \tau)}{\partial x^2} \quad (8.139)$$

En utilisant le théorème suivant

$$\int_0^\infty e^{-st} F(t - \tau) dt = e^{-s\tau} f(s) \quad (8.140)$$

la transformée de l'équation différentielle s'écrit

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}(x, s)}{\partial x^2} e^{-s\tau} = s e^{-s\tau} \bar{c}(x, s) - c(x, \tau) \quad (8.141)$$

ou encore

$$\frac{\partial^2 \bar{c}(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D} \bar{c}(x, s) = -\frac{c(x, \tau) e^{s\tau}}{D} \quad (8.142)$$

Ainsi, pour l'espèce réduite, on obtient en développant

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_R(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D_R} \bar{c}_R(x, s) = -\frac{c_R^1}{D_R} e^{s\tau} + \left[\frac{(c_R^1 - c_O^0) e^{s\tau}}{D_R} \right] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R \tau}} \right] \quad (8.143)$$

Il est possible de résoudre analytiquement cette équation. La procédure est toutefois passablement laborieuse et aboutit à des expressions assez compliquées.

Une façon plus élégante de traiter le problème consiste à décomposer la fonction de potentiel comme la somme de deux fonctions de potentiel telles que

$$E = E_I + E_{II} \quad t > 0 \quad (8.144)$$

avec

$$E_I = E_1 \quad t > 0 \quad (8.145)$$

et

$$E_{II} = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.146)$$

$$E_{II} = E_2 - E_1 \quad t > \tau \quad (8.147)$$

De la même manière, les concentrations peuvent être considérées comme la superposition de deux concentrations virtuelles

$$c_R(x, t) = c_{RI}(x, t) + c_{RII}(x, t) \quad (8.148)$$

avec comme conditions aux limites

$$c_{RI}(0, t) = c_R^1 \quad t > 0 \quad (8.149)$$

et

$$c_{RII}(0, t) = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.150)$$

$$c_{RII}(0, t) = c_R^2 - c_R^1 \quad t > \tau \quad (8.151)$$

où c_R^n est la concentration interfaciale en espèces réduites pour le potentiel E_n .

Les profils des concentrations virtuelles sont alors obtenus par résolution des équations de Fick respectives pour les concentrations virtuelles:

$$\frac{\partial c_{RI}(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_{RI}(x, t)}{\partial x^2} \quad (8.152)$$

et

$$\frac{\partial c_{RII}(x, t - \tau)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_{RII}(x, t - \tau)}{\partial x^2} \quad (8.153)$$

Pour la première fonction c_{RI} , les conditions aux limites sont:

$$c_{RI}^0(x, 0) = c_R^0 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{RI}^0(x, t) = c_R^0 \quad (8.154)$$

Ainsi exprimé en fonction de la concentration interfaciale imposée par le potentiel E_1 , le profil de concentration de la fonction c_{RI} est donné par l'équation (8.137):

$$c_{\text{RI}}(x,t) = c_{\text{R}}^1 - [c_{\text{R}}^1 - c_{\text{R}}^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{R}}t}} \right] \quad t > 0 \quad (8.155)$$

De même pour la deuxième fonction, la condition aux limites est:

$$c_{\text{RII}}(x,t) = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.156)$$

et ainsi, par analogie avec l'équation (8.155), on a

$$c_{\text{RII}}(x,t-\tau) = [c_{\text{R}}^2 - c_{\text{R}}^1] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{R}}(t-\tau)}} \right] \quad t > \tau \quad (8.157)$$

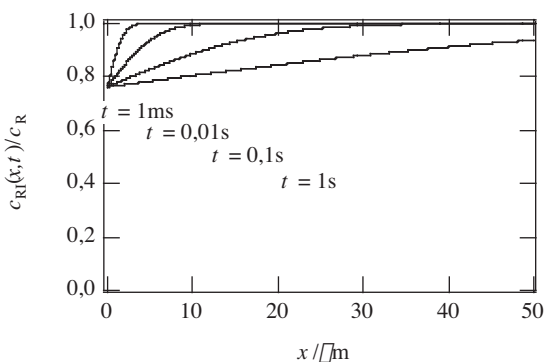


Fig. 8.19 Profil des concentrations virtuelles et réelles $c_{\text{RI}}(x,t) = c_{\text{R}}(x,t)$ pour un saut de potentiel. Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant une seconde. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

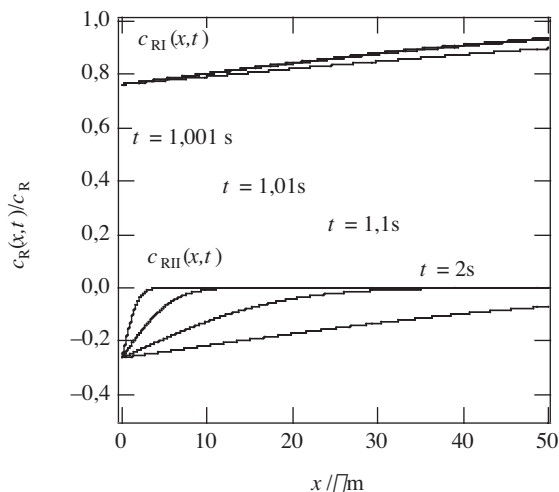


Fig. 8.20 Profil des concentrations virtuelles $c_{\text{RI}}(x,t)$ et $c_{\text{RII}}(x,t)$ pendant l'application du potentiel E_2 . Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis potentiel $E_2 = 0$ V pendant une autre seconde. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

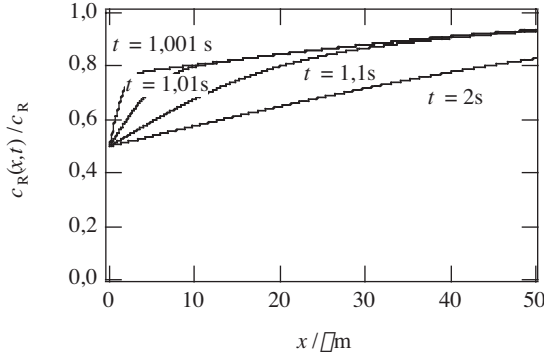


Fig. 8.21 Profil des concentrations réelles $c_R(x,t) = c_{RI}(x,t) + c_{RII}(x,t)$ pendant l'application du potentiel E_2 . Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis potentiel $E_2 = 0$ V pendant une autre seconde. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les profils de concentration correspondant au saut de potentiel sont alors donnés comme la somme des profils $c_{RI}(x,t)$ et $c_{RII}(x,t)$ comme l'illustre la figure 8.21.

Sachant que

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_R t}} \exp \left[-\frac{x^2}{4D_R t} \right] \quad (8.158)$$

l'expression du courant en fonction du temps est alors donné par:

$$I = nFAD_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = nFA \left[(c_R^0 - c_R^1) \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} + (c_R^1 - c_R^2) \sqrt{\frac{D_R}{\pi(t-\tau)}} \right] \quad (8.159)$$

où le deuxième terme disparaît pour $t < \tau$.

Cette approche du calcul du courant pour un saut de potentiel s'appelle **principe de superposition**. Il peut être appliqué à toute une série de technique faisant intervenir des impulsions tel que les voltamétries (appelées aussi voltampérométries) continue par échelon, en vague carrée, etc.

8.3.2 Voltamétrie à impulsion alternative d'amplitude constante

Cette technique ressemble à la voltamétrie à variation sinusoïdale développée ultérieurement à la section 9.4, mais avec une fonction de vague carrée de période τ comme illustrée dans la figure 8.22.

Le potentiel appliqué peut être décrit par les deux équations suivantes

$$E(t) = \begin{cases} E_1 & 0 < t < \tau/2 \\ E_2 & \tau/2 < t < \tau \end{cases} \quad (8.160)$$

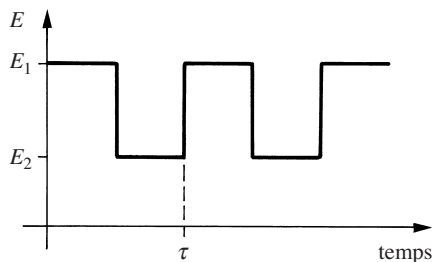


Fig. 8.22 Variation en impulsion alternative d'amplitude constante appelée aussi variation alternative en vague carrée.

et

$$E(t) = E(t + \tau) \quad (8.161)$$

c_R^1 et c_R^2 représentent les concentrations interfaciales correspondant aux potentiels E_1 et E_2 . En appliquant le principe de superposition, on voit que les profils de concentration peuvent s'écrire sous forme de séries

$$c_R(x, t) = c_{RI}(x, t) + c_{RII}(x, t) + c_{RIII}(x, t) + \dots \quad (8.162)$$

Les conditions aux limites pour la fonction c_{RI} dans le cas de l'espèce réduite sont comme précédemment:

$$c_{RI}(x, 0) = c_R^0 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{RI}(x, t) = c_R^0 \quad (8.163)$$

et ainsi le profil de concentration de la fonction c_{RI} est donné par:

$$c_{RI}(x, t) = c_R^1 - [c_R^1 - c_R^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad t > 0 \quad (8.164)$$

De plus, pour la fonction c_{RII} , les conditions interfaciales sont aussi:

$$c_{RII} = 0 \quad t \leq \tau/2 \quad (8.165)$$

$$c_{RII} = c_R^2 - c_R^1 \quad t > \tau/2 \quad (8.166)$$

et le profil de concentrations correspondant s'écrit:

$$c_{RII}(x, t) = 0 \quad t \leq \tau/2 \quad (8.167)$$

$$c_{RII}(x, t - \tau/2) = [c_R^2 - c_R^1] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R(t - \tau/2)}} \right] \quad t > \tau/2 \quad (8.168)$$

De la même manière, le profil de concentration de la fonction c_{RIII} s'écrit aussi:

$$c_{\text{RIII}}(x,t) = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.169)$$

$$c_{\text{RIII}}(x,t-\tau) = [c_{\text{R}}^1 - c_{\text{R}}^2] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{R}}(t-\tau)}} \right] \quad t > \tau \quad (8.170)$$

Les figures 8.24-8.26 illustrent l'évolution des profils de concentration à la fin de chaque étape.

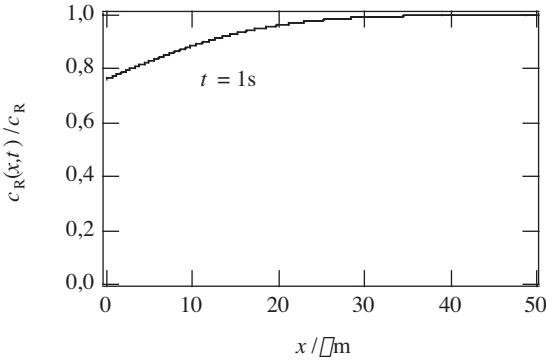


Fig. 8.23 Profil de concentration réelle $c_{\text{RI}}(x,t) = c_{\text{R}}(x,t)$. Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

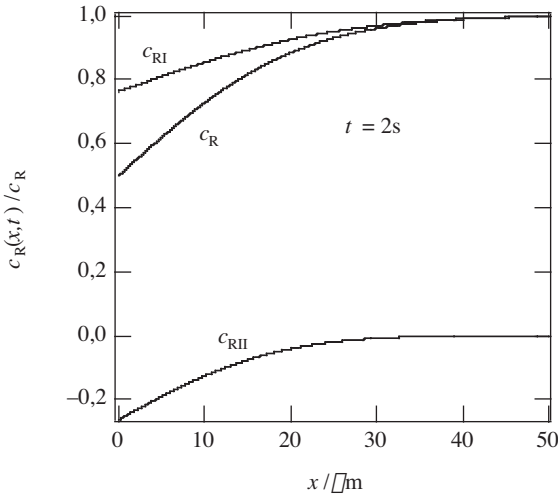


Fig. 8.24 Profil des concentrations virtuelles $c_{\text{RI}}(x,t)$ et $c_{\text{RII}}(x,t)$ et réelle $c_{\text{R}}(x,t) = c_{\text{RI}}(x,t) + c_{\text{RII}}(x,t)$. Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis $E_2 = 0$ V pendant 1 s. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

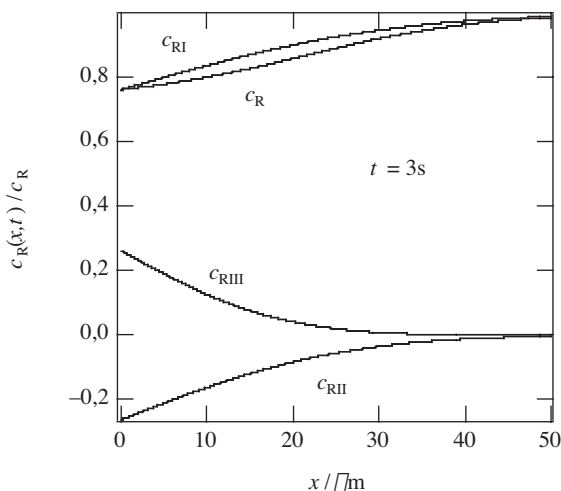


Fig. 8.25 Profil des concentrations virtuelles $c_{RI}(x,t)$, $c_{RI}(x,t)$ et $c_{RIII}(x,t)$ et réelles $c_R(x,t) = c_{RI}(x,t) + c_{RII}(x,t) + c_{RIII}(x,t)$. Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis potentiel $E_2 = 0$ V pendant 1 s, puis $E_1 = -30$ mV pendant 1 s. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

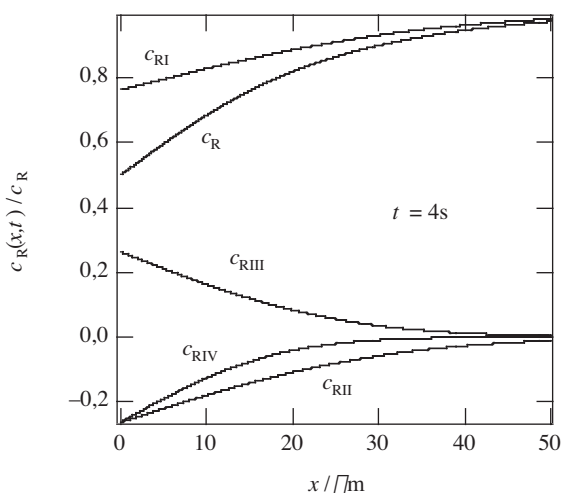


Fig. 8.26 Profil des concentrations virtuelles $c_{RI}(x,t)$, $c_{RI}(x,t)$, $c_{RIII}(x,t)$ et $c_{RIV}(x,t)$ et réelles $c_R(x,t) = c_{RI}(x,t) + c_{RII}(x,t) + c_{RIII}(x,t) + c_{RIV}(x,t)$. Potentiel d'équilibre $E_0 = -300$ mV, potentiel $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis $E_2 = 0$ V pendant 1 s, puis $E_1 = -30$ mV pendant 1 s, puis $E_2 = 0$ V pendant 1 s. $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En généralisant, le profil global de concentration pour tout intervalle de temps entre $(n\tau)/2$ et $((n+1)\tau)/2$ est donné par :

$$c_R(x, t) = c_R^1 - [c_R^1 - c_R^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] + \sum_{j=1}^n (-1)^j [c_R^1 - c_R^2] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R (t - j\tau/2)}} \right] \quad (8.171)$$

Ainsi, le courant s'exprime sous la forme

$$\frac{I}{nFA} = [c_R^0 - c_R^1] \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} + \sum_{j=1}^n (-1)^{j+1} [c_R^1 - c_R^2] \sqrt{\frac{D_R}{\pi(t - j\tau/2)}} \quad (8.172)$$

Si on définit le courant alternatif ΔI comme la différence $I(2j+1) - I(2j)$, on a :

$$\Delta I = 2nFA(c_R^1 - c_R^2) \sqrt{\frac{2D_R}{\pi\tau}} \quad (8.173)$$

Si les potentiels E_1 et E_2 sont éloignés du potentiel rédox formel, la différence $c_R^1 - c_R^2$ sera faible; par contre, cette différence sera maximale si ces potentiels en sont rapprochés. En effet, la différence des concentrations interfaciales imposées par l'équation de Nernst peut s'exprimer en fonction du potentiel.

Ainsi, dans le cas d'une oxydation où la concentration en espèces oxydées est initialement nulle, nous avons par combinaison des équations (8.128) et (8.136):

$$c_R^1 - c_R^2 = c_R^0 \left[\frac{\xi\theta_1}{1 + \xi\theta_1} - \frac{\xi\theta_2}{1 + \xi\theta_2} \right] \quad (8.174)$$

En posant $E_1 = E + \Delta E/2$ et $E_2 = E - \Delta E/2$, le deuxième terme de l'équation précédente varie avec le potentiel de la façon illustrée par la figure 8.27.

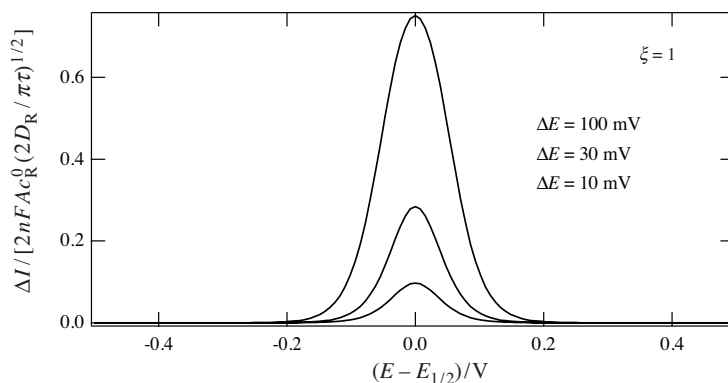


Fig. 8.27 Voltamétrie à impulsion alternative d'amplitude constante.

Par analogie avec la polarographie à impulsion différentielle, nous pouvons définir le paramètre σ tel que :

$$\sigma = \exp\left[-\frac{nF}{RT} \frac{\Delta E}{2}\right] \quad (8.175)$$

Ainsi, nous avons :

$$\left[\frac{\xi\theta_1}{1+\xi\theta_1} - \frac{\xi\theta_2}{1+\xi\theta_2} \right] = \left[\frac{\xi\theta\sigma}{1+\xi\theta\sigma} - \frac{\xi\theta/\sigma}{1+\xi\theta/\sigma} \right] = \frac{\xi\theta(\sigma^2 - 1)}{(1 + \sigma\xi\theta)(\sigma + \xi\theta)} \quad (8.176)$$

En dérivant par rapport à $u = \xi\theta$, on montre facilement que cette courbe passe par un maximum quand $u = 1$, c'est-à-dire quand :

$$E_{\max} = E_{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \right) \quad (8.177)$$

La courbe est donc centrée sur le potentiel de demi-vague.

Il est intéressant de comparer cette courbe à celle de la figure 9.37 obtenue par la voltamétrie en tension alternative sinusoïdale.

8.3.3 Voltamétrie continue par échelon (Staircase Voltammetry)

La théorie de la voltamétrie cyclique développée ultérieurement au chapitre 10 n'est strictement valable que si l'on emploie un générateur de rampe analogue qui délivre une fonction linéaire de potentiel. La plupart des équipements ont maintenant des générateurs de rampe en escalier du type

$$E = E_i + j\Delta E \quad j\tau \leq t < (j+1)\tau \quad (8.178)$$

où ΔE est l'incrément de potentiel et τ la durée du palier (fig. 8.28).

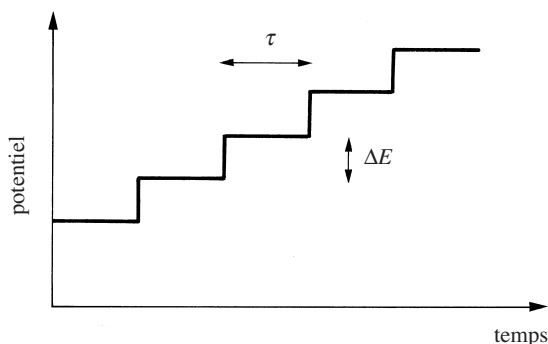


Fig. 8.28 Rampe de potentiel en escalier.

Pour résoudre ce problème, nous pouvons encore faire appel au principe de superposition et écrire la concentration sous forme de séries

$$c(x,t) = c_I(x,t) + c_{II}(x,t) + c_{III}(x,t) + \dots \quad (8.179)$$

Les conditions aux limites pour la fonction c_{RI} dans le cas de l'espèce réduite sont comme précédemment:

$$c_{RI}(x,0) = c_R^0 \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{RI}(x,t) = c_R^0 \quad (8.180)$$

et ainsi le profil de concentration de la fonction c_{RI} est donné par:

$$c_{RI}(x,t) = c_R^1 - [c_R^1 - c_R^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad (8.181)$$

De plus, pour la fonction c_{RII} , les conditions interfaciales sont aussi:

$$c_{RII} = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.182)$$

$$c_{II} = c_R^2 - c_R^1 \quad t > \tau \quad (8.183)$$

et le profil de concentration correspondant s'écrit:

$$c_{RII}(x,t) = 0 \quad t \leq \tau \quad (8.184)$$

$$c_{RII}(x,t-\tau) = [c_R^2 - c_R^1] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R(t-\tau)}} \right] \quad t > \tau \quad (8.185)$$

De la même manière, le profil de concentration de la fonction c_{RIII} s'écrit aussi:

$$c_{RIII}(x,t) = 0 \quad t \leq 2\tau \quad (8.186)$$

$$c_{RIII}(x,t-2\tau) = [c_R^3 - c_R^2] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R(t-2\tau)}} \right] \quad t > 2\tau \quad (8.187)$$

En généralisant, le profil global de concentration pour tout intervalle de temps entre $(n\tau)/2$ et $((n+1)\tau)/2$ est donné par:

$$c_R(x,t) = c_R^1 - [c_R^1 - c_R^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] + \sum_{j=1}^{n-1} [c_R^{j+1} - c_R^j] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R(t-j\tau)}} \right] \quad (8.188)$$

Ainsi, le courant s'exprime sous la forme

$$\frac{I}{nFA} = [c_R^0 - c_R^1] \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} - \sum_{j=1}^{n-1} [c_R^{j+1} - c_R^j] \sqrt{\frac{D_R}{\pi(t-j\tau)}} \quad (8.189)$$

Si l'on échantillonne à la fin de chaque plateau de potentiel, le courant s'écrit

$$\frac{I(n)}{nFA} = \sqrt{\frac{D_R}{\pi \tau}} \left[\frac{c_R^0 - c_R^1}{\sqrt{n}} - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{c_R^{j+1} - c_R^j}{\sqrt{n-j}} \right] \quad (8.190)$$

Dans le cas d'une oxydation où la concentration en espèces oxydées est initialement nulle, nous avons :

$$\frac{I(n)}{nFA} = c_R^0 \sqrt{\frac{D_R}{\pi \tau}} \left[\frac{1}{\sqrt{n}} - \frac{\xi \theta_1}{(1 + \xi \theta_1) \sqrt{n}} - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{n-j}} \left(\frac{\xi \theta_{j+1}}{1 + \xi \theta_{j+1}} - \frac{\xi \theta_j}{1 + \xi \theta_j} \right) \right] \quad (8.191)$$

soit encore

$$\frac{I(n)}{nFA} = c_R^0 \sqrt{\frac{D_R}{\pi \tau}} \left[\frac{1}{\sqrt{n}} - \frac{\xi \theta_n}{(1 + \xi \theta_n)} + \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\xi \theta_j}{1 + \xi \theta_j} \left(\frac{1}{\sqrt{n-j}} - \frac{1}{\sqrt{n-j+1}} \right) \right] \quad (8.192)$$

Le graphe de la figure 8.29 illustre la ressemblance avec la voltamétrie cyclique classique décrite au chapitre 10.

Ces calculs montrent cependant que si l'on désire augmenter la vitesse de balayage, il est préférable de diminuer la durée des paliers de potentiel plutôt que d'augmenter la hauteur des sauts de potentiels. Sinon, le potentiel de pic varie comme en présence de chute ohmique.

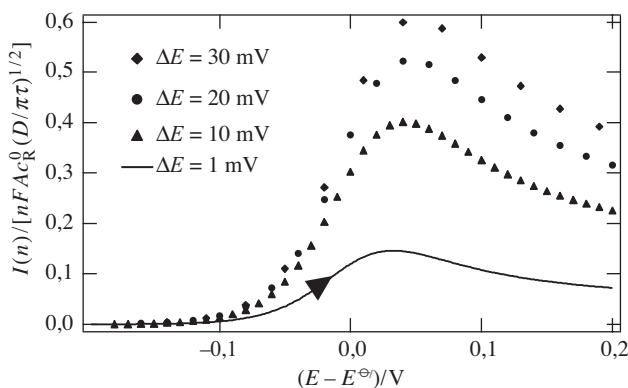


Fig. 8.29 Voltamétrie continue par échelon pour une oxydation.

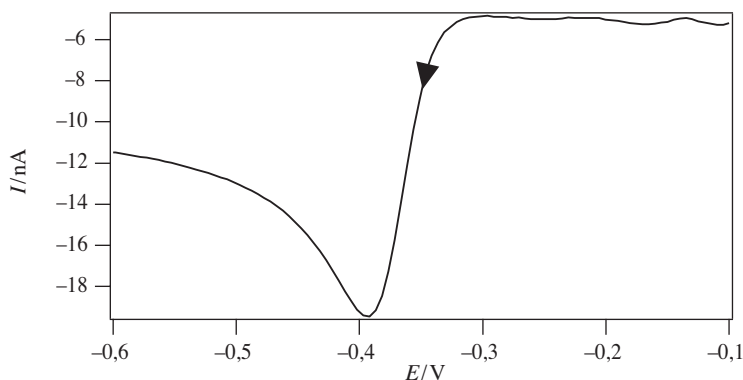


Fig. 8.30 Voltamétrie continue par échelon sur une goutte statique de mercure pour une solution de 10^{-5} M de Pb^{2+} dans 0,05 M HCl. Echelon: hauteur 5 mV, durée 100 ms, potentiel de départ = -0,1 V (Olivier Bagel, EPFL).

Le graphe de la figure 8.30 représente la réponse de voltamétrie par échelon pour la réduction de Pb^{2+} sur une goutte de mercure. On remarque que le courant de pic est inférieur à celui obtenu par polarographie à impulsion différentielle (fig. 8.17) ou au courant cathodique limite de diffusion de la figure 8.14 pour la polarographie à impulsion d'amplitude croissante.

Il est aussi intéressant de comparer la polarographie continue par échelon qui donne lieu à une vague ressemblant à celle que l'on aurait sur une électrode tournante ou une microélectrode et la voltamétrie continue par échelon. La présence d'un pic dans la deuxième méthode est due au fait que l'on ne renouvelle pas l'électrode et donc la couche de diffusion entre chaque mesure comme on le fait en polarographie.

8.3.4 Voltamétrie continue à vague carrée (*Square Wave Voltammetry*)

Ce type de voltamétrie est la combinaison de la voltamétrie alternative à impulsion d'amplitude constante et de la voltamétrie continue par échelon. La fonction du potentiel résultant se présente donc sous la forme indiquée sur la figure 8.31.

Le potentiel correspondant à ce schéma s'écrit ainsi:

$$E = E_i + \text{int}\left(\frac{j+1}{2}\right) \Delta E_s + (-1)^j E_{sw} \quad (8.193)$$

où E_i est le potentiel initial, ΔE_s est la hauteur de saut de potentiel entre deux plateaux, $\text{int}()$ représente la partie entière et E_{sw} est l'amplitude du signal alternatif à signaux carrés. τ représente la période de ce signal et $1/\tau$ représente la fréquence.

En appliquant le principe de superposition comme précédemment, on obtient encore:

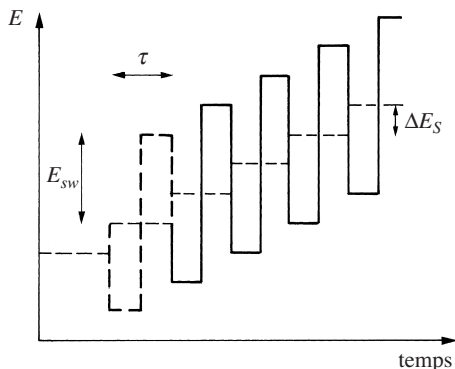


Fig. 8.31 Voltamétrie continue à vague carrée dans le cas d'une oxydation.

$$\begin{aligned}
 c_R(x, t) = & c_R^1 - [c_R^1 - c_R^0] \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \\
 & + \sum_{j=1}^{n-1} [c_R^{j+1} - c_R^j] \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_R (t - j(\tau/2))}} \right]
 \end{aligned} \quad (8.194)$$

Ainsi, le courant s'exprime toujours sous la forme

$$\frac{I}{nFA} = [c_R^0 - c_R^1] \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} - \sum_{j=1}^{n-1} [c_R^{j+1} - c_R^j] \sqrt{\frac{D_R}{\pi (t - j(\tau/2))}} \quad (8.195)$$

De plus, si l'on échantillonne à la fin de chaque plateau de potentiel, le courant s'écrit

$$\frac{I(n)}{nFA} = \sqrt{\frac{2D_R}{\pi \tau}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{c_R^j - c_R^{j+1}}{\sqrt{n-j}} \quad (8.196)$$

Dans le cas d'une oxydation où la concentration en espèces oxydées est initialement nulle, nous avons :

$$\begin{aligned}
 \frac{I(n)}{nFA} &= c_R^0 \sqrt{\frac{2D_R}{\pi \tau}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{n-j}} \left(\frac{\xi \theta_j}{1 + \xi \theta_j} - \frac{\xi \theta_{j+1}}{1 + \xi \theta_{j+1}} \right) \\
 &= c_R^0 \sqrt{\frac{2D_R}{\pi \tau}} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{n-j}} (Q_j - Q_{j+1})
 \end{aligned} \quad (8.197)$$

Pour chaque période, calculons la différence $\Delta I(k) = I(2k+1) - I(2k)$

$$\Delta I(k) = nFAc_R^0 \sqrt{\frac{2D_R}{\pi \tau}} \left[\frac{Q_0 - Q_1}{\sqrt{2k+1}} - \sum_{j=1}^{2k} \frac{1}{\sqrt{2k+1-j}} (Q_{j-1} - 2Q_j + Q_{j+1}) \right] \quad (8.198)$$

En négligeant le premier terme de l'expression entre crochets dans l'équation (8.168), cette expression se réduit à :

$$\Delta I(k) = nFAc_R^0 \sqrt{\frac{2D_R}{\pi \tau}} \left[\sum_{j=0}^{2k} \frac{1}{\sqrt{2k-j}} \left(\frac{\xi \theta_{j-1}}{1 + \xi \theta_{j-1}} - 2 \frac{\xi \theta_j}{1 + \xi \theta_j} + \frac{\xi \theta_{j+1}}{1 + \xi \theta_{j+1}} \right) \right] \quad (8.199)$$

La courbe obtenue est alors un pic centré sur le potentiel rédox formel tel qu'illustré sur la figure 8.32.

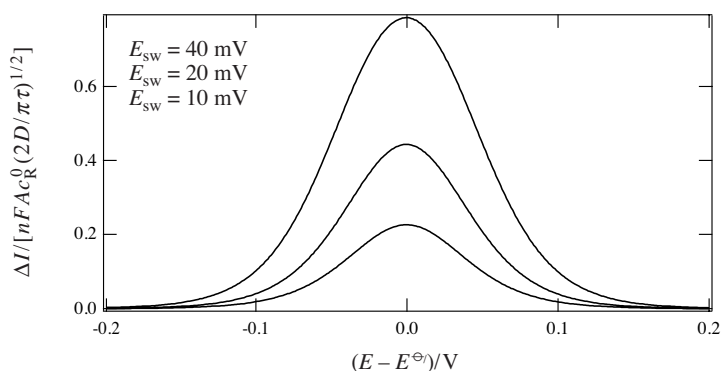


Fig. 8.32 Voltamétrie continue à vague carrée pour une oxydation.

Les résultats de la figure 8.33 toujours pour la réduction de Pb^{2+} montre que la voltamétrie continue à vague carrée donne des pics similaires à ceux obtenus par voltamétrie à impulsion différentielle illustrée sur la figure 8.17. Ceci n'est pas surprenant au vu de la similitude des signaux appliqués, la seule différence résidant dans la durée du plateau de potentiel avant l'impulsion qui est égale à la durée de l'impulsion pour la voltamétrie continue à vague carrée, et qui est beaucoup plus grande que la durée d'impulsion pour la voltamétrie à impulsion différentielle.

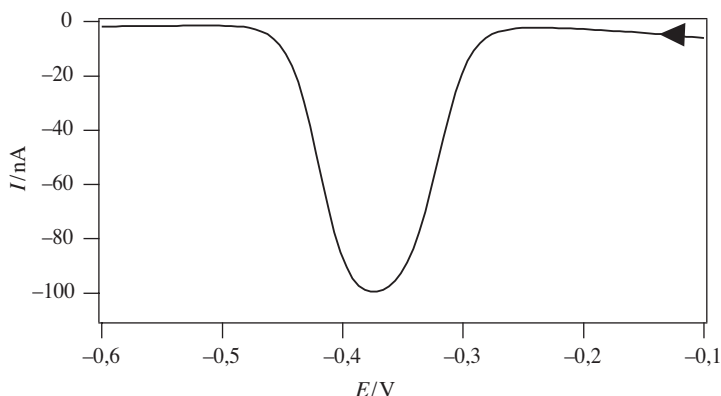


Fig. 8.33 Voltamétrie continue à vague carrée sur une goutte statique de mercure pour une solution de 10^{-5} M de Pb^{2+} dans 0,05 M HCl. Echelon: hauteur 5 mV, amplitude 50 mV, fréquence 20 Hz. Potentiel de départ = -0,1 V (Olivier Bagel, EPFL).

8.4 VOLTAMÉTRIE INVERSE (*STRIPPING VOLTAMMETRY*)

8.4.1 Voltamétrie anodique inverse – Voltamétrie à redissolution anodique

Une des méthodes les plus sensibles pour la détection des métaux lourds est la **voltamétrie anodique inverse** ou **voltamétrie à redissolution anodique**. Le principe consiste à concentrer par réduction sur une électrode de mercure des métaux lourds existant sous forme de traces en solution. Cette accumulation se fait en général par réduction à potentiel constant. Après un certain temps de l'ordre de quelques minutes, une rampe de potentiel du potentiel d'accumulation à un potentiel supérieur juste inférieur à celui de la dissolution du mercure est appliqué. Cette rampe de potentiel peut être effectuée de différentes manières, la plus couramment utilisée étant celle à impulsion différentielle. Durant cette rampe, les métaux lourds sont séquentiellement ré-oxydés et le courant anodique correspondant est mesuré.

La description mathématique de cette technique dépend principalement du type d'électrodes de mercure utilisées. Celles ci peuvent être classées en deux familles principales:

- les électrodes à goutte pendantes (*hanging mercury drop electrode*, HDME),
- les électrodes à film de mercure électrodéposé sur des électrodes d'iridium ou de carbone vitreux.

Les aspects mathématiques de ces techniques ont peu d'intérêt d'un point de vue analytique, car cette technique est principalement utilisée en faisant appel à des étapes de calibration telle que par exemple la méthode des ajouts standard.

La figure 8.34 est un exemple de détermination du Pb et Cd par cette méthode d'ajouts.

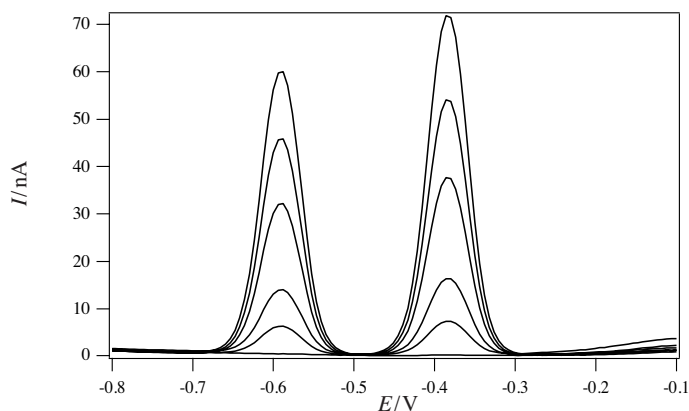


Fig 8.34 Voltamétrie inverse Cd et Pb. Conditions expérimentales: Electrolyte HCl 0,05 M, 30 s de dégazage sous agitation, dépôt 10 s à $-1,1$ V, voltamétrie à impulsion différentielle: rampe (5 mV, 0,4 s), pulse (50 mV, 0,04 s). $[Cd]$ & $[Pb] = 10^{-7}$ M, $2,5 \cdot 10^{-7}$ M, $5 \cdot 10^{-7}$ M, $7,5 \cdot 10^{-7}$ M & 10^{-6} M (Olivier Bagel, EPFL).

8.4.2 Voltamétrie cathodique inverse

Cette technique recouvre différentes variations sur le même thème. L'idée principale est de laisser s'adsorber à la surface de l'électrode des complexes métal-ligand (de préférence hydrophobe) et d'appliquer une rampe de potentiel vers les potentiels négatifs et de mesurer le courant cathodique correspondant à la réduction des complexes métalliques adsorbés.

8.5 VOLTAMÉTRIE EN COUCHE MINCE (*THIN LAYER VOLTAMMETRY*)

8.5.1 Chronoampérométrie en diffusion linéaire finie pour une oxydation interfaciale complète

Avec la miniaturisation des détecteurs électrochimiques, la grandeur de la cellule de mesure peut avoir des dimensions inférieures à l'épaisseur des couches de diffusion. Dans ces cas, la taille et la géométrie de la cellule jouent un rôle majeur dans le transfert de matière. Par mesure de simplicité, nous ne traiterons ici que des systèmes dits à couche mince, c'est-à-dire d'une électrode plane recouverte d'une paroi située à une distance δ de l'électrode. Toujours par mesure de simplicité, nous considérons une oxydation interfaciale complète en diffusion linéaire finie et les conditions initiales (8.2) sont donc toujours valables. La différence avec le cas d'une diffusion linéaire semi-infinie est que l'on considère un appauvrissement de l'espèce réduite dans le volume de la cellule et la condition imposée par la paroi est une condition de flux nul

$$\left[\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=\delta} = 0 \quad (8.200)$$

La solution de l'équation de Fick (8.6) reste

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R(x,0)}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (8.201)$$

où la fonction $B_R(s)$ ne peut plus être considérée comme nulle. Pour déterminer les fonctions $A_R(s)$ et $B_R(s)$, nous prenons la dérivée de l'équation (8.201) à la paroi, soit

$$-A_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + B_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} = 0 \quad (8.202)$$

Par substitution, on obtient ainsi

$$A_R(s) = -\frac{c_R}{s} \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \quad (8.203)$$

et

$$B_R(s) = -\frac{c_R}{s} \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \quad (8.204)$$

où c_R représente la concentration initiale en espèce réduite. Ainsi, le courant est donné par :

$$\bar{I}(s) = nFAD_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = nFAD_R \sqrt{\frac{s}{D_R}} [-A_R(s) + B_R(s)] \quad (8.205)$$

soit en développant

$$\bar{I}(s) = nFAC_R \sqrt{\frac{D_R}{s}} \left[\frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \right] = nFAC_R \sqrt{\frac{D_R}{s}} \tanh \left[\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta \right] \quad (8.206)$$

Quand δ tend vers l'infini, la tangente hyperbolique tend vers l'unité et on retrouve l'équation (8.19). Inversement, quand δ tend vers zéro, l'équation (8.206) se réduit à :

$$\bar{I}(s) = nFAc_R\delta \quad (8.207)$$

car $\lim_{x \rightarrow 0} \tanh x = x$ et la transformée inverse de l'équation (8.207) est alors

$$I(t) = nFAc_R\delta \cdot \text{Dirac}(t) \quad (8.208)$$

Cette équation signifie que l'espèce réduite est consommée instantanément.

Entre ces deux limites, la réponse en courant à un saut de potentiel n'a pas d'expression analytique simple, et il est préférable de faire de la simulation numérique. La figure 8.35 illustre l'influence de l'épaisseur de la couche sur la réponse en courant.

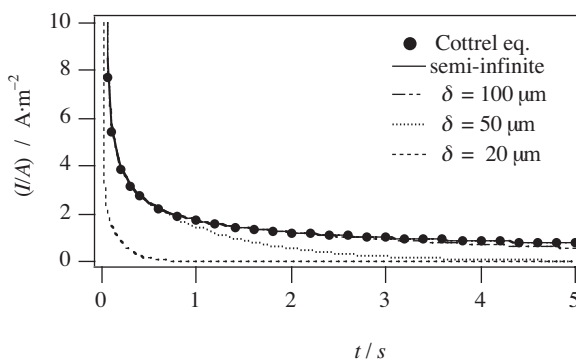


Fig. 8.35 Chronoampérométrie dans une couche mince d'épaisseur δ . Mêmes conditions que pour la figure 8.1 (Jacques Josserand, EPFL).

La concentration des réactifs dans une cellule en couche mince décroît d'abord à l'électrode puis à travers la cellule comme illustré sur la figure 8.36.

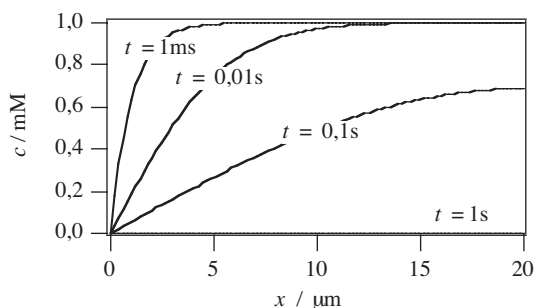


Fig. 8.36 Profils de concentration pour une cellule d'épaisseur égale à 20 μm . Mêmes conditions que pour la figure 8.1 (Jacques Josserand, EPFL).

8.5.2 Electrode recouverte d'une fine membrane

Considérons une électrode recouverte d'une fine membrane et placée dans une solution comme illustrée sur la figure 7.22.

Les solutions des équations de Fick pour la membrane et la solution sont

$$\bar{c}_{Rm}(x,s) = \frac{c_R(x,0)}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}x} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}x} \quad (8.209)$$

et

$$\bar{c}_{Rs}(x,s) = \frac{c_R(x,0)}{s} + C_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}x} + D_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}x} \quad (8.210)$$

Comme dans le cas d'une électrode non recouverte, nous pouvons tout de suite conclure que la fonction $D_R(s)$ est nulle car la concentration ne peut tendre vers l'infini.

A l'interface entre la membrane et la solution, nous avons une condition d'égalité des flux et des concentrations, soit respectivement

$$D_{Rm} \left(\frac{\partial c_{Rm}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\delta} = D_{Rs} \left(\frac{\partial c_{Rs}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=\delta} \quad (8.211)$$

et

$$c_{Rm}(\delta,t) = c_{Rs}(\delta,t) \quad (8.212)$$

En utilisant les transformées de Laplace de ces équations, nous avons par substitution

$$\sqrt{D_{Rm}} \left[-A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} \right] = -\sqrt{D_{Rs}} C_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} \quad (8.213)$$

et

$$\frac{c_{Rm}(x,0)}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} = \frac{c_{Rs}(x,0)}{s} + C_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} \quad (8.214)$$

Dans le cas d'une oxydation complète, la concentration interfaciale est quasi nulle et nous avons de plus

$$\frac{c_{Rm}(x,0)}{s} + A_R(s) + B_R(s) = 0 \quad (8.215)$$

Il est possible de résoudre ce système de trois équations à trois inconnues. Par substitution, on obtient

$$A_R(s) = -\frac{c_{Rm}(x,0)}{s} \left[1 + \frac{(\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}}{(\sqrt{D_{Rm}} + \sqrt{D_{Rs}}) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} - (\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}} \right] \quad (8.216)$$

et

$$B_R(s) = \frac{c_{Rm}(x,0)}{s} \left[\frac{(\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}}{(\sqrt{D_{Rm}} + \sqrt{D_{Rs}}) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} - (\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}} \right] \quad (8.217)$$

On définit toujours la transformée de Laplace du courant comme étant égale à

$$\bar{I}(s) = nFAD_{Rm} \left(\frac{\partial c_{Rm}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (8.218)$$

soit en remplaçant

$$\bar{I}(s) = nFA\sqrt{sD_{Rm}} [-A_R(s) + B_R(s)] \quad (8.219)$$

$$\bar{I}(s) = nFA\sqrt{D_{Rm}} \left[c_{Rm}(x,0)\sqrt{s} + \frac{2c_{Rm}(x,0)\sqrt{s}(\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}}{(\sqrt{D_{Rm}} + \sqrt{D_{Rs}}) e^{\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta} - (\sqrt{D_{Rm}} - \sqrt{D_{Rs}}) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta}} \right] \quad (8.220)$$

Cette équation n'a pas de transformée inverse facile à exprimer. Néanmoins, nous pouvons étudier les cas limites.

- $D_{Rm} = D_{Rs}$. Le deuxième entre crochet de l'équation (8.220) s'annule et on retrouve l'équation de Cottrell. La membrane ne joue aucun rôle.
- $D_{Rm} \ll D_{Rs}$. L'équation (8.218) se réduit à

$$\bar{I}(s) = nFAc_{Rm}(x,0)\sqrt{sD_{Rm}} \coth \sqrt{\frac{s}{D_{Rm}}}\delta \quad (8.221)$$

De plus, si $\delta\sqrt{s/D_{Rm}} \rightarrow 0$, alors $\coth(\delta\sqrt{s/D_{Rm}}) \rightarrow \delta^{-1}\sqrt{D_{Rm}/s}$ et la transformée inverse du courant est

$$I(t) = \frac{nFAc_{Rm}(x,0)D_{Rm}}{\delta} \quad (8.222)$$

On démontre ainsi que l'on a un courant stationnaire lorsqu'une électrode est recouverte d'une membrane où le coefficient de diffusion de l'espèce réagissante est beaucoup plus faible qu'en solution.

8.6 DÉTECTEURS AMPÉROMÉTRIQUES POUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE

La détection ampérométrique est parfois utilisée en chromatographie HPLC dans le cas d'analyses de composés organiques tels que par exemple les sucres.

Le type de cellule de mesure dépend de la technique utilisée. La méthode la plus couramment employée est l'ampérométrie à potentiel constant ou la voltamétrie par impulsion. Dans ce cas, on utilise des cellules telles celles schématisées en figure 8.37.

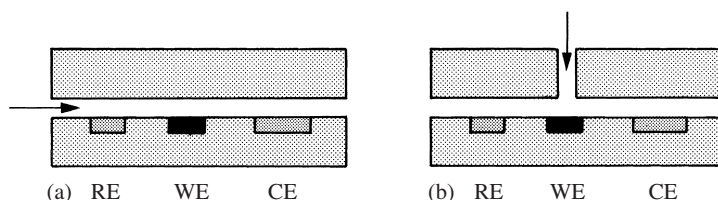


Fig. 8.37 Détecteur ampérométrique : version en ligne (a) et version « wall-jet » (b). RE = électrode de référence, WE = électrode de travail, CE = contre-électrode.

Dans la version en ligne, l'électrode de référence est placée en amont de l'électrode de travail et la contre-électrode est placée en aval de façon à ce que les produits de la réaction sur la contre-électrode ne perturbent pas la mesure. Pour les mêmes raisons, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées de part et d'autre de l'électrode de travail dans la version *wall-jet* (§ 7.4.1).

Dans la version en ligne, l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée par l'hydrodynamique de l'écoulement et on se retrouve avec des conditions similaires à celles décrites par la figure 7.21. Si l'écoulement est lent on se rapproche plutôt des conditions décrites au paragraphe 8.5.1. Ainsi, en fonction des caractéristiques de la géométrie de la cellule, la quantité d'analyte oxydée ou réduite varie environ de 10 à 90%.

Dans la version *wall-jet*, l'épaisseur de la couche de diffusion est contrôlée par l'arrivée de la solution comme dans le cas de l'électrode tournante.

Le problème majeur des détecteurs ampérométriques est l'«encrassement» des électrodes. Pour pallier cette difficulté, il est usuel de soumettre l'électrode de travail à des séries d'impulsion fortement anodiques et fortement cathodiques afin de nettoyer l'électrode.

Dans certains cas, il est préférable d'oxyder ou de réduire 100% de l'échantillon passant devant le détecteur. On emploie alors des électrodes poreuses afin d'optimiser le rapport surface/volume, et souvent on mesure la charge passée plutôt que le courant pour augmenter le rapport signal/bruit.

IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

Au chapitre précédent, nous avons étudié la réponse en courant d'un système électrochimique pour différentes fonctions d'excitation en potentiel (saut de potentiel, vague carrée, etc.). Nous avons seulement considéré l'influence du transport de matière sur la réponse, négligeant la cinétique de la réaction d'électrode. En d'autres termes, nous avons toujours fait l'hypothèse que l'équation de Nernst s'applique aux concentrations interfaciales. Il est bien sûr possible pour les techniques étudiées précédemment comme la chronoampérométrie, la voltamétrie à signaux carrés... de tenir compte des effets cinétiques en introduisant des équations de type Butler-Volmer comme conditions aux limites des équations de diffusion. Néanmoins, si toutes les techniques précitées peuvent être utilisées pour étudier la cinétique d'une réaction d'électrode, le résultat obtenu est souvent corrompu par des effets annexes tels que les courants de charge de la double couche observés dans une échelle de temps de l'ordre de la milliseconde, ou par une chute ohmique provenant du montage expérimental. Nous avons déjà vu au chapitre 7 que la réponse de systèmes électrochimiques réversibles étudiés en présence de chute ohmique ressemblait malheureusement à la réponse des systèmes lents. Le meilleur moyen de différencier la cinétique d'une réaction d'électrode des effets annexes est d'utiliser une fonction d'excitation couvrant une large gamme d'échelle de temps. La plus courante de ces techniques est l'impédance électrochimique où la fonction d'excitation en potentiel est le plus souvent de type sinusoïdal avec variation de fréquence.

9.1 FONCTION DE TRANSFERT

9.1.1 Relation courant-tension sinusoïdale

En première approximation, nous pouvons considérer un système électrochimique comme linéaire, c'est-à-dire un système dont la réponse en courant à de faibles perturbations de potentiel est linéaire, ou celle en potentiel à de faibles perturbations en courant imposé est aussi linéaire.

Pour illustrer notre propos, considérons une courbe courant-tension telle que celle de la figure 9.1, et examinons la réponse du système si l'on fait varier de façon

sinusoïdale à faibles fréquences le potentiel autour d'une valeur constante E_c avec une faible amplitude ΔE . La réponse en courant suivra à la même fréquence la courbe stationnaire de telle sorte que le courant sera aussi sinusoïdal autour de la valeur constante I_c avec une amplitude ΔI qui reflète la pente de la courbe stationnaire. Si les deux fonctions ont la même fréquence, le courant peut être déphasé par rapport au potentiel. Ainsi, d'une façon simple, on peut écrire

$$E = E_c + \Delta E \sin \omega t \quad (9.1)$$

et

$$I = I_c + \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (9.2)$$

où ω représente la vitesse angulaire appelée aussi pulsation et ϕ le déphasage entre les deux signaux.

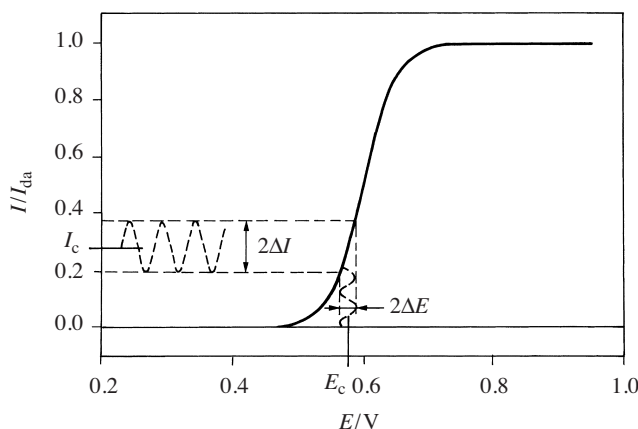


Fig. 9.1 Réponse linéaire en courant à une excitation sinusoïdale en potentiel de faibles amplitudes autour d'une valeur stationnaire E_c .

9.1.2 Systèmes linéaires

D'une façon plus générale, on peut écrire que pour tout système linéaire il existe une relation entre une fonction d'excitation $x(t)$ et la fonction de sortie $y(t)$.

Un **système linéaire** à paramètres localisés est défini par une équation différentielle d'ordre n



Fig. 9.2 Réponse linéaire d'un système.

$$\sum_{i=1}^n a_i \frac{d^i y(t)}{dt^i} = \sum_{i=1}^m b_i \frac{d^i x(t)}{dt^i} \quad (9.3)$$

ou par un système de n équations différentielles de premier ordre. Un système linéaire satisfait au principe de superposition qui établit que la fonction de sortie d'une combinaison linéaire de fonctions d'entrée est égale à la combinaison linéaire des fonctions de sortie respectives. Ainsi, si les fonctions d'entrée x_1 et x_2 ont pour fonctions de sortie respectives y_1 et y_2 , alors la fonction de sortie de $x_3 = \alpha x_1 + \beta x_2$ est $y_3 = \alpha y_1 + \beta y_2$. Dans l'équation (9.3), les coefficients a_i et b_i ne dépendent pas du temps.

Dans un régime stationnaire qui ne dépend pas du temps, l'équation (9.3) se réduit à

$$a_0 y = b_0 x \quad (9.4)$$

et la fonction de sortie est directement proportionnelle à la fonction d'entrée (système linéaire).

Lorsque la fonction d'excitation consiste en de faibles variations (impulsion, sinusoïde, bruit..) autour d'une valeur fixe x_0

$$x(t) = x_0 + \Delta x(t) \quad (9.5)$$

la fonction de sortie varie autour de la valeur statique correspondante

$$y(t) = y_0 + \Delta y(t) \quad (9.6)$$

Dans ces cas, l'équation (9.3) s'écrit

$$\sum_{i=1}^n a_i \frac{d^i \Delta y(t)}{dt^i} = \sum_{i=1}^m b_i \frac{d^i \Delta x(t)}{dt^i} \quad (9.7)$$

La transformée de Laplace d'une fonction $F(t)$ définie précédemment par l'équation (8.7) peut être aussi définie en considérant la variable dans le plan de Laplace, s , comme un nombre complexe

$$s = \sigma + j\omega \quad (9.8)$$

La transformée de Laplace s'écrit alors

$$\bar{F}(s) = L\{F(t)\} = \int_0^{\infty} F(t) e^{-st} dt = \int_0^{\infty} F(t) e^{-(\sigma + j\omega)t} dt \quad (9.9)$$

En utilisant la propriété sur les dérivées déjà utilisée au chapitre précédent (eq. (8.9)), la transformée de Laplace de l'équation (9.7) s'écrit

$$L\left\{\sum_{i=1}^n a_i \frac{d^i \Delta y(t)}{dt^i}\right\} = \sum_{i=1}^n a_i s^i \Delta \bar{y}(s) = L\left\{\sum_{i=1}^m b_i \frac{d^i \Delta x(t)}{dt^i}\right\} = \sum_{i=1}^m b_i s^i \Delta \bar{x}(s) \quad (9.10)$$

en faisant l'hypothèse que toutes les dérivées partielles sont nulles à l'origine.

Par définition, la **fonction de transfert** d'un système linéaire est définie comme le rapport des transformées de Laplace des variations des fonctions de sortie et d'entrée

$$H(s) = \frac{\Delta \bar{y}(s)}{\Delta \bar{x}(s)} = \frac{\sum_{i=1}^m b_i s^i}{\sum_{i=1}^n a_i s^i} \quad (9.11)$$

9.1.3 Impédance et admittance

Dans le cas d'une excitation sinusoïdale, nous avons

$$\Delta x(t) = \Delta x \sin \omega t \quad (9.12)$$

dont la transformée de Laplace est

$$\Delta \bar{x}(s) = \Delta x \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \quad (9.13)$$

La fonction de sortie s'écrit ainsi

$$\Delta \bar{y}(s) = H(s) \cdot \Delta \bar{x}(s) = \Delta x \frac{H(s) \cdot \omega}{s^2 + \omega^2} \quad (9.14)$$

Vu la nature complexe de s , il est avantageux de distinguer ce que l'on peut appeler le **domaine de fréquence** qui dépend de la vitesse angulaire ω , ce qui consiste à prendre dans la transformée de Laplace $s = j\omega$.

Ainsi, la transformée inverse de l'équation (9.14) dans le domaine de fréquence donne la partie sinusoïdale de la fonction de sortie et s'écrit

$$\Delta y(t) = \Delta x |H(\omega)| \sin(\omega t + \phi) \quad (9.15)$$

où $|H(\omega)|$ est le module de $H(\omega)$ défini en fonction des parties réelles $\text{Re}H(\omega)$ et imaginaires $\text{Im}H(\omega)$

$$|H(\omega)| = \sqrt{[\text{Re} H(\omega)]^2 + [\text{Im} H(\omega)]^2} \quad (9.16)$$

et ϕ l'argument défini par

$$\phi = \text{Arg}[H(\omega)] = \text{Arctan}\left[\frac{\text{Im} H(\omega)}{\text{Re} H(\omega)}\right] \quad (9.17)$$

Dans le cas d'un circuit électrique ou d'un système électrochimique, la fonction de transfert entre le potentiel (fonction d'entrée) et le courant (fonction de sortie) s'appelle l'**admittance** Y du système. Dans le domaine de fréquence, elle est définie par

$$\Delta \bar{I}(\omega) = Y(\omega) \Delta \bar{E}(\omega) \quad (9.18)$$

De la même manière, la fonction de transfert entre le courant (fonction d'entrée) et le potentiel (fonction de sortie) s'appelle l'**impédance** Z du système. Dans le domaine de fréquence, elle est définie par

$$\Delta \bar{E}(\omega) = Z(\omega) \Delta \bar{I}(\omega) \quad (9.19)$$

Il est clair que l'admittance est l'inverse de l'impédance.

9.1.4 Diagramme de Nyquist

La fonction de transfert dans le domaine de fréquence étant un nombre complexe, il est utile de la représenter en traçant la partie imaginaire en fonction de la partie réelle

$$H(\omega) = \text{Re}H(\omega) + j \text{Im}H(\omega) \quad (9.20)$$

En fait en électrochimie, il est de coutume de tracer plutôt $-\text{Im}H(\omega)$ en fonction de $\text{Re}H(\omega)$. Le graphe ainsi obtenu s'appelle un **diagramme de Nyquist**.

□ EXEMPLE

Considérons un système ayant une fonction de transfert dite du premier ordre (un pôle au dénominateur)

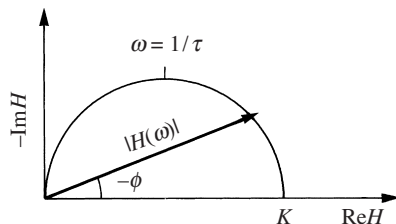
$$H(\omega) = \frac{K}{1 + j\omega\tau}$$

où τ est la constante de temps du système, et traçons son diagramme de Nyquist.

En multipliant le numérateur et le dénominateur par le complexe conjugué, on a

$$H(\omega) = \frac{K}{1 + \omega^2\tau^2} [1 - j\omega\tau]$$

Le diagramme de Nyquist donne alors un demi-cercle allant du point de coordonnées $(K, 0)$ lorsque la fréquence tend vers zéro et finissant sur l'origine lorsque la fréquence tend vers l'infini.



□

9.1.5 Diagramme de Bode

Une autre façon de représenter un nombre complexe est de tracer le module en fonction de la vitesse angulaire. En électrochimie, il est aussi de coutume de tracer $\log|H(\omega)|$ en fonction de $\log\omega$ et le graphe ainsi obtenu s'appelle un *diagramme de Bode*.

9.2 CIRCUITS ÉLÉMENTAIRES

Avant d'étudier la fonction de transfert d'un système électrochimique, il est intéressant de voir la réponse de quelques circuits électriques contenant des éléments simples tels que des résistances et des condensateurs.

9.2.1 Résistance

La relation entre le courant et la tension aux bornes d'une résistance est donnée par la loi d'Ohm

$$\Delta E(t) = R \Delta I(t) \quad (9.21)$$

et donc les transformées de Laplace s'écrivent simplement

$$\Delta \bar{E}(\omega) = R \bar{I}(\omega) \quad (9.22)$$

L'admittance d'une résistance est donc

$$Y(\omega) = \frac{\Delta \bar{I}(\omega)}{\Delta \bar{E}(\omega)} = R^{-1} \quad (9.23)$$

Si le potentiel alternatif appliqué aux bornes d'une résistance s'écrit

$$\Delta E(t) = \Delta E \sin \omega t \quad (9.24)$$

la transformée inverse de l'équation (9.23) dans le domaine de fréquence est donnée par les équations (9.16) et (9.17). Ainsi, le courant alternatif I_{ac} s'écrit

$$I_{ac} = \Delta I(t) = \Delta E |Y(\omega)| \sin(\omega t + \arctan(0)) = \frac{\Delta E}{R} \sin \omega t \quad (9.25)$$

On retrouve ainsi l'équation (9.21). Une résistance n'introduit pas de déphasage, et la loi d'Ohm s'applique également au courant et potentiel alternatifs.

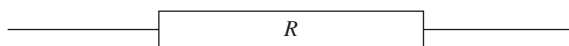


Fig. 9.3 Résistance.

9.2.2 Condensateur

La relation entre le courant et la tension aux bornes d'un condensateur est donnée par la définition de la capacité C

$$Q(t) = CE(t) \quad (9.26)$$

Le courant étant défini comme la variation de la charge en fonction du temps, on a

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{dE(t)}{dt} \quad (9.27)$$

et la transformée de Laplace du courant s'écrit

$$\Delta \bar{I}(s) = Cs \Delta \bar{E}(s) \quad (9.28)$$

L'admittance dans le domaine de fréquence ($s = j\omega$) est alors

$$Y(\omega) = \frac{\Delta \bar{I}(\omega)}{\Delta \bar{E}(\omega)} = jC\omega \quad (9.29)$$

Si le potentiel est donné par l'équation (9.24), alors la transformée inverse de l'équation (9.29) à partir des équations (9.16) et (9.17) donne



Fig. 9.4 Condensateur.

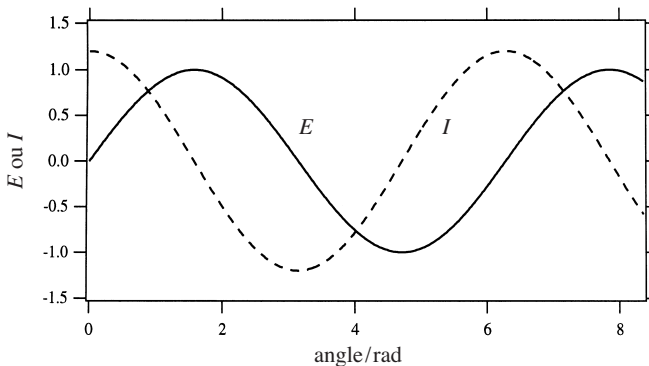


Fig. 9.5 Courant et potentiel alternatifs aux bornes d'un condensateur. Le courant est en avance de 90° .

$$\begin{aligned}
 I_{ac} &= \Delta I(t) = \Delta E |Y(\omega)| \sin(\omega t + \arctan(\infty)) \\
 &= \Delta E C \omega \sin(\omega t + \pi/2) = \Delta E C \omega \cos(\omega t)
 \end{aligned}
 \quad (9.30)$$

Le courant alternatif aux bornes d'un condensateur est donc déphasé par rapport au potentiel appliqué avec une avance de 90° . Ceci est illustré sur la figure 9.5 qui représente les variations du potentiel et du courant en fonction de l'angle ωt .

9.2.3 Résistance – condensateur en série

L'impédance de deux circuits en série est égale à la somme des impédances des éléments du circuit. En effet, la tension aux bornes du circuit est égale à la somme des tensions aux bornes de chaque élément, et le courant est le même à travers les éléments d'un circuit en série.

$$Z = \frac{\Delta \bar{E}}{\Delta \bar{I}} = \frac{\Delta \bar{E}_1 + \Delta \bar{E}_2}{\Delta \bar{I}} = Z_1 + Z_2 \quad (9.31)$$

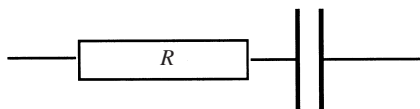


Fig. 9.6 Circuit résistance-condensateur en série.

Dans le cas présent d'une résistance et d'un condensateur en série, on a ainsi

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + Z_C(\omega) = R - \frac{j}{C\omega} \quad (9.32)$$

La représentation de Nyquist de l'impédance donne une droite verticale qui à hautes fréquences tend vers le point $Z_R = R$. Par contre, le diagramme représentant la partie imaginaire de l'admittance en fonction de sa partie réelle forme un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point $Y_R = R^{-1}$ aux hautes fréquences. Le sommet du demi-cercle correspond à $\omega = 1/RC$ comme l'illustre la figure 9.7. RC représente la **constante de temps** du circuit.

Ce circuit équivalent correspond à celui d'une électrode de travail polarisable telle celle illustrée par la figure 5.5. La résistance correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (voir pour rappel les figures (7.32) et (7.33)), et le condensateur correspond à la capacité de double couche (voir pour rappel l'équation (5.116)). Ainsi, si l'on cherche à mesurer la capacité d'une électrode polarisable, il est avantageux de faire des mesures à différentes fréquences comme illustré dans ce chapitre, et de tracer $-Z_I$ en fonction de ω^{-1} , la pente de ce graphe étant égale à l'inverse de la capacité comme le montre l'équation (9.32).

Le diagramme de Bode peut être schématisé par deux droites qui se croisent à la vitesse angulaire $1/RC$. A hautes fréquences, l'impédance du circuit tend vers celle d'une résistance pure comme l'illustre la figure 9.8.

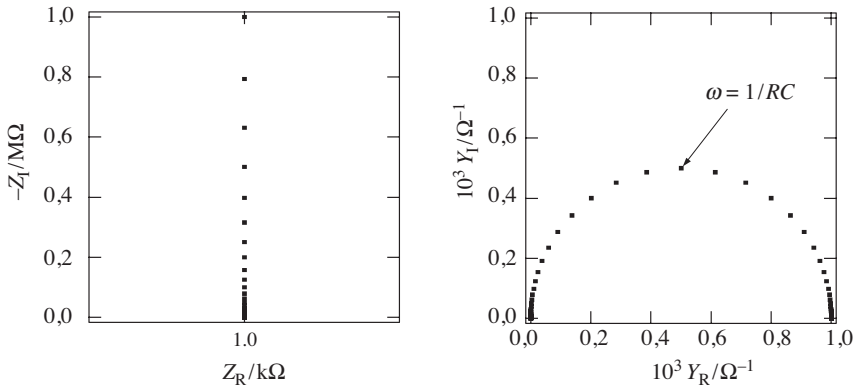


Fig. 9.7 Diagramme de Nyquist de l'impédance et de l'admittance pour une résistance de 1 kΩ en série avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

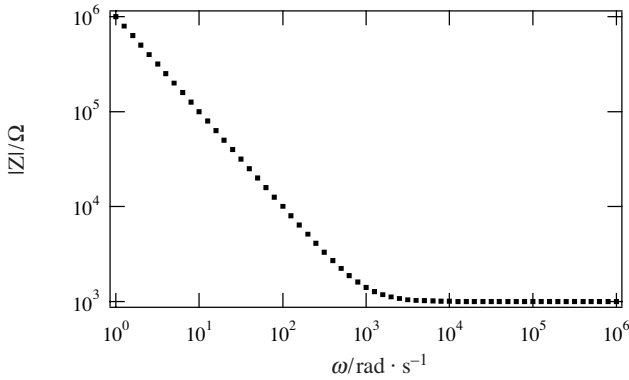


Fig. 9.8 Diagramme de Bode pour une résistance de 1 kΩ en série avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

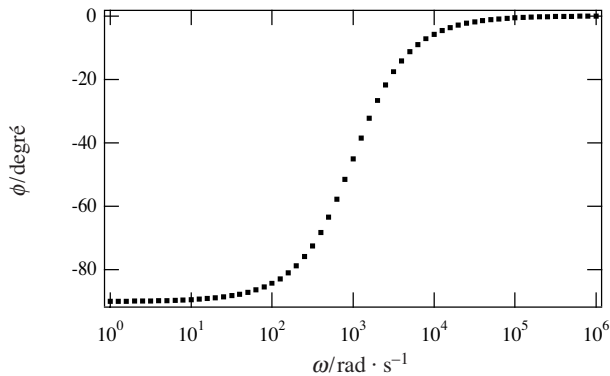


Fig. 9.9 Variation de la phase pour une résistance de 1 kΩ en série avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme représentant la phase de l'impédance dans le domaine de fréquence montre que la phase varie de -90° à basses fréquences où l'influence du condensateur domine à 0° à hautes fréquences où l'influence de la résistance domine (fig. 9.9).

9.2.4 Résistance – condensateur en parallèle

L'admittance d'un circuit d'éléments en parallèle est égale à la somme des admittances des éléments respectifs. En effet, le courant à travers le circuit est égal à la somme des courants à travers chaque élément, et la tension est la même aux bornes de tous les éléments.

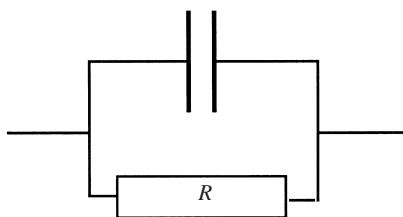


Fig. 9.10 Circuit résistance-condensateur en parallèle.

$$Y = \frac{\Delta \bar{I}}{\Delta \bar{E}} = \frac{\Delta \bar{I}_1 + \Delta \bar{I}_2}{\Delta \bar{E}} = Y_1 + Y_2 \quad (9.33)$$

Dans le cas présent d'une résistance et d'un condensateur en parallèle, on a ainsi

$$Y(\omega) = Y_R(\omega) + Y_C(\omega) = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (9.34)$$

L'impédance est l'inverse de cette expression

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (9.35)$$

On voit ainsi que l'impédance de ce circuit est une fonction de transfert du premier ordre.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance est donc un demi-cercle dont la vitesse angulaire au sommet correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égal à RC . A basses fréquences, l'impédance tend vers le point $Z_R = R$, et à hautes fréquences l'impédance tend vers l'origine.

Inversement, le diagramme de Nyquist de l'admittance est maintenant une droite coupant l'axe réel en $1/R$ lorsque la fréquence tend vers zéro (fig. 9.9).

D'un point de vue électrochimique, ce circuit correspond à une réaction faradique de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche.

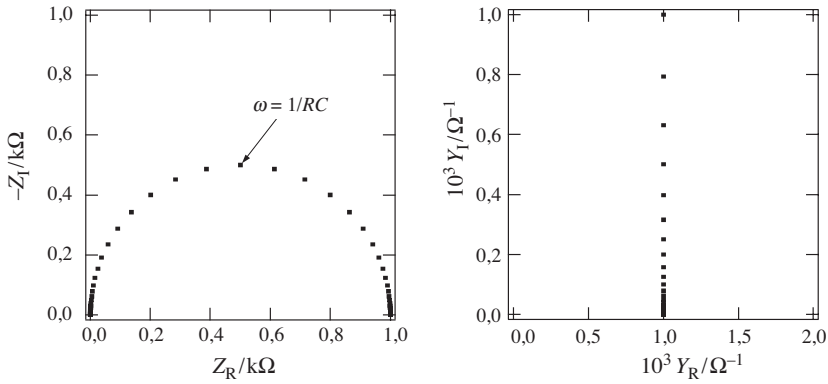


Fig. 9.11 Diagramme de Nyquist de l'impédance et de l'admittance pour une résistance de 1 kΩ en parallèle avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

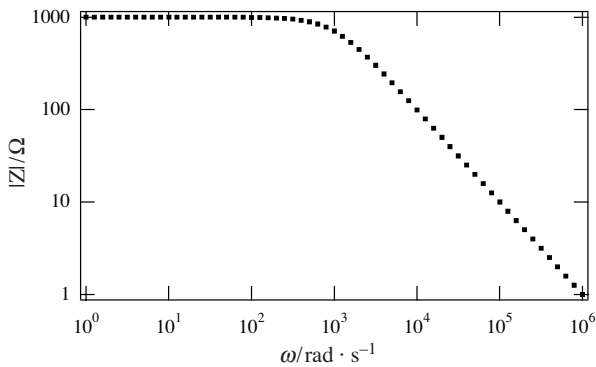


Fig. 9.12 Diagramme de Bode pour une résistance de 1 kΩ en parallèle avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

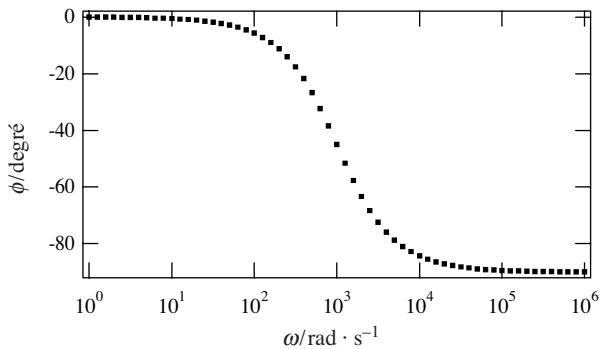


Fig. 9.13 Variation de la phase pour une résistance de 1 kΩ en parallèle avec un condensateur de 1 μF. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme de Bode peut être schématisé par deux droites qui s'interceptent à la vitesse angulaire $1/RC$ comme l'illustre la figure 9.12.

Le diagramme représentant la phase de l'impédance dans le domaine de fréquence montre que la phase varie de 0° à basses fréquences où l'influence de la résistance domine à -90° à hautes fréquences où l'influence du condensateur domine (fig. 9.11).

9.2.5 Résistance en série avec un circuit résistance – condensateur en parallèle

L'impédance de ce circuit est la somme des impédances de la résistance R_1 et du circuit comprenant la résistance R_2 et le condensateur en parallèle. A partir de l'équation (9.35), on a

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C} \quad (9.36)$$

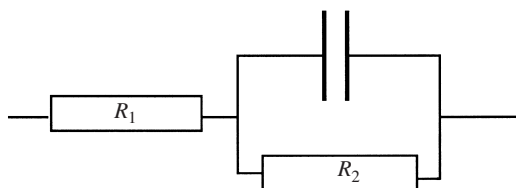


Fig. 9.14 Circuit d'une résistance en série avec un circuit comprenant une résistance et un condensateur en parallèle.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance est un demi-cercle translaté sur l'axe réel de R_1 (fig. 9.15). A hautes fréquences, l'impédance tend vers le point $Z_R = R_1$ et à basses fréquences vers le point $Z_R = R_1 + R_2$. La vitesse angulaire au sommet du demi-cercle correspond toujours à l'inverse de la constante de temps $R_2 C$.

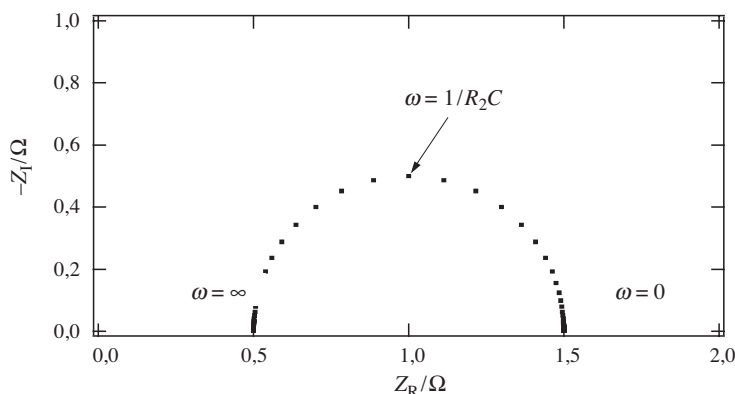


Fig. 9.15 Diagramme de Nyquist de l'impédance pour une résistance de 500Ω en série avec une résistance de $1 \text{ k}\Omega$ en parallèle avec un condensateur de $1 \mu\text{F}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme de Nyquist de l'admittance (fig. 9.16) n'est maintenant plus une droite, mais est aussi un demi-cercle avec un maximum pour une pulsation égale à $(R_1 + R_2)/R_1 R_2 C$. A hautes fréquences, l'admittance tend vers le point $Y_R = 1/R_1$ et à basses fréquences vers le point $Y_R = 1/(R_1 + R_2)$.

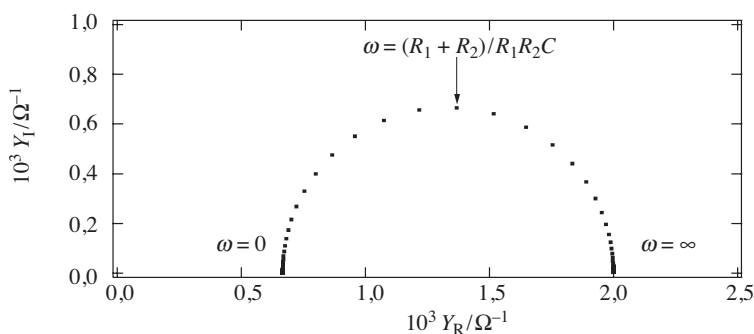


Fig. 9.16 Diagramme de Nyquist de l'admittance pour une résistance de 500Ω en série avec une résistance de $1 \text{ k}\Omega$ en parallèle avec un condensateur de $1 \mu\text{F}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme de Bode peut être schématisé par trois droites comme illustré sur la figure 9.17. A basses fréquences, le système se comporte comme deux résistances en série, alors qu'à hautes fréquences le comportement du système tend vers celui de la figure 9.8.

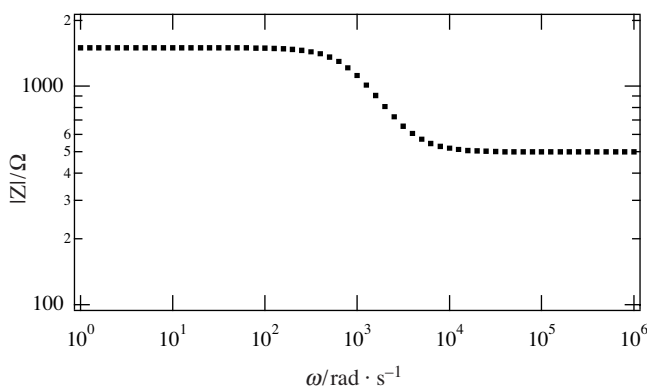


Fig. 9.17 Diagramme de Bode pour une résistance de 500Ω en série avec une résistance de $1 \text{ k}\Omega$ en parallèle avec un condensateur de $1 \mu\text{F}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

La phase présente un minimum à une vitesse angulaire comprise entre les deux pulsations caractéristiques $1/R_2 C$ et $(R_1 + R_2)/R_1 R_2 C$ comme l'illustre la figure 9.18.

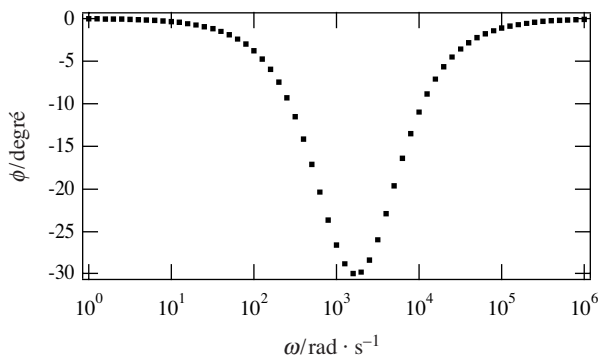


Fig. 9.18 Variation de la phase pour une résistance de $500\ \Omega$ en série avec une résistance de $1\ \text{k}\Omega$ en parallèle avec un condensateur de $1\ \mu\text{F}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6\ \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

9.3 IMPÉDANCE D'UN SYSTÈME ÉLECTROCHIMIQUE

9.3.1 Impédance d'une réaction rédox

Pour calculer la fonction de transfert d'un système électrochimique, il faut linéariser l'équation exprimant le courant en fonction du potentiel et des concentrations interfaciales. Pour ce faire, nous faisons un développement limité du premier ordre en faisant ainsi apparaître les dérivées partielles du courant par rapport aux variables citées

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) \Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \Delta c_R(0,t) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \Delta c_O(0,t) \quad (9.37)$$

La transformée de Laplace de cette équation donne

$$\Delta \bar{I} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) \Delta \bar{E} + \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \Delta \bar{c}_R(0,s) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \Delta \bar{c}_O(0,s) \quad (9.38)$$

car les dérivées partielles se rapportent à la situation statique et ne varient pas à la fréquence $\omega/2\pi$ comme le potentiel, les concentrations interfaciales et le courant.

La définition (9.19) de l'impédance faradique donne

$$Z_f = \frac{\Delta \bar{E}}{\Delta \bar{I}} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) - \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta \bar{c}_R(0,s)}{\Delta \bar{I}} - \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta \bar{c}_O(0,s)}{\Delta \bar{I}} \quad (9.39)$$

On voit que l'impédance faradique est la somme de trois impédances (fig. 9.17). La première est la résistance de transfert de charge liée à la cinétique de la réaction de transfert de charge :

$$Z_{R_{tc}} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \quad (9.40)$$

Les deux autres termes de l'équation (9.39) sont des impédances de concentrations liées au transport de masse et à la cinétique de la réaction de transfert de charge :

$$Z_{c_R} = - \left(\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta \bar{c}_R(0,s)}{\Delta \bar{I}} \quad (9.41)$$

$$Z_{c_O} = - \left(\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta \bar{c}_O(0,s)}{\Delta \bar{I}} \quad (9.42)$$

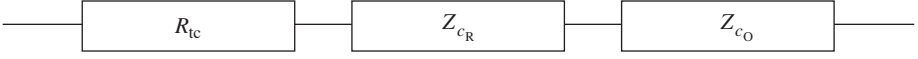


Fig. 9.19 Impédance faradique d'une réaction rédox, somme de la résistance du transfert de charge et des impédances de concentration des réactifs et des produits.

9.3.2 Impédance de transfert de charge

Si la cinétique de la réaction rédox obéit à la loi de Butler-Volmer (éq. (7.15)), on a

$$I(t) = nF A \left[k_a^0 c_R(0,t) e^{\alpha nF E(t)/RT} - k_c^0 c_O(0,t) e^{-(1-\alpha) nF E(t)/RT} \right] \quad (9.43)$$

En dérivant cette équation par rapport au potentiel, on obtient pour une valeur stationnaire du potentiel E

$$R_{tc}^{-1} = \frac{n^2 F^2}{RT} A \left[\alpha k_a^0 c_R(0) e^{\alpha nF E/RT} + (1-\alpha) k_c^0 c_O(0) e^{-(1-\alpha) nF E/RT} \right] \quad (9.44)$$

où $c_R(0)$ et $c_O(0)$ représentent les valeurs stationnaires des concentrations interfaciales. Au potentiel d'équilibre, cette expression se réduit à

$$R_{tc}^{-1} = \frac{nFI_o}{RT} \quad (9.45)$$

où I_o est le courant d'échange défini par l'équation (7.21).

Ainsi, l'impédance de transfert de charge s'écrit

$$Z_{R_{tc}} = R_{tc} = \frac{RT}{nFI_o} \quad (9.46)$$

On retrouve ainsi la définition de la résistance du transfert de charge (équ. (7.23)) que l'on avait déjà obtenue en linéarisant l'équation de Butler-Volmer au potentiel d'équilibre.

9.3.3 Impédance de concentration

Les impédances de concentration définies par les équations (9.41) et (9.42) sont le produit de trois termes, le premier étant la dérivée partielle du courant par rapport à la concentration interfaciale, le deuxième étant la résistance du transfert de charge et le rapport de deux termes dans le plan de Laplace.

Le premier terme est simplement obtenu en dérivant l'équation (9.43) par rapport à la concentration interfaciale de l'espèce réduite

$$\frac{\partial I}{\partial c_R(0,t)} = nF A k_a^0 e^{\alpha nF E/RT} \quad (9.47)$$

et par rapport à celle de l'espèce oxydée

$$\frac{\partial I}{\partial c_O(0,t)} = -nF A k_c^0 e^{-(1-\alpha)nF E/RT} \quad (9.48)$$

Pour calculer les rapports dans le plan de Laplace, il nous faut résoudre les équations de Fick

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (9.49)$$

et

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (9.50)$$

avec comme conditions aux limites dans le cas d'une diffusion linéaire semi-infinie

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \quad (9.51)$$

Comme nous l'avons vu plusieurs fois au chapitre 8, les transformées des solutions des équations de Fick sont

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (9.52)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O}{s} - \xi A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (9.53)$$

en tenant compte de la condition aux limites exprimant la conservation du flux avec

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (9.54)$$

Le courant étant égal au flux de diffusion des réactifs vers l'électrode, la transformée de Laplace du courant est donnée par

$$\frac{\bar{I}(s)}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -A_R(s) \sqrt{sD_R} \quad (9.55)$$

On en déduit une relation entre les transformées de Laplace des concentrations interfaciales et du courant

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA\sqrt{sD_R}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (9.56)$$

et

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{c_O}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{nFA\sqrt{sD_O}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_O}}x} \quad (9.57)$$

Ainsi, les termes recherchés pour calculer les impédances de concentration sont

$$\frac{\Delta \bar{c}_R(0,s)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_R(0,s)}{d\bar{I}} = -\frac{1}{nFA\sqrt{sD_R}} \quad (9.58)$$

et

$$\frac{\Delta \bar{c}_O(0,s)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_O(0,s)}{d\bar{I}} = \frac{1}{nFA\sqrt{sD_O}} \quad (9.59)$$

En remplaçant la variable de Laplace par $j\omega$ pour accéder au domaine de fréquence, on a

$$Z_{c_R} = \frac{k_a^0 e^{\alpha nF E/RT}}{\sqrt{j\omega D_R}} R_{tc} \quad (9.60)$$

et

$$Z_{c_O} = \frac{k_c^0 e^{-(1-\alpha) nF E/RT}}{\sqrt{j\omega D_O}} R_{tc} \quad (9.61)$$

Les équations (9.60) et (9.61) nous indiquent que les impédances de concentration sont proportionnelles à l'inverse de la racine carrée de la pulsation.

Il est intéressant d'analyser par des méthodes de simulation numérique l'allure des profils de concentration en fonction du temps exprimé par exemple en terme de déphasage (e.g. ωt , $\omega t + \pi/4$, $\omega t + \pi/2$, etc.). En chaque point de la solution au voisinage de l'électrode, la concentration varie à la fréquence de la perturbation en potentiel et donc à la même fréquence que les concentrations interfaciales.

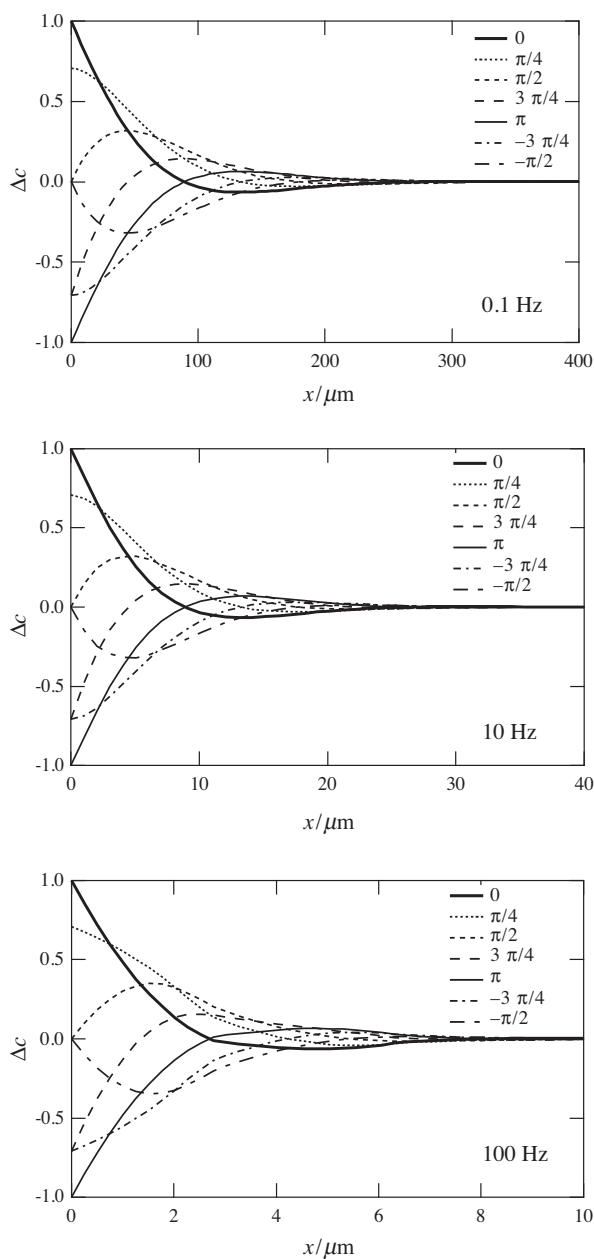


Fig. 9.20 Profils normalisés de la perturbation en concentration de l'espèce réagissante pour différents déphasages. $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Rosaria Ferrigno, EPFL).

Néanmoins, l'amplitude varie avec la distance par rapport à l'électrode. Il est intéressant de noter sur la figure 9.20 que l'épaisseur de la couche de diffusion varie avec la fréquence. Plus la fréquence est élevée, plus la couche de diffusion est

compacte, de l'ordre de quelques microns pour une fréquence de 100 Hz. Lorsque la fréquence baisse, la couche de diffusion pénètre plus avant la solution et la convection risque alors de perturber la variation sinusoïdale des profils de concentration.

9.3.4 Impédance de Warburg

Il est de coutume en électrochimie de grouper les deux impédances de concentration en une impédance dite *impédance de Warburg*:

$$Z_W = \frac{R_{tc}}{\sqrt{j\omega}} \left[\frac{k_a^0 e^{\alpha nF E/RT}}{\sqrt{D_R}} + \frac{k_c^0 e^{-(1-\alpha) nF E/RT}}{\sqrt{D_O}} \right] \quad (9.62)$$

Au potentiel d'équilibre, en introduisant le courant d'échange I_o défini par l'équation (7.21), cette expression se réduit à

$$Z_W = \frac{R_{tc} I_o}{nFA\sqrt{j\omega}} \left[\frac{1}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.63)$$

En substituant l'expression pour la résistance de transfert de charge (9.46)

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[\frac{1}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.64)$$

Sachant de plus que

$$\sqrt{j} = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{j}{\sqrt{2}} \quad (9.65)$$

l'équation (9.64) s'écrit

$$Z_W = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (9.66)$$

avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.67)$$

L'impédance de Warburg est schématisée par la lettre W (fig. 9.21).



Fig. 9.21 Impédance de Warburg.

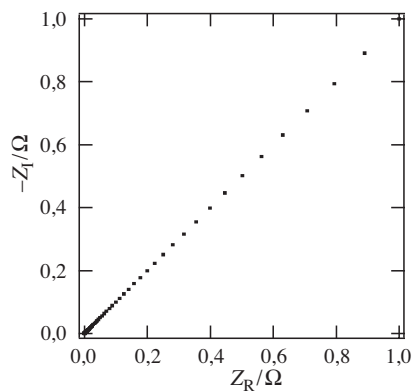


Fig. 9.22 Diagramme de Nyquist pour une impédance de Warburg avec $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

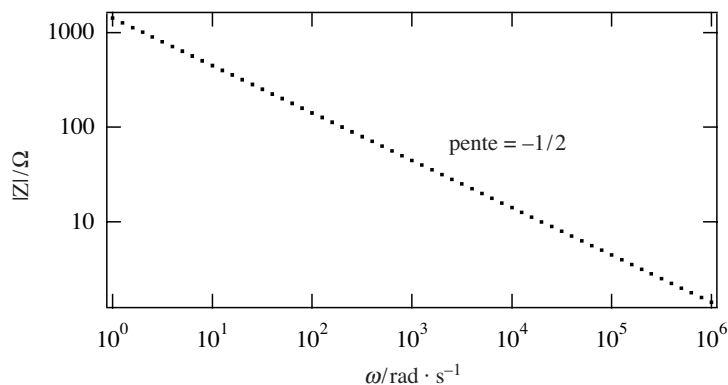


Fig. 9.23 Diagramme de Bode pour une impédance de Warburg avec $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

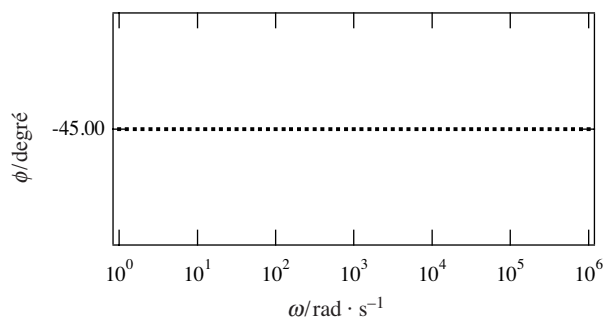


Fig. 9.24 Représentation de la phase pour une impédance de Warburg avec $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$. La vitesse angulaire varie de 1 à $10^6 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme de Nyquist de l'impédance est une droite de pente unitaire (fig. 9.22) et son diagramme de Bode est une droite de pente $-1/2$ (fig. 9.23).

La phase de l'impédance de Warburg est constante et égale à -45° . Ceci est obtenu par l'application de l'équation (9.17) car $\arctan(-1) = -\pi/4$ (fig. 9.24).

9.3.5 Circuit de Randles-Ershler

Lors d'une réaction rédox sur une électrode, le courant est en fait la somme d'un courant faradique lié au transfert d'électrons et d'un courant capacitif lié à la charge de la double couche :

$$I = I_f + I_c \quad (9.68)$$

Nous avons ainsi deux éléments en parallèle formant ce qui est communément appelé le *circuit de Randles-Ershler* (fig. 9.25).

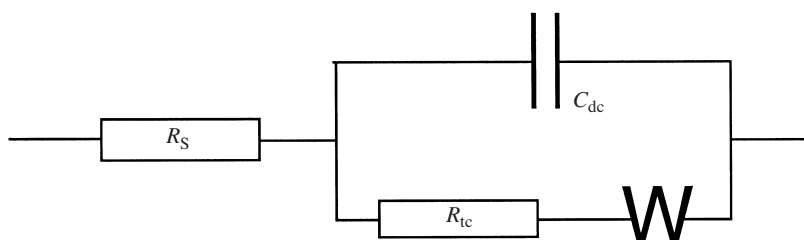


Fig. 9.25 Circuit de Randles-Ershler.

L'admittance de ce circuit est la somme des admittances des éléments en parallèle

$$Y = Y_{C_{dc}} + Y_W = j\omega C_{dc} + \frac{1}{R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j)} \quad (9.69)$$

et l'impédance est donc l'inverse de cette expression.

A cette impédance, il convient souvent d'ajouter une résistance R_s qui représente la chute ohmique entre l'extérieur de la double couche et l'électrode de référence.

Comme l'illustre la figure 9.26, le diagramme de Nyquist du circuit de Randles-Ershler comprend un demi-cercle dû à la résistance de transfert de charge R_{tc} et à la capacité de la double couche. Le sommet du demi-cercle correspond à l'inverse de la constante de temps $R_{tc}C_{dc}$ lorsque cette constante est suffisamment faible. Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente unitaire.

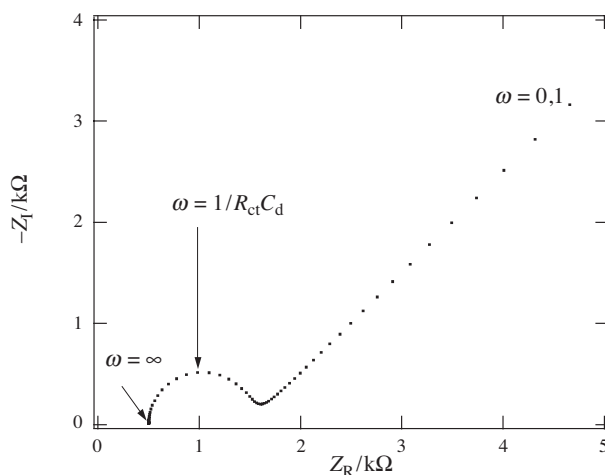


Fig. 9.26 Diagramme de Nyquist de l'impédance pour un circuit de Randles-Ershler avec les paramètres : résistance de la solution $500 \, \Omega$, résistance de transfert de charge $1000 \, \Omega$, capacité de double couche $1 \, \mu\text{F}$, facteur de Warburg $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, la vitesse angulaire varie de $0,1$ à $10^5 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le diagramme de Bode comprend deux parties linéaires de pente $-1/2$ et -1 , correspondant aux basses fréquences où l'impédance de Warburg domine et aux hautes fréquences où le circuit $R_{tc} - C_{dc}$ en parallèle domine (fig. 9.27). Aux très hautes fréquences, la pente tend vers zéro où la résistance de la solution est l'élément principal.

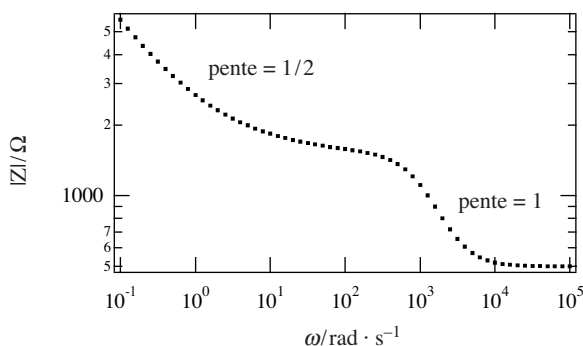


Fig. 9.27 Diagramme de Bode pour un circuit de Randles-Ershler avec les paramètres : résistance de la solution $500 \, \Omega$, résistance de transfert de charge $1000 \, \Omega$, capacité de double couche $1 \, \mu\text{F}$, facteur de Warburg $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, la vitesse angulaire varie de $0,1$ à $10^5 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les zones de prédominance des différents éléments du circuit se retrouvent aussi bien sûr sur le diagramme représentant la phase (fig. 9.28). A basses fréquences, la phase tend vers -45° , et aux fréquences plus hautes on retrouve la forme caractéristique d'un circuit RC .

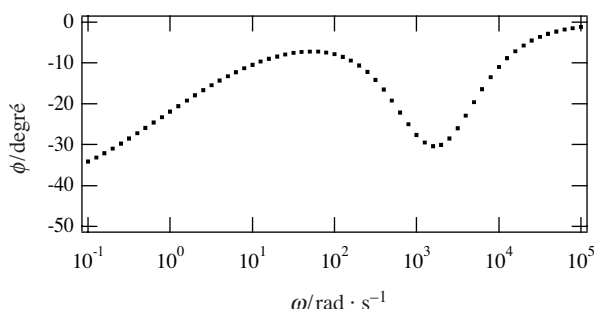


Fig. 9.28 Variation de la phase pour un circuit de Randles-Ershler avec les paramètres : résistance de la solution $500 \, \Omega$, résistance de transfert de charge $1000 \, \Omega$, capacité de double couche $1 \, \mu\text{F}$, facteur de Warburg $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, la vitesse angulaire varie de $0,1$ à $10^5 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'un point de vue expérimental, la gamme de fréquences disponible est limitée aux hautes fréquences par le potentiostat et d'une façon plus générale par le montage expérimental, et aux basses fréquences par la durée du temps d'acquisition. Au niveau de la détermination d'un circuit équivalent, il est important de manier avec discernement les logiciels d'optimisation des paramètres. Il est souvent utile d'élucider un circuit équivalent par éliminations successives. Premièrement, on peut en général obtenir la chute ohmique et la capacité de double couche de façon assez précise. Ainsi, il est bon de soustraire ces deux éléments des valeurs expérimentales, et d'appliquer les logiciels d'optimisation à la réponse de l'électrode *per se*.

Les mesures d'impédance électrochimique représentent la manière la plus fiable de mesurer les cinétiques de réaction rédox. En effet, les effets de la chute ohmique dus à la résistance de la solution peuvent être découplés de la mesure de la résistance de transfert de charge. Pour les réactions rapides, il reste parfois difficile de découpler l'impédance de Warburg due à la diffusion linéaire semi-infinie de la résistance de transfert de charge.

9.3.6 Impédance de concentration pour une épaisseur de couche de diffusion fixe

Dans les cas où l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée, soit de manière hydrodynamique (e.g. électrode tournante), soit de manière statique (e.g. électrodes recouvertes d'une membrane), les impédances de concentration peuvent aussi être calculées par résolution des équations de Fick. Nous traiterons ici les systèmes à couche de diffusion fixe en utilisant les équations (9.49) et (9.50).

Les conditions aux bornes sont

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O \quad (9.70)$$

$$c_R(\delta,t) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(\delta,t) = c_O \quad (9.71)$$

Pour l'espèce réduite, la transformée de la solution de l'équation de Fick est

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (9.72)$$

Ainsi, à l'électrode, on a

$$\bar{c}_R(0,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) + B_R(s) \quad (9.73)$$

et au bord de la couche de diffusion

$$\bar{c}_R(\delta,s) = \frac{c_R}{s} = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + B_R(s) e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} \quad (9.74)$$

Les fonctions $A_R(s)$ et $B_R(s)$ sont donc égales à

$$A_R(s) = \frac{\bar{c}_R(0,s) - \frac{c_R}{s}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} \quad (9.75)$$

et

$$B_R(s) = -\frac{\bar{c}_R(0,s) - \frac{c_R}{s}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} \quad (9.76)$$

Le courant est ainsi

$$\frac{\bar{I}(s)}{nFA} = D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = [B_R(s) - A_R(s)] \sqrt{sD_R} \quad (9.77)$$

soit encore

$$\begin{aligned} \frac{\bar{I}(s)}{nFA} &= -\sqrt{sD_R} \left[\bar{c}_R(0,s) - \frac{c_R}{s} \right] \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \\ &= -\sqrt{sD_R} \left[\bar{c}_R(0,s) - \frac{c_R}{s} \right] \coth \sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta \end{aligned} \quad (9.78)$$

On en déduit une relation entre les transformées de Laplace de la concentration interfaciale de l'espèce réduite et du courant

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{nFA\sqrt{sD_R}} \left[\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} - e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \right] \quad (9.79)$$

Ainsi, les termes recherchés pour calculer les impédances de concentration sont

$$\frac{\Delta \bar{c}_R(0,s)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_R(0,s)}{d\bar{I}} = \frac{1}{nFA\sqrt{sD_R}} \left[\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \right] = -\frac{\tanh \sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}{nFA\sqrt{sD_R}} \quad (9.80)$$

et de la même manière

$$\frac{\Delta \bar{c}_O(0,s)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_O(0,s)}{d\bar{I}} = \frac{\tanh \sqrt{\frac{s}{D_O}}\delta}{nFA\sqrt{sD_O}} \quad (9.81)$$

En remplaçant la variable de Laplace par $j\omega$ pour accéder au domaine de fréquence, on a

$$Z_{c_R} = \frac{k_a^0 e^{\alpha nF E/RT} \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\delta_R}{\sqrt{j\omega D_R}} R_{tc} \quad (9.82)$$

et

$$Z_{c_O} = \frac{k_c^0 e^{-(1-\alpha)nF E/RT} \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_O}}\delta_O}{\sqrt{j\omega D_O}} R_{tc} \quad (9.83)$$

Dans ces deux équations, nous mettons un indice à l'épaisseur de la couche de diffusion dans la mesure où celle-ci peut dépendre de l'espèce comme dans le cas de l'électrode tournante (éq. (7.38)). Lorsque ω ou δ tendent vers l'infini, les équations (9.82) et (9.83) tendent vers les valeurs des équations (9.60) et (9.61) respectivement.

Comme précédemment, on peut grouper ces deux expressions et obtenir l'équivalent de l'équation (9.64), c'est-à-dire

$$Z_\delta = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[\frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\delta_R}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{\tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_O}}\delta_O}{c_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.84)$$

Sachant que pour un nombre complexe $z = a + jb$

$$\tanh z = \frac{\sinh a \cosh a + j \sinh b \cosh b}{\sinh^2 a + \cosh^2 b} \quad (9.85)$$

et en utilisant l'équation (9.65), on obtient

$$\begin{aligned}
 \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \delta &= \tanh(1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \\
 &= \frac{\sinh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cosh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta + j \sin \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cos \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta}{\sinh^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta + \cos^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta}
 \end{aligned} \quad (9.86)$$

En prenant les coefficients de diffusion des espèces égaux, l'équation (9.84) se réduit à

$$Z_\delta = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \left[\frac{\sinh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cosh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta + j \sin \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cos \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta}{\sinh^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta + \cos^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta} \right] \quad (9.87)$$

où σ est le facteur de Warburg défini par l'équation (9.67).

La figure 9.29 illustre le diagramme de Nyquist des impédances pour une épaisseur de couche de diffusion fixe, l'allure de cette courbe étant un quart de lem-niscate. Sa caractéristique principale est que, contrairement à la diffusion linéaire semi-infinie, la partie imaginaire devient nulle aux basses fréquences, le comportement aux hautes fréquences n'étant pas perturbé par la limitation de l'épaisseur de couche de diffusion.

La figure 9.30 illustre la variation du module de l'impédance en fonction de la fréquence. A nouveau, le comportement résistif à basses fréquence est facilement observable par la droite horizontale et la valeur de la résistance peut être obtenue en

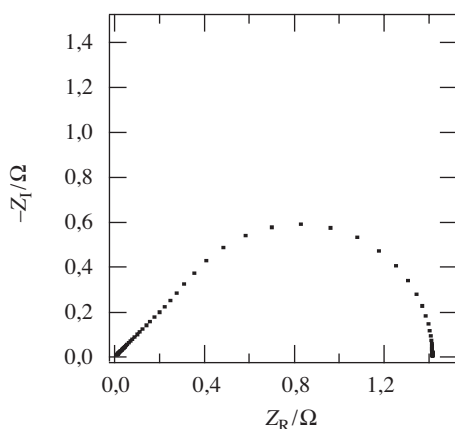


Fig. 9.29 Diagramme de Nyquist pour une impédance de concentration pour une épaisseur de diffusion fixe avec un paramètre $\sigma = 1000 \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1 \text{ s}$. La vitesse angulaire varie de 0,01 à $10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

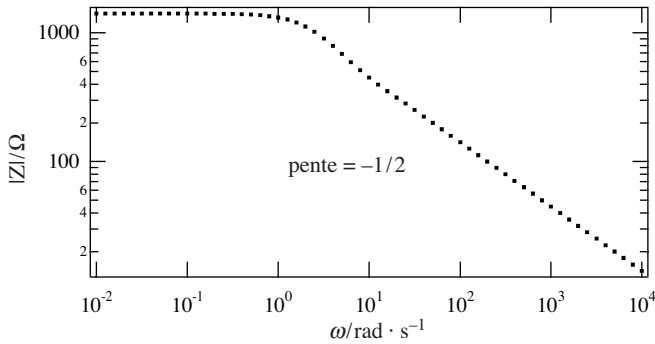


Fig. 9.30 Diagramme de Bode pour une impédance de concentration pour une épaisseur de diffusion fixe avec un paramètre $\sigma = 1000 \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1\text{s}$. La vitesse angulaire varie de 0,01 à $10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

prenant la limite de l'équation (9.87). Un simple calcul montre que cette résistance est égale à $\sigma\delta\sqrt{2/D}$, et il apparaît clairement que cette résistance est directement proportionnelle à δ .

La figure 9.31 illustre la variation de la phase en fonction de la fréquence et le caractère résistif est clairement caractérisé à basses fréquences par un déphasage nul.

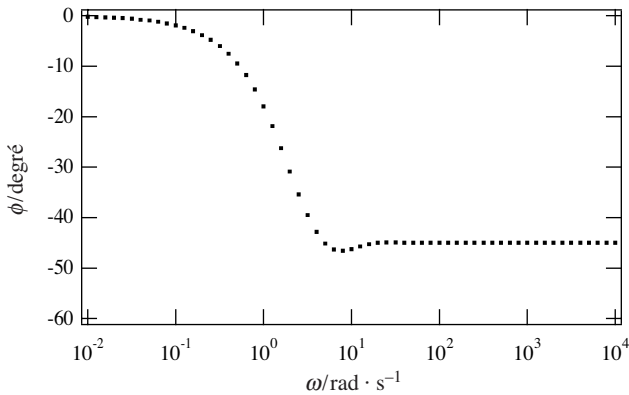


Fig. 9.31 Variation de la phase pour une impédance de concentration pour une épaisseur de diffusion fixe avec un paramètre $\sigma = 1000 \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1\text{s}$. La vitesse angulaire varie de 0,01 à $10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Comme pour la diffusion linéaire semi-infinie, il est intéressant d'observer l'allure des profils de concentration pour un système à épaisseur de couche de diffusion fixe comme illustrée sur la figure 9.32.

Aux hautes fréquences, la limite de l'épaisseur de la couche de diffusion qui peut être fixée par des moyens expérimentaux, e.g. électrode tournante, n'impose

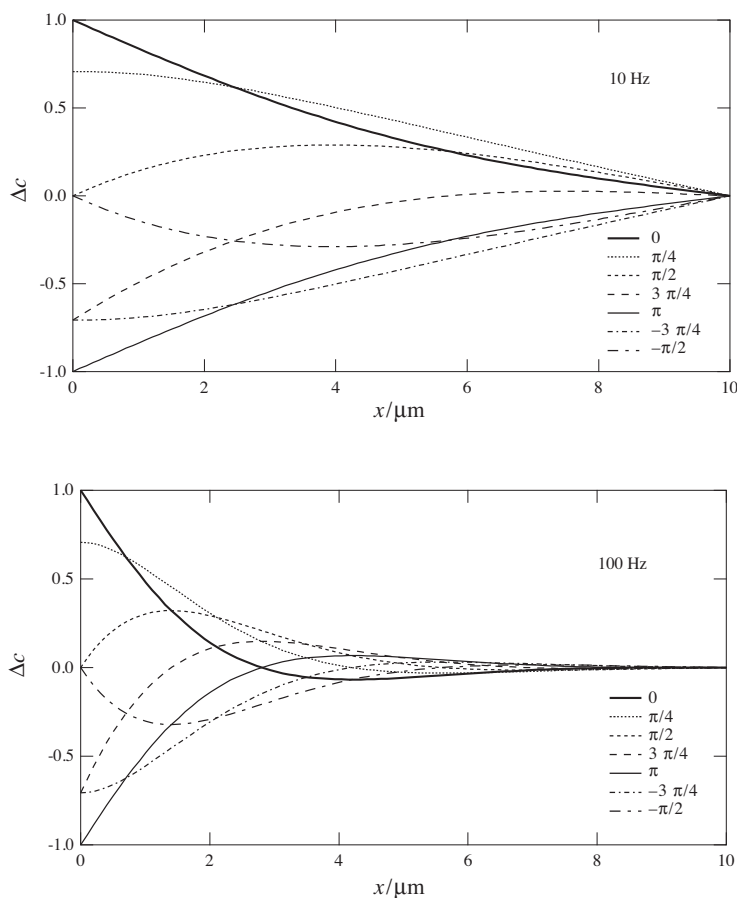


Fig. 9.32 Profils normalisés de la perturbation en concentration de l'espèce réagissante pour différents déphasages pour une épaisseur de couche de diffusion fixe $\delta = 10 \mu\text{m}$ et $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Rosaria Ferrigno, EPFL).

aucun effet sur les variations sinusoïdales des profils de concentration, tandis qu'à plus basses fréquences l'imposition d'une couche de diffusion fixe la concentration à une distance donnée de l'électrode. La figure 9.32 montre très clairement cet effet pour une épaisseur de couche de diffusion égale à 10 microns à une fréquence de 10 Hz.

9.3.7 Impédance de concentration pour une diffusion en couche mince

Dans le cas d'une électrode recouverte d'une fine couche de solution et d'une paroi inerte, les conditions aux bornes sont

$$c_R(x,0) = c_R \text{ et } c_O(x,0) = c_O \quad (9.88)$$

$$\frac{\partial c_R(\delta, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial c_O(\delta, t)}{\partial x} = 0 \quad (9.89)$$

Pour l'espèce réduite, la transformée de la solution de l'équation de Fick est toujours donnée par l'équation (9.72).

A l'électrode, on a ainsi

$$\bar{c}_R(0, s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) + B_R(s) \quad (9.90)$$

et à la paroi

$$0 = -A_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} + B_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} \quad (9.91)$$

Les fonctions $A_R(s)$ et $B_R(s)$ sont donc

$$A_R(s) = \frac{\bar{c}_R(0, s) - \frac{c_R}{s}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta}} \quad (9.92)$$

et

$$B_R(s) = \frac{\bar{c}_R(0, s) - \frac{c_R}{s}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta}} \quad (9.93)$$

Le courant est ainsi toujours donné par l'équation (9.77) soit encore

$$\begin{aligned} \frac{\bar{I}(s)}{nFA} &= -\sqrt{sD_R} \left[\bar{c}_R(0, s) - \frac{c_R}{s} \right] \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta}} \\ &= -\sqrt{sD_R} \left[\bar{c}_R(0, s) - \frac{c_R}{s} \right] \tanh \sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta \end{aligned} \quad (9.94)$$

Comme précédemment, on en déduit une relation entre la transformée de Laplace de la concentration interfaciale de l'espèce réduite et du courant

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA\sqrt{sD_R}} \left[\frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} x}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta}} \right] \quad (9.95)$$

Ainsi, les termes recherchés pour calculer les impédances de concentration sont

$$\frac{\Delta \bar{c}_R(0,t)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_R(0,t)}{d\bar{I}} = -\frac{1}{nFA\sqrt{sD_R}} \left[\frac{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}}{e^{\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}} \right] = -\frac{\coth\sqrt{\frac{s}{D_R}}\delta}{nFA\sqrt{sD_R}} \quad (9.96)$$

et de la même manière

$$\frac{\Delta \bar{c}_O(0,t)}{\Delta \bar{I}} \approx \frac{d\bar{c}_O(0,t)}{d\bar{I}} = \frac{\coth\sqrt{\frac{s}{D_O}}\delta}{nFA\sqrt{sD_O}} \quad (9.97)$$

En remplaçant la variable de Laplace par $j\omega$ pour accéder au domaine de fréquence, on a

$$Z_{c_R} = \frac{k_a^0 e^{\alpha nF E/RT} \coth\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\delta}{\sqrt{j\omega D_R}} R_{tc} \quad (9.98)$$

et

$$Z_{c_O} = \frac{k_c^0 e^{-(1-\alpha)nF E/RT} \coth\sqrt{\frac{j\omega}{D_O}}\delta}{\sqrt{j\omega D_O}} R_{tc} \quad (9.99)$$

Comme précédemment, on peut grouper ces deux expressions et obtenir l'équivalent de l'équation (9.64). Ainsi, l'impédance de couche mince Z_{cm} s'écrit

$$Z_{cm} = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left[\frac{\coth\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\delta}{c_R \sqrt{D_R}} + \frac{\coth\sqrt{\frac{j\omega}{D_O}}\delta}{c_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.100)$$

Sachant que pour un nombre complexe $z = a + jb$

$$\tanh z = \frac{\sinh a \cosh a - j \sinh b \cosh b}{\sinh^2 a + \sin^2 b} \quad (9.101)$$

et en utilisant l'équation (9.65), on obtient

$$\begin{aligned} \coth\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\delta &= \coth(1+j)\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta \\ &= \frac{\sinh\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta \cosh\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta - j \sin\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta \cos\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta}{\sinh^2\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta + \sin^2\sqrt{\frac{\omega}{2D}}\delta} \end{aligned} \quad (9.102)$$

En prenant égaux les coefficients de diffusion des espèces, l'équation (9.84) se réduit à

$$Z_{cm} = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \left[\frac{\sinh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cosh \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta - j \sin \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta \cos \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta}{\sinh^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta + \sin^2 \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \delta} \right] \quad (9.103)$$

où σ est le facteur de Warburg défini par l'équation (9.67).

Le diagramme de Nyquist de l'impédance se caractérise à basses fréquences par un comportement capacitif comme l'illustre la figure 9.33.

Les diagrammes de Bode et la variation de la phase en fonction de la fréquence sont illustrés respectivement en figures 9.34 et 9.35. Le caractère capacitif à basses

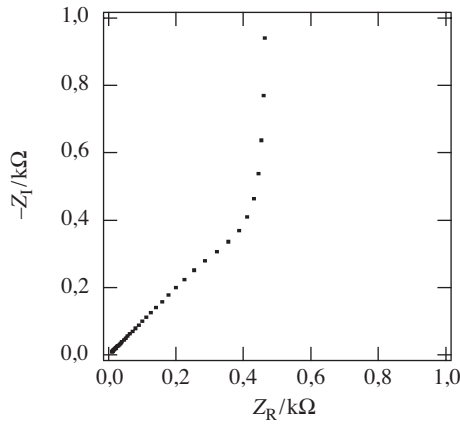


Fig. 9.33 Diagramme de Nyquist pour une impédance de concentration pour une diffusion en couche mince avec un paramètre $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1 \, \text{s}$. La vitesse angulaire varie de 0,01 à $10^4 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

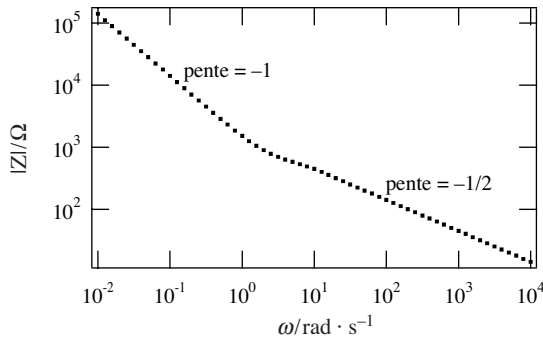


Fig. 9.34 Diagramme de Bode pour une impédance de concentration pour une diffusion en couche mince avec un paramètre $\sigma = 1000 \, \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1 \, \text{s}$. La vitesse angulaire varie de 0,01 à $10^4 \, \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

fréquences est clairement identifiable par une pente de -1 dans le diagramme de Bode et par un déphasage de -90° dans la figure 9.35.

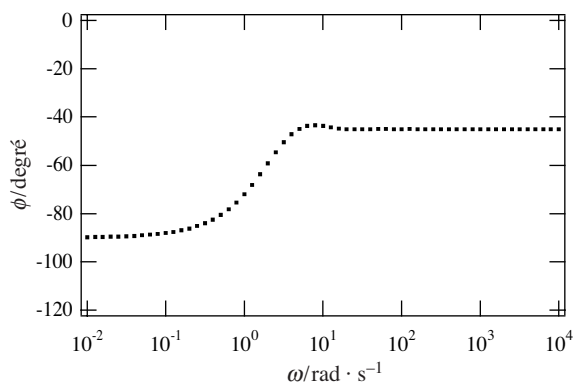


Fig. 9.35 Variation de la phase pour une impédance de concentration pour une diffusion en couche mince avec un paramètre $\sigma = 1000 \Omega \cdot \text{rad}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ et $\delta^2/D = 1 \text{ s}$. La vitesse angulaire varie de $0,01$ à $10^4 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

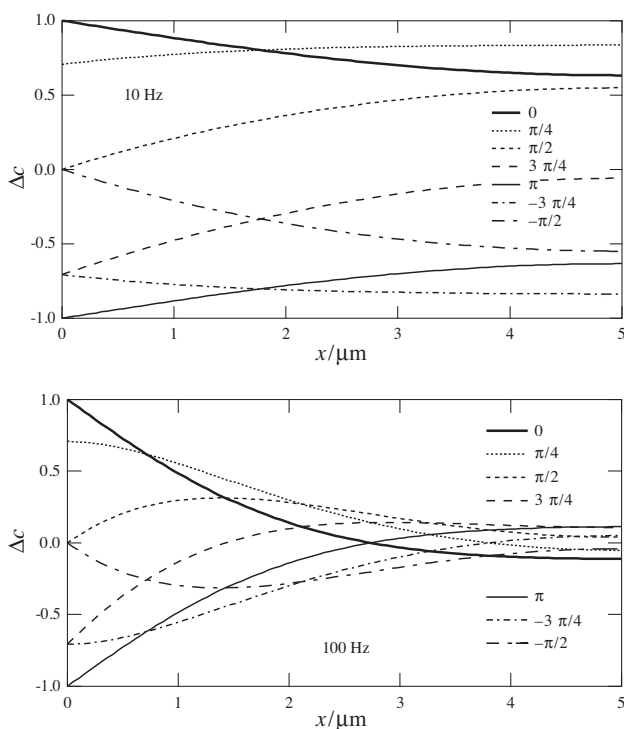


Fig. 9.36 Profils normalisés de la perturbation en concentration de l'espèce réagissante pour différents déphasages dans une couche mince de solution (Rosaria Ferrigno, EPFL).

L'examen des profils de concentration de la figure 9.36 montre qu'à basses fréquences, toute la concentration dans la couche mince suit les variations des concentrations interfaciales.

9.4 VOLTAMÉTRIE EN TENSION ALTERNATIVE SINUSOÏDALE SURIMPOSÉE

9.4.1 Voltamétrie en tension alternative sinusoïdale surimposée

Le principe de la voltamétrie en tension sinusoïdale surimposée appelée plus couramment **voltamétrie AC** consiste à surimposer un potentiel sinusoïdal de faible amplitude sur une rampe linéaire de potentiel, et à mesurer le courant alternatif.

Les valeurs moyennes des concentrations interfaciales correspondent à la polarisation DC et sont donc obtenues par résolution des équations de Fick telle celle présentée au paragraphe 8.1.5 (équ. (8.77) et (8.78)).

$$c_R(0,t) = c_R \left(\frac{\xi \theta}{1 + \xi \theta} \right) = c_R^{\text{app}} \quad (9.104)$$

et

$$c_O(0,t) = c_R \left(\frac{\xi}{1 + \xi \theta} \right) = c_O^{\text{app}} \quad (9.105)$$

avec

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (9.106)$$

et

$$\theta = \frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E^{\ominus'}) \right] \quad (9.107)$$

Pour calculer l'impédance de Warburg aux différents potentiels imposés par le balayage, on introduit les valeurs des concentrations interfaciales moyennes dans l'équation (9.67) à la place des concentrations c_R et c_O qui étaient pourtant définies comme les concentrations au sein de la solution. Nous avons déjà utilisé au paragraphe 8.2.4 ce «subterfuge» qui consiste à dire que le système se comporte comme si, vis-à-vis des variations sinusoïdales des concentrations interfaciales, les valeurs moyennes représentaient les concentrations homogènes au sein de la solution.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{c_R^{\text{app}} \sqrt{D_R}} + \frac{1}{c_O^{\text{app}} \sqrt{D_O}} \right] \quad (9.108)$$

L'impédance faradique de diffusion qui est le module de l'impédance de Warburg est donc ainsi

$$Z_f = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_R \sqrt{2\omega D_R}} \left[\frac{1}{\xi\theta} + 2 + \xi\theta \right] \quad (9.109)$$

Pour simplifier la suite du calcul, posons

$$\xi\theta = e^a \quad (9.110)$$

ou encore

$$a = \frac{c_R(0,t)\sqrt{D_R}}{c_O(0,t)\sqrt{D_O}} = -\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2}) \quad (9.111)$$

Ainsi, en utilisant l'égalité suivante

$$\xi\theta + 2 + \frac{1}{\xi\theta} = e^a + e^{-a} + 2 = 4 \cosh^2(a/2) \quad (9.112)$$

l'impédance faradique s'écrit

$$Z_f = \frac{4RT \cosh^2(a/2)}{n^2 F^2 A c_R \sqrt{2\omega D_R}} (1-j) \quad (9.113)$$

Ainsi, si on applique une rampe de potentiel E_{dc} avec une tension sinusoïdale surimposée d'amplitude ΔE_{ac}

$$E = E_{dc} + \Delta E_{ac} \sin(\omega t) \quad (9.114)$$

le courant alternatif résultant est obtenu en utilisant les équations (9.15) et (9.16), soit

$$I_{ac} = \frac{n^2 F^2 A c_R \sqrt{\omega D_R}}{4RT \cosh^2(a/2)} \Delta E_{ac} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) = \Delta I_{ac} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (9.115)$$

Cette courbe «en cloche» a un maximum donné par

$$\Delta I_{max} = \frac{n^2 F^2 A c_R \sqrt{\omega D_R}}{4RT} \Delta E_{ac} \quad (9.116)$$

comme illustré sur la figure 9.37.

L'équation (9.116) montre que le courant de pic augmente avec la racine carré de la pulsation, mais est directement proportionnel à l'amplitude du potentiel AC appliqué si cette amplitude est assez faible pour que le système électrochimique soit linéaire. Ainsi, pour des amplitudes assez faibles, la largeur de pic à mi-hauteur est de $90,4/n$ mV. Si la largeur expérimentale de pic à mi-hauteur est plus large, cela signifie que la réaction n'est pas réversible mais limitée par la cinétique de la réaction de transfert de charge.

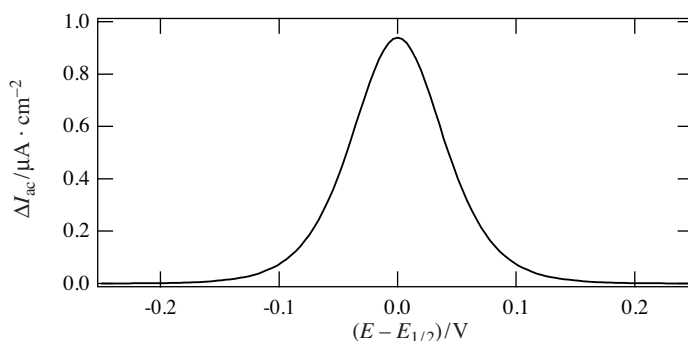


Fig. 9.37 Voltamogramme AC pour $\Delta E = 10 \text{ mV}$, $\omega = 0,01 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est facile de montrer que les équations (9.114) à (9.116) peuvent être combinées pour donner

$$E_{dc} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{\Delta I_{\max}}{\Delta I_{ac}} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta I_{\max} - \Delta I_{ac}}{\Delta I_{ac}} \right)^{1/2} \right] \quad (9.117)$$

9.4.2 Réflectance (fluorescence) modulée en potentiel

Le principe de cette technique spectro-électrochimique consiste dans le cas de la réflectance à faire réfléchir une onde lumineuse sur une électrode et à mesurer l'intensité du signal réfléchi lors de son passage à travers la solution et plus particulièrement à travers la couche de diffusion comme l'illustre la figure 9.38. Pour distinguer la réponse de la couche de diffusion par rapport au reste de la solution, il est avantageux de moduler le potentiel de l'électrode par un signal en tension alternative et de mesurer la réponse relative ($\Delta R/R$) de la réflectance. Si la nature des espèces diffusant le permet, il est intéressant de mesurer la fluorescence provenant de la couche de diffusion.

En réflexion totale sur une électrode métallique ou sur une interface liquide-liquide, l'absorbance est donnée en première approximation par la loi de Lambert-Beer, ce qui en intégrant sur tout le chemin optique donne

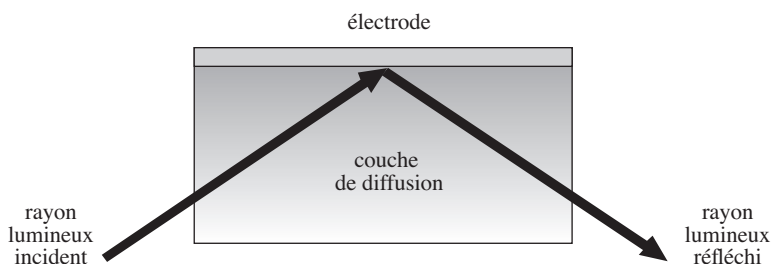


Fig. 9.38 Schéma d'un système de mesure de la réflectance dans la couche de diffusion.

$$A = 2\varepsilon \int_0^\infty \frac{c(x,t)}{\cos\theta} dx \quad (9.118)$$

où ε est le coefficient d'absorption molaire, θ l'angle de réflexion et x la normale à l'électrode. La quantité d'espèces absorbantes présentes dans la couche de diffusion correspond à la charge passée et on a ainsi

$$A = 2\varepsilon \int_0^\infty \frac{c(x,t)}{\cos\theta} dx = \frac{2\varepsilon}{nFA\cos\theta} \int_0^t I(t) dt \quad (9.119)$$

La transformée de Laplace de l'absorbance est donc

$$\bar{A}(s) = \frac{2\varepsilon}{nFA\cos\theta} L\left\{\int_0^t I(t) dt\right\} = \frac{2\varepsilon}{nFA\cos\theta} \frac{\bar{I}(s)}{s} = \frac{2\varepsilon}{nFA\cos\theta} \frac{\bar{E}(s)}{sZ_f(s)} \quad (9.120)$$

En utilisant comme précédemment l'équation (9.113), on a

$$\bar{A}(s) = \frac{\varepsilon}{\cos\theta} \frac{nFc_R \sqrt{2\omega D_R}}{2RT \cosh^2(a/2)} \frac{\bar{E}(s)}{j(1-j)\omega} \quad (9.121)$$

ainsi, en faisant l'hypothèse que

$$E = E_{dc} + \Delta E_{ac} \sin(\omega t) \quad (9.122)$$

puis en prenant la transformée inverse, on a

$$A(\omega) = \frac{\varepsilon}{\cos\theta} \frac{nFc_R \sqrt{D_R / \omega}}{2RT \cosh^2(a/2)} \Delta E_{ac} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (9.123)$$

De par la définition de l'absorbance

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \right) \quad (9.124)$$

où I_λ est l'intensité lumineuse de l'onde réfléchie et I_λ^0 l'intensité de l'onde incidente, on a

$$dA = -\frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = -\frac{dR}{R} \quad (9.125)$$

où R est la réflectance, l'équivalent de la transmittance pour une onde réfléchie. Ainsi, on obtient par substitution

$$\frac{\Delta R}{R} = - \frac{\varepsilon}{\cos \theta} \frac{n F c_R \sqrt{D_R / \omega}}{2 R T \cosh^2(a / 2)} \Delta E_{ac} \quad (9.126)$$

L'équation (9.126) montre que cette approche spectro-électrochimique permet une mesure indirecte du courant AC avec un déphasage de 90° . L'avantage de cette approche spectro-électrochimique est de mesurer que la composante faradique de la réaction électrochimique, tandis que l'approche ampérométrique décrite au paragraphe 9.4.1 peut être gênée d'un point de vue expérimental par les courants capacitifs associés à la présence de la double couche.

VOLTAMÉTRIE CYCLIQUE

10.1 RÉACTIONS RÉVERSIBLES – DIFFUSION LINÉAIRE SEMI-INFINIE

10.1.1 Méthode d'intégration

La *voltamétrie cyclique* est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique. En fait, une terminaison plus correcte devrait être *voltampérométrie cyclique*, mais par traduction directe de l'anglais *cyclic voltammetry* ou de l'américain *cyclic voltametry*, l'expression usuelle en français devient voltamétrie cyclique.

La technique consiste à varier linéairement le potentiel d'électrode entre deux limites: le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f .

Dans le cas d'étude d'une oxydation, nous avons

$$E(t) = E_i + vt \quad (10.1)$$

pour le balayage aller et

$$E(t) = E_f - vt \quad (10.2)$$

pour le balayage retour. v s'appelle la *vitesse de balayage* et peut varier de quelques millivolts par seconde à quelques millions de volt par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode.

Pour traiter la réponse en courant d'un système réversible lors d'un balayage en potentiel, il faut résoudre les équations différentielles de diffusion des espèces oxydées et réduites, c'est-à-dire

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.3)$$

et

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.4)$$

Dans le cas d'une solution contenant uniquement une espèce réduite, les conditions aux limites sont données par

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O \approx 0 \quad (10.5)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \approx 0 \quad (10.6)$$

En effet, si le potentiel initial est assez négatif par rapport au potentiel rédox standard apparent ou potentiel rédox formel défini par l'équation (2.11), la concentration en espèces oxydées à l'équilibre au potentiel initial est négligeable.

L'égalité des flux de diffusion à l'interface représente une condition aux limites supplémentaire

$$D_O \left(\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (10.7)$$

Pour résoudre les équations différentielles (10.3) et (10.4) avec l'équation de Nernst comme conditions aux limites, il est préférable de définir les paramètres adimensionnels suivant:

$$\frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \theta e^{-\sigma} = \theta S(t) \quad (10.8)$$

avec

$$\theta = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E_i - E^{\ominus'}) \right] = \frac{c_R(x,0)}{c_O(x,0)} = \frac{c_R}{c_O} \quad (10.9)$$

et

$$\sigma = \frac{nF}{RT} v \quad (10.10)$$

Comme au paragraphe 8.1.1, la transformée de Laplace de la concentration s'écrit:

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x} \quad (10.11)$$

et celle du courant est alors obtenu en considérant le flux de réactifs atteignant l'électrode

$$\bar{I}(s) = nFA D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = nFA D_R \left[-A_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} \right] \quad (10.12)$$

Ainsi, la fonction $A_R(s)$ peut être déterminée comme étant égale à:

$$A_R(s) = -\frac{\bar{I}(s)}{nFA D_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} \quad (10.13)$$

La transformée de Laplace de la concentration interfaciale est alors :

$$\bar{c}_R(0,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} \quad (10.14)$$

Afin de calculer la transformée inverse de Laplace de l'équation (10.14), nous allons utiliser le théorème de convolution qui permet d'obtenir la transformée inverse d'un produit

$$L^{-1}\{\bar{F}(s) \cdot \bar{G}(s)\} = \int_0^t F(\tau) \cdot G(t-\tau) d\tau \quad (10.15)$$

La transformée inverse de $1/\sqrt{s}$ étant $1/\sqrt{\pi t}$, la concentration interfaciale peut donc s'écrire sous la forme

$$c_R(0,t) = c_R - \frac{1}{nFA\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t I(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.16)$$

En introduisant la fonction $f(\tau)$ par

$$f(\tau) = \frac{I(\tau)}{nFA} \quad (10.17)$$

qui représente le flux interfacial de charge, l'équation (10.16) devient

$$c_R(0,t) = c_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.18)$$

L'intégrale de l'équation (10.18) représente ce que l'on appelle couramment le ***courant convolué*** $\hat{I}(t)$

$$\hat{I}(t) = \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.19)$$

De la même manière, on montre facilement que la concentration interfaciale de l'espèce oxydée est donnée par :

$$c_O(0,t) = c_O + \frac{1}{\sqrt{\pi D_O}} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \approx \frac{1}{\sqrt{\pi D_O}} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.20)$$

A partir des deux expressions des concentrations interfaciales (10.18) et (10.20), et de l'équation de Nernst (10.8), le rapport des concentrations interfaciales est alors

$$\theta S(t) = \frac{c_R - \hat{I}(t)/\sqrt{\pi D_R}}{\hat{I}(t)/\sqrt{\pi D_O}} \quad (10.21)$$

Ainsi, on peut exprimer le courant convolué en fonction du potentiel

$$\hat{I}(t) = \frac{\sqrt{\pi D_R} c_R}{1 + \xi \theta S(t)} \quad (10.22)$$

avec ξ un nombre sans dimension défini comme au chapitre 8 par:

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (10.23)$$

Pour pouvoir intégrer l'équation (10.22), il est judicieux d'effectuer le changement de variable suivant:

$$z = \sigma \tau \quad \text{et} \quad f(\tau) = g(z) \quad (10.24)$$

tel que l'équation (10.22) s'écrive

$$\int_0^{\sigma} \frac{g(z)}{c_R \sqrt{\pi D_R \sigma}} \frac{dz}{\sqrt{\sigma - z}} = \int_0^{\sigma} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma - z}} = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\sigma)} \quad (10.25)$$

ce qui permet de calculer l'intégrale d'un nombre sans dimension, la fonction χ étant définie par

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{c_R \sqrt{\pi D_R \sigma}} = \frac{I(\sigma)}{nFA c_R \sqrt{\pi D_R \sigma}} \quad (10.26)$$

Cette fonction χ peut être calculée numériquement de la façon suivante:

$$\int_0^{\sigma} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma - z}} = \int_0^{\delta n} \frac{\chi(v\delta) d(v\delta)}{\sqrt{n\delta - v\delta}} \quad (10.27)$$

avec

$$z = v\delta \quad \text{et} \quad \sigma = n\delta \quad (10.28)$$

Une intégration par partie donne alors

$$\begin{aligned} \int_0^{n\delta} \frac{\chi(v\delta) d(v\delta)}{\sqrt{n\delta - v\delta}} &= \left[-2 \chi(v\delta) \sqrt{n\delta - v\delta} \right]_0^{n\delta} \\ &+ 2 \int_0^{n\delta} \chi'(v\delta) \sqrt{n\delta - v\delta} d(v\delta) \\ &= 2 \chi(0) \sqrt{n\delta} + 2 \int_0^{n\delta} \sqrt{n\delta - v\delta} d\chi(v\delta) \end{aligned} \quad (10.29)$$

Cette dernière intégrale peut être exprimée sous forme de sommation telle que

$$\begin{aligned}
 \int_0^{n\delta} \frac{\chi(v\delta) d(v\delta)}{\sqrt{n\delta - v\delta}} &= 2 \chi(0) \sqrt{n\delta} + 2 \sum_{i=0}^{n-1} \sqrt{n\delta - i\delta} [\chi((i+1)\delta) - \chi(i\delta)] \\
 &= 2\sqrt{\delta} \sum_{i=1}^{n-1} [\sqrt{n-i} [\chi((i+1)\delta) - \chi(i\delta)]] \\
 &\quad + 2\sqrt{\delta} \chi(\delta) \sqrt{n}
 \end{aligned} \tag{10.30}$$

Ainsi, on peut calculer les valeurs de χ en fonction du potentiel.

$$2\sqrt{\delta} \left[\chi(\delta) \sqrt{n} + \sum_{i=1}^{n-1} \sqrt{n-i} [\chi((i+1)\delta) - \chi(i\delta)] \right] = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\delta n)} \tag{10.31}$$

Ce calcul se fait par itérations successives. Pour $n = 1$, on a simplement

$$2\sqrt{\delta} \chi(\delta) = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\delta)} \tag{10.32}$$

ensuite pour $n = 2$, on a

$$2\sqrt{\delta} [\chi(2\delta) \sqrt{1} + \chi(\delta) [\sqrt{2} - \sqrt{1}]] = \frac{1}{1 + \xi \theta S(2\delta)} \tag{10.33}$$

puis pour $n = 3$

$$2\sqrt{\delta} [\chi(3\delta) \sqrt{1} + \chi(2\delta) [\sqrt{2} - \sqrt{1}] + \chi(\delta) [\sqrt{3} - \sqrt{2}]] = \frac{1}{1 + \xi \theta S(3\delta)} \tag{10.34}$$

On voit ainsi apparaître l'itération qui permet de calculer $\chi(n\delta)$ en fonction des valeurs précédentes. Un simple calcul numérique permet alors la détermination des valeurs de χ .

Les résultats de cette approche numérique de calcul du courant adimensionnel χ sont illustrés en figure 10.1.

Les résultats principaux de cette intégration numérique sont les suivants:

- L'équation (10.26) peut se récrire sous la forme

$$I(\sigma) = nFA c_R \sqrt{\pi D_R \left(\frac{nF}{RT} \right) v} \chi(\sigma) \tag{10.35}$$

- La valeur maximale de $\sqrt{\pi} \chi$ est égale à 0,4463 et le courant maximal est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et du coefficient de diffusion

$$I_p = 0,4463 nF A c_R \sqrt{\frac{nFvD_R}{RT}} \quad (10.36)$$

Cette équation est connue sous le nom de **Randles-Sevcik**.

- La séparation entre le courant maximal (situé à $E_{1/2} + 28,5/n$ mV) et le courant minimum (situé à $E_{1/2} - 28,5/n$ mV) est donc $59/n$ mV.
- La position des extrema est indépendante de la vitesse de balayage.
- Si la cinétique de la réaction à l'électrode n'est pas assez rapide par rapport au transfert de matière, on observe un accroissement de la séparation des pics lorsque la vitesse de balayage augmente.

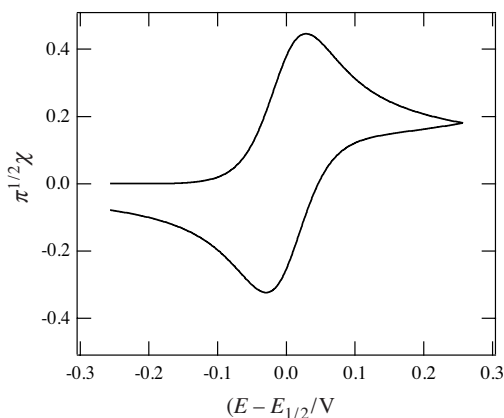


Fig. 10.1 Courant adimensionnel en voltamétrie cyclique.

La méthodologie développée ci-dessus s'applique à toutes les réactions de transfert de charge limitées par la diffusion des réactifs vers une surface plane et des produits s'éloignant de cette surface. Ainsi, elle s'applique aussi bien aux réactions rédox sur une électrode qu'aux transferts d'ions à travers une interface liquidelliquide plane. Par exemple, le voltamogramme présenté sur la figure 10.2 est relatif au transfert de l'ion tétraméthylammonium d'une phase aqueuse vers une phase organique. En effet, cette réaction comprend une étape de diffusion dans la phase aqueuse vers l'interface, le passage de l'interface comprenant les deux couches diffuses dos-à-dos (voir § 5.4.3), et une étape de diffusion vers la phase organique. Ainsi, phénoménologiquement, cette réaction est analogue à une réaction rédox sur une électrode métallique qui comprend une étape de diffusion du réactif vers l'électrode, le transfert d'électron, puis une étape de diffusion du produit de la réaction rédox.

D'un point de vue expérimental, il est toujours utile d'enregistrer des voltamogrammes à différentes vitesses de balayage comme illustrée par la figure 10.2. Une «bonne voltamétrie» pour des systèmes réversibles se caractérise par les paramètres suivants :

- Position des pics indépendante de la vitesse de balayage. Un décalage est dû soit à une chute ohmique mal compensée soit à une cinétique de réaction lente.
- Courant de pic proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant le courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage doit passer par l'origine. Un décalage positif est en général dû à la valeur élevée du courant capacitif ou à un offset du potentiostat.
- Un point isosbestique doit être observé pour $I = 0$. Ce point isosbestique peut être utilisé pour la détermination du potentiel de demi-vague. Pour $n = 1$, ce point est situé à $E_{1/2} + 0,046$ V. Il est important de réaliser que pour une oxydation, le courant est anodique durant tout le balayage aller, et au début du balayage retour jusqu'au point isosbestique, le courant cathodique étant obtenu entre le point isosbestique et le potentiel final.

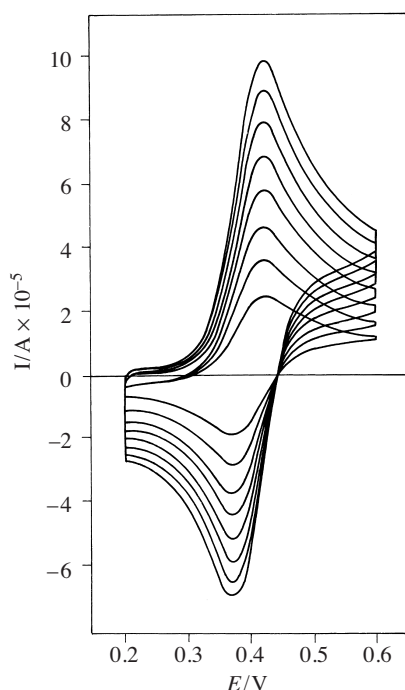


Fig. 10.2 Voltamétrie cyclique pour le transfert de l'ion tétraméthylammonium à travers l'interface eau/1,2-dichloroéthane (Murray Osborne, EPFL).

10.1.2 Courant convolué

Il est intéressant de revenir à la notion de courant convolué appelé aussi *courant semi-intégré* et d'exprimer les concentrations interfaciales données par les équations (10.18) et (10.20) sous la forme

$$c_R(0,t) = c_R - \frac{\hat{I}(t)}{\sqrt{\pi D_R}} \quad (10.37)$$

et

$$c_O(0,t) = \frac{\hat{I}(t)}{\sqrt{\pi D_O}} \quad (10.38)$$

De la même manière que l'on avait défini en ampérométrie stationnaire des courants limites de diffusion anodiques et cathodiques (équ. (7.30) et (7.31)), on peut ici définir des courants limites convolués

$$\hat{I}_{la} = c_R \sqrt{\pi D_R} \quad (10.39)$$

tels que l'équation (10.18) s'écrit

$$c_R(0,t) = \frac{[\hat{I}_{la} - \hat{I}(t)]}{\sqrt{\pi D_R}} \quad (10.40)$$

En remplaçant les équations (10.39) et (10.40) dans l'équation de Nernst, on retrouve une équation similaire à l'équation (7.34), soit

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\hat{I}(t)}{\hat{I}_{la} - \hat{I}(t)} \right] \quad (10.41)$$

La figure 10.3 montre la variation du courant convolué en fonction du potentiel.

Cette équation est intéressante car elle nous permet d'estimer facilement les concentrations interfaciales. Pour connaître les profils de concentration à différents potentiels, il est nécessaire de faire de la simulation numérique. L'approche consiste à mailler l'espace de la solution près de l'électrode et à résoudre en chaque point du maillage les équations de Fick. Différentes méthodes faisant appel à différents algorithmes ont été développées. La figure 10.4 illustre quelques profils de concentration

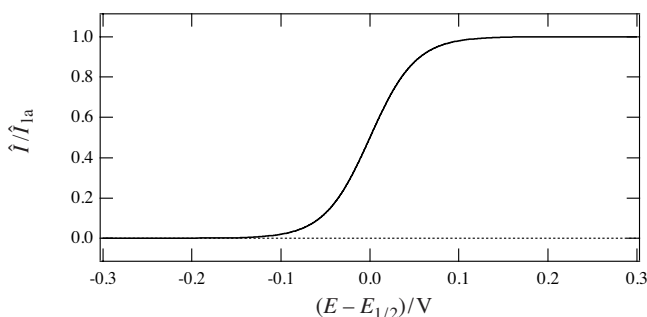


Fig. 10.3 Variation du courant convolué (normalisé par le courant convolué limite) en fonction du potentiel appliqué.

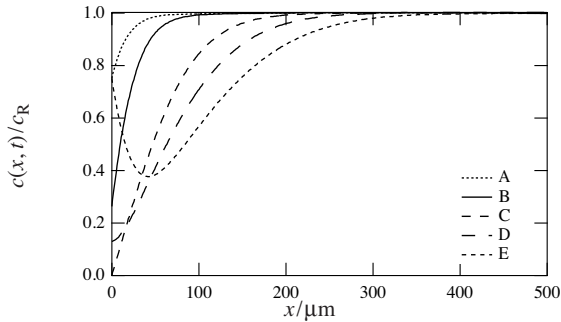


Fig. 10.4 Profil des concentrations à différents potentiels: A: $E_{1/2} - 28$ mV ($I = I_p/2$), B: $E_{1/2} + 28$ mV (Pic aller, $I = I_p$), C: $E = E_{1/2} + 250$ mV (potentiel final), D: $E = E_{1/2} + 46$ mV (Balayage retour, $I_p = 0$), E: $E_{1/2} - 28$ mV (Pic au retour). Vitesse de balayage: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Coefficient de diffusion: $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Rosaria Ferrigno, EPFL).

de l'espèce réduite à différents potentiels pour les conditions de la figure 10.1, la simulation étant obtenue par la méthode des éléments finis.

On remarquera que la concentration de surface de l'espèce réagissante normalisée par la concentration au sein de la solution est égale à 0,26 lorsque le courant atteint sa valeur maximale. Une erreur souvent répandue est de croire que le courant atteint un maximum parce que la concentration interfaciale devient négligeable. Les données de la figure 10.4 montrent clairement que la concentration devient négligeable uniquement lorsque le potentiel appliqué est largement plus élevé que le potentiel rédox formel.

10.1.3 Influence de la chute ohmique

Un des défauts majeurs de la voltamétrie cyclique est qu'une chute de potentiel mal compensée apparaît comme la signature d'une cinétique quasi réversible.

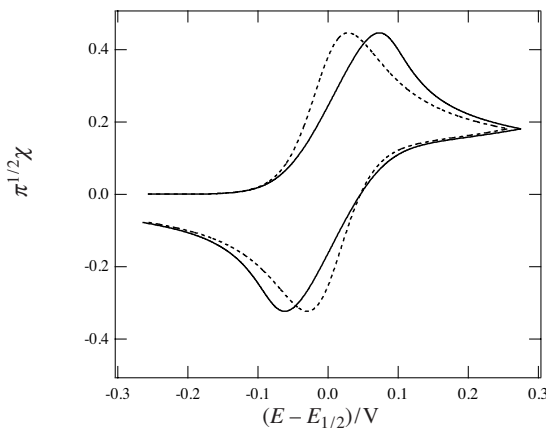


Fig. 10.5 Influence de la chute ohmique sur la voltamétrie cyclique. Trait pointillé $R = 0$, trait plein $R = \Delta E / \pi^{1/2}$, $\chi = 0,1 \text{ V}^{-1}$.

(Certaines mauvaises langues osent prétendre que certaines constantes de vitesse publiées dans la littérature sont en fait des mesures de chute ohmique.)

La figure 10.5 illustre cet effet déjà décrit au paragraphe 7.4.2 pour l'ampérométrie stationnaire.

10.2 RÉACTIONS LIMITÉES PAR LA CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

La voltamétrie cyclique est une méthode assez commode pour déterminer si une réaction électrochimique simple est limitée par la diffusion (systèmes dits réversibles) ou limitée soit totalement (systèmes irréversibles) soit partiellement par la cinétique (systèmes quasi réversibles).

10.2.1 Réactions quasi réversibles

Dans le cas des réactions quasi réversibles, les concentrations de surface n'obéissent pas à la loi de Nernst et la condition aux limites (10.8) n'est plus valable. Les concentrations interfaciales sont alors contrôlées par l'équation de Butler-Volmer (7.16)

$$I = nF A k^{\ominus} \left[c_R(0) e^{\alpha nF(E-E^{\ominus})/RT} - c_O(0) e^{-(1-\alpha) nF(E-E^{\ominus})/RT} \right] \quad (10.42)$$

En utilisant les notations (10.8) et (10.9), cette équation devient

$$I = nF A k^{\ominus} [\theta S(t)]^{-\alpha} \left[c_R(0) - c_O(0) \theta S(t) \right] \quad (10.43)$$

En remplaçant les concentrations interfaciales par les équations (10.18) et (10.20), on a

$$f(\tau) = k^{\ominus} [\theta S(t)]^{-\alpha} \left[\left(c_R - \frac{\hat{I}(\tau)}{\sqrt{\pi D_R}} \right) - \theta S(t) \left(c_O + \frac{\hat{I}(\tau)}{\sqrt{\pi D_O}} \right) \right] \quad (10.44)$$

Pour simplifier les calculs, il est nécessaire de faire l'hypothèse que les coefficients de diffusion D_R et D_O sont égaux. Ainsi, l'équation (10.44) se réarrange pour donner

$$\frac{f(\tau)}{k^{\ominus} c_R [\theta S(t)]^{-\alpha}} = 1 - S(t) - \frac{1 + \theta S(t)}{c_R \sqrt{\pi D}} \hat{I}(\tau) \quad (10.45)$$

En reprenant les définitions (10.25-10.27), on a alors

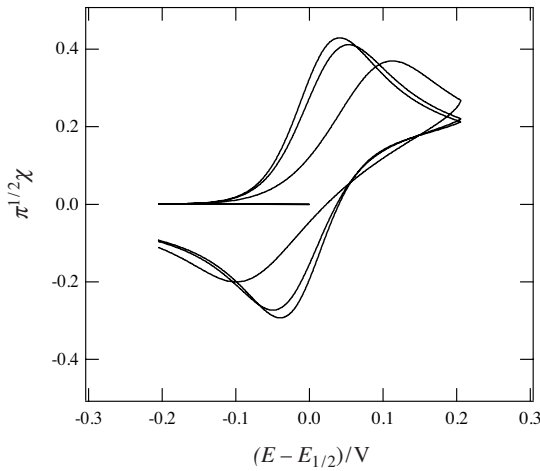


Fig. 10.6 Voltamétrie cyclique pour des réactions quasi réversibles: $\psi = 1$, $\psi = 0,5$ et $\psi = 0,1$.

$$\frac{\chi(\sigma\tau)}{\psi[\theta S(t)]^{-\alpha}} = 1 - S(t) - (1 + \theta S(t)) \int_0^{\sigma} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \quad (10.46)$$

avec ψ le paramètre adimensionnel cinétique défini par

$$\psi = \frac{k^{\ominus}}{\sqrt{\pi D \sigma}} \quad (10.47)$$

Ainsi, par intégration numérique telle que décrite à la section 10.1, on peut calculer le courant adimensionnel χ .

Comme le montre les résultats de la figure 10.6, la séparation des pics augmente lorsque la constante de vitesse diminue ou lorsque la vitesse de balayage augmente.

Compte tenu de l'équation (10.46), il est important de noter que le courant de pic mesuré expérimentalement ne sera pas proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. En effet, le courant adimensionnel décroît lorsque la vitesse de balayage augmente.

10.2.2 Réactions irréversibles

En ce qui concerne les systèmes irréversibles, la réaction inverse peut être négligée et ainsi l'équation (10.42) se réduit à

$$I = nF A k^{\ominus} \left[c_R(0) e^{\alpha n F (E - E^{\ominus}) / RT} \right] \quad (10.48)$$

et par conséquent, l'équation (10.46) devient simplement

$$\frac{\chi(\sigma\tau)}{\psi[\theta S(t)]^{-\alpha}} = 1 - \int_0^{\sigma} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} \quad (10.49)$$

Les résultats obtenus par intégration numérique sont présentés en figure 10.7. Comme pour l'ampérométrie stationnaire (fig. 7.31), on observe un décalage de la même courbe, laquelle s'éloigne du potentiel rédox standard quand la constante de vitesse diminue.

Dans la mesure où le courant de pic ne dépend pas du paramètre cinétique ψ , le courant de pic sera comme pour les réactions réversibles proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

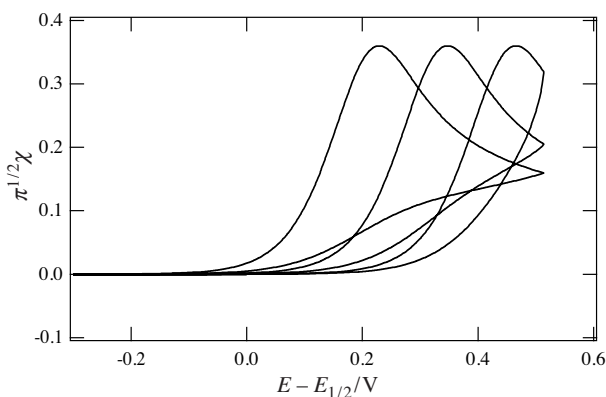
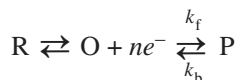


Fig. 10.7 Voltamétrie cyclique pour des réactions irréversibles: $\psi = 0,01$, $\psi = 0,001$, $\psi = 0,0001$.

10.3 RÉACTIONS EC

10.3.1 Réactions EC_r

Un des avantages majeurs de la voltamétrie cyclique est de pouvoir étudier des mécanismes de réactions complexes. Pour illustrer ce point, étudions ce que l'on appelle un mécanisme EC_r (Electrochimie-réaction Chimique réversible au sens renversable) où une réaction réversible rédox est suivie d'un équilibre chimique renversable.



Dans ce type de mécanisme, nous devons considérer non seulement la diffusion des espèces rédox O et R, mais aussi celle du produit P. De plus, les équations de conservation de la masse de O et de P contiennent des termes cinétiques liés à l'équilibre post-rédox. Les équations différentielles sont donc

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} - k_f c_O(x,t) + k_b c_P(x,t) \quad (10.50)$$

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.51)$$

et

$$\frac{\partial c_P(x,t)}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 c_P(x,t)}{\partial x^2} + k_f c_O(x,t) - k_b c_P(x,t) \quad (10.52)$$

avec comme conditions aux limites dans le cas d'une oxydation

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O \approx 0 \quad \text{et} \quad c_P(x,0) = c_P \approx 0 \quad (10.53)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \approx 0 \quad (10.54)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_P(x,t) = c_P \approx 0$$

toujours avec l'hypothèse que le potentiel initial est assez éloigné du potentiel rédox standard de sorte que la concentration en espèces oxydées est négligeable à l'équilibre au potentiel initial.

L'égalité des flux de O et R à l'interface reste valable, ainsi que la loi de Nernst pour les concentrations interfaciales.

Le meilleur moyen de traiter ces problèmes de réactions couplées est de faire un changement de variables qui nous ramène à des équations semblables à des équations de Fick. Dans le cas présent, on définit une concentration virtuelle c_{tot} par

$$c_{\text{tot}}(x,t) = c_O(x,t) + c_P(x,t) = c_O(x,t)(1+K) \quad (10.55)$$

où K est la constante de l'équilibre chimique. L'hypothèse sous-jacente à l'équation (10.55) est que nous avons un post-équilibre à la réaction rédox où k_f et k_b sont élevées.

De cette façon, la somme des équations différentielles de O et P se réduit à

$$\frac{\partial c_{\text{tot}}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\text{tot}}(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.56)$$

si on fait l'hypothèse que les coefficients de diffusion de O et P sont égaux.

Dans la mesure où le flux de P à l'électrode est nulle

$$D_P \left(\frac{\partial c_P(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (10.57)$$

la condition d'égalité des flux peut s'écrire

$$D \left(\frac{\partial c_{\text{tot}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{\text{R}} \left(\frac{\partial c_{\text{R}}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (10.58)$$

On se retrouve ainsi strictement dans un cas analogue à celui du paragraphe 10.1 et nous pouvons directement calculer les concentrations interfaciales c_{R} et c_{tot} en fonction du courant convolué

$$c_{\text{R}}(0,t) = c_{\text{R}} - \hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_{\text{R}}} \quad (10.59)$$

et

$$c_{\text{tot}}(0,t) = \hat{I}(t) / \sqrt{\pi D} \quad (10.60)$$

Le courant convolué s'obtient alors en substituant les équations (10.59) et (10.60) dans l'équation de Nernst

$$\theta S(t) = \frac{c_{\text{R}} - \hat{I}(t) / \sqrt{\pi D_{\text{R}}}}{\hat{I}(t) / (1+K) \sqrt{\pi D_{\text{O}}}} \quad (10.61)$$

soit en développant

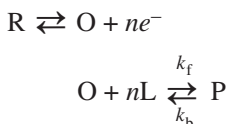
$$\hat{I}(t) = \frac{(1+K) \sqrt{\pi D_{\text{R}}} c_{\text{R}}}{1+K+\xi \theta S(t)} \quad (10.62)$$

avec ξ un nombre sans dimension défini par:

$$\xi = \sqrt{\frac{D_{\text{R}}}{D}} \quad (10.63)$$

Le courant s'obtient alors par intégration numérique comme précédemment et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 10.8. On peut observer un décalage d'environ $(RT/nF) \ln(1+K)$ entre les voltamogrammes.

Ce décalage du potentiel de demi-vague est aussi obtenu dans le cas de complexation de l'espèce O avec un (ou plusieurs) ligands en excès, pour autant que la réaction de complexation soit de pseudo premier ordre par rapport à O.



Dans ce type de mécanisme, on voit que la complexation favorise l'oxydation avec un décalage de 60mV/décade de constante d'équilibre.

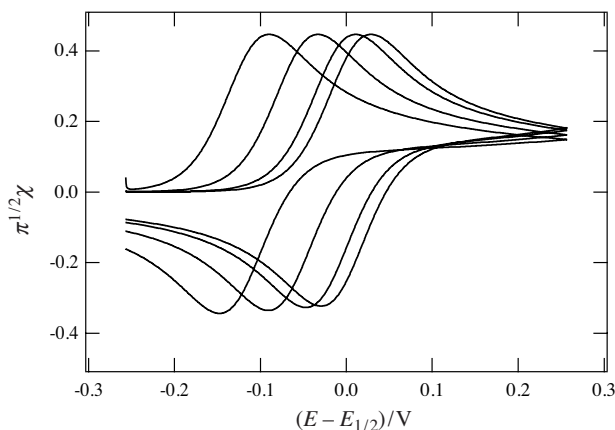
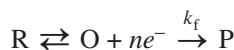


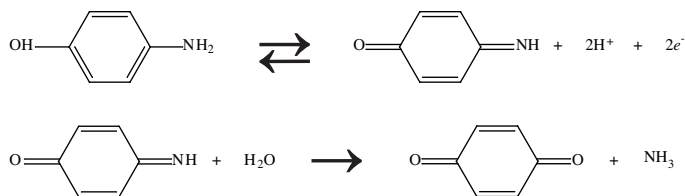
Fig. 10.8 Influence de la constante de post-équilibre sur la voltamétrie. De gauche à droite : $K = 100$, $K = 10$, $K = 1$ et $K = 0$.

10.3.2 Réactions EC_i

Un autre type de réactions inclut les réactions chimiques post-rédox non-renversables (irréversibles au sens de la renversabilité chimique) et dont la cinétique de réaction peut être lente



Un exemple classique est l'oxydation du para-aminophénol en quinone imine suivi de l'hydrolyse de cette dernière pour former de la benzoquinone. Le para-aminophénol est une molécule rédox suivie utilisée dans la conception de biocapteurs ampérométriques, en particulier comme marqueur rédox des réactions enzymatiques phosphatase alcaline avec le para-aminophenol-phosphate comme substrat.



Par rapport au cas précédent des réactions EC_r , il n'est pas nécessaire de faire un changement de variables. En effet, nous pouvons seulement considérer les équations de conservation de la masse de R et de O, soit

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.64)$$

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} - k_f c_O(x,t) \quad (10.65)$$

La transformée de Laplace de la concentration de R obtenue par résolution de l'équation de Fick (10.64) est toujours

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} + A_R(s) e^{-\sqrt{\frac{s}{D_R}}x} \quad (10.66)$$

tandis que la transformée de Laplace de l'équation (10.65) s'écrit

$$s\bar{c}_O(x,s) - c_O(x,0) \approx s\bar{c}_O(x,s) = D_O \frac{\partial^2 \bar{c}_O(x,s)}{\partial x^2} - k_f \bar{c}_O \quad (10.67)$$

Ainsi, la transformée de Laplace de la concentration de O est

$$\bar{c}_O(x,s) = A_O(s) e^{-\sqrt{\frac{s+k_f}{D_O}}x} \quad (10.68)$$

La transformée de Laplace du courant peut se calculer respectivement à partir des profils de concentration des deux espèces :

$$\bar{I}(s) = nFA D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = nFA D_R \left[-A_R(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} \right] \quad (10.69)$$

et

$$\bar{I}(s) = -nFA D_O \left[\frac{\partial \bar{c}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = nFA D_O \left[A_O(s) \sqrt{\frac{s+k_f}{D_O}} \right] \quad (10.70)$$

La fonction $A_R(s)$ peut être alors déterminée comme étant égale à

$$A_R(s) = -\frac{\bar{I}(s)}{nFA D_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} \quad (10.71)$$

et la transformée de Laplace de la concentration interfaciale en R s'écrit donc :

$$\bar{c}_R(0,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_R} \sqrt{\frac{D_R}{s}} \quad (10.72)$$

La fonction $A_O(s)$ est quant à elle donnée par :

$$A_O(s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_O} \sqrt{\frac{D_O}{s+k_f}} \quad (10.73)$$

et la transformée de la concentration interfaciale en O est alors simplement égale à :

$$\bar{c}_O(0,s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_O} \sqrt{\frac{D_O}{s + k_f}} \quad (10.74)$$

Les concentrations interfaciales sont

$$c_R(0,t) = c_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.75)$$

et sachant que $L^{-1}\{(s+a)^{-1/2}\} = e^{-at} / \sqrt{\pi t}$, on a

$$c_O(0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_O}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.76)$$

Par substitution dans l'équation de Nernst (10.8), on obtient

$$\theta S(t) = c_R(0,t) / c_O(0,t) = \frac{c_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D_R}} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau}{\frac{1}{\sqrt{\pi D_O}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau} \quad (10.77)$$

Pour intégrer, on peut développer cette expression

$$\xi \theta S(t) \int_0^t f(\tau) e^{-k_f(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau = c_R \sqrt{\pi D_R} - \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.78)$$

soit encore

$$\xi \theta S(\sigma t) \int_0^{\sigma t} \frac{e^{-\frac{k_f}{\sigma}(\sigma t-z)}}{\sqrt{\sigma t-z}} \chi(z) dz = 1 - \int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z)}{\sqrt{\sigma t-z}} dz \quad (10.79)$$

Pour intégrer le terme de gauche, posons $x = \sqrt{\lambda(\sigma t-z)}$

$$\int_0^{\sigma t} \frac{e^{-\frac{k_f}{\sigma}(\sigma t-z)}}{\sqrt{\sigma t-z}} \chi(z) dz = 2\sqrt{\lambda^{-1}} \int_0^{\sqrt{\lambda \sigma t}} e^{-x^2} \chi(x) dx \quad (10.80)$$

où λ est souvent appelé le paramètre cinétique ($\lambda = k_f / \sigma$).

Ainsi, l'équation (10.79) s'écrit

$$2\xi \theta S(\sigma t) \sqrt{\lambda^{-1}} \int_0^{\sqrt{\lambda \sigma t}} e^{-x^2} \chi(x) dx + 2\sqrt{\lambda^{-1}} \int_0^{\sqrt{\lambda \sigma t}} \chi(x) dx = 1 \quad (10.81)$$

Sachant que

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (10.82)$$

la première intégrale de l'équation (10.81) peut s'intégrer par partie

$$\int_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} e^{-x^2} \chi(x) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [\operatorname{erf}(x) \chi(x)]_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} \operatorname{erf}(x) d\chi(x) \quad (10.83)$$

et de la même manière la deuxième intégrale s'écrit

$$\int_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} \chi(x) dx = [x\chi(x)]_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} - \int_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} x d\chi(x) \quad (10.84)$$

Par substitution, on a alors

$$\begin{aligned} & \left[\left(\sqrt{\pi\theta S(\sigma t)} \sqrt{\lambda^{-1}} \operatorname{erf} \sqrt{\lambda\sigma t} + 2\sqrt{\sigma t} \right) \chi(\sqrt{\lambda\sigma t}) \right] \\ & - \int_0^{\sqrt{\lambda\sigma t}} \left(\sqrt{\pi\theta S(\sigma t)} \sqrt{\lambda^{-1}} \operatorname{erf}(x) + 2\sqrt{\lambda^{-1}x} \right) d\chi(x) = 1 \end{aligned} \quad (10.85)$$

Lorsque le paramètre cinétique λ est petit, on a simplement

$$\operatorname{erf}(\sqrt{\lambda\sigma t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\lambda\sigma t} \quad (10.86)$$

et on retrouve ainsi l'équivalent de l'équation (10.25).

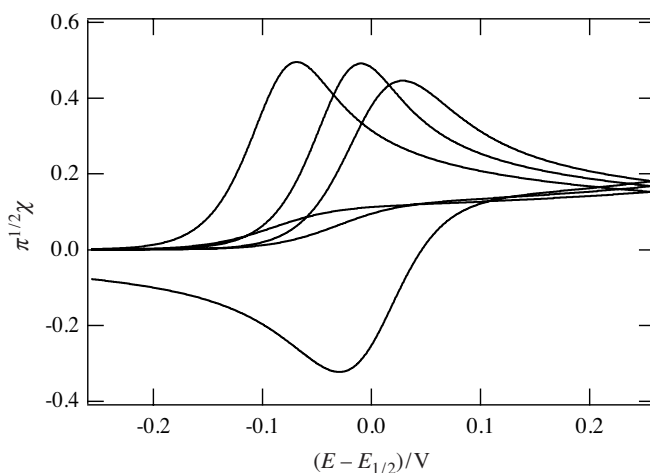
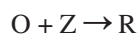


Fig. 10.9 Influence de la constante de vitesse de réaction chimique sur la voltamétrie. De gauche à droite: $\lambda = 1000$, $\lambda = 10$, $\lambda = 0,1$.

L'équation (10.85) peut s'intégrer numériquement comme précédemment et la figure 10.9 illustre l'influence de la constante de vitesse de réaction. On peut observer que pour une cinétique de post-réaction est rapide, l'oxydation apparaît à des potentiels plus bas, la post-réaction facilitant l'oxydation comme pour les réactions EC_r .

10.3.3 Réactions EC_{cat}

Le dernier type de post-réactions que nous étudierons est celui des réactions catalytiques



Un exemple rencontré dans les capteurs à ADN est l'oxydation catalytique du ruthénium tris(bipyridine) $Ru(bpy)_3^{2+}$ en $Ru(bpy)_3^{3+}$, où ce dernier est réduit par de l'ADN en solution, comme illustré sur la figure 10.10.

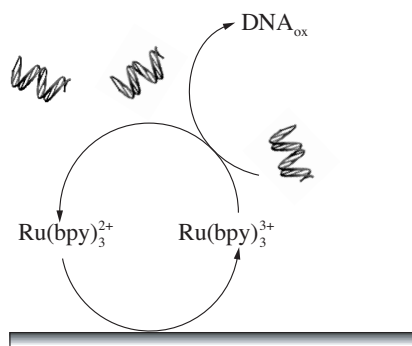


Fig. 10.10 Oxydation du $Ru(bpy)_3^{2+}$ catalysée par de l'ADN en solution.

Pour simplifier, considérons que Z est toujours en excès, et les équations différentielles sont alors réduites aux deux équations suivantes

$$\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} - k_f c_O(x,t) c_Z(x,t) \quad (10.87)$$

et

$$\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} + k_f c_O(x,t) c_Z(x,t) \quad (10.88)$$

avec comme conditions aux limites dans le cas d'une oxydation

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O \approx 0 \quad \text{et} \quad c_Z(x,t) = c_Z \quad (10.89)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \approx 0 \quad (10.90)$$

Comme précédemment, nous faisons l'hypothèse que le potentiel initial est assez éloigné du potentiel rédox standard pour pouvoir négliger la concentration initiale d'espèces oxydées.

Les transformées de Laplace des réactions (10.87) et (10.88) sont alors

$$s\bar{c}_O(x,s) - c_O(x,0) \approx s\bar{c}_O(x,s) = D_O \frac{\partial^2 \bar{c}_O(x,s)}{\partial x^2} - k_f c_Z \bar{c}_O(x,s) \quad (10.91)$$

et

$$s\bar{c}_R(x,s) - c_R(x,0) = D_R \frac{\partial^2 \bar{c}_R(x,s)}{\partial x^2} + k_f c_Z \bar{c}_O(x,s) \quad (10.92)$$

Il nous faut tout d'abord résoudre l'équation (10.91) et reporter la concentration de $\bar{c}_O(x,s)$ dans l'équation (10.92). La transformée de Laplace de la concentration de O est comme précédemment (eq. (10.68))

$$\bar{c}_O(x,s) = A_O(s) e^{-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} x} \quad (10.93)$$

La transformée de Laplace du courant exprimée en fonction du flux de diffusion de O s'écrit donc

$$\bar{I}(s) = -nFA D_O \left[\frac{\partial \bar{c}_O(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} = nFA D_O \left[B(s) \sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} \right] \quad (10.94)$$

ce qui permet de déterminer la fonction $A_O(s)$

$$A_O(s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_O} \sqrt{\frac{D_O}{s+k_f c_Z}} \quad (10.95)$$

Ainsi, la transformée de Laplace de la concentration de l'espèce oxydée est

$$\bar{c}_O(x,s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_O} \sqrt{\frac{D_O}{s+k_f c_Z}} e^{-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} x} \quad (10.96)$$

L'équation (10.92) devient alors

$$s\bar{c}_R(x,s) - c_R(x,0) = D_R \frac{\partial^2 \bar{c}_R(x,s)}{\partial x^2} + \frac{k_f c_Z \bar{I}(s)}{nFA D_O} \sqrt{\frac{D_O}{s+k_f c_Z}} e^{-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} x} \quad (10.97)$$

On a ainsi une équation différentielle du type :

$$\frac{\partial^2 y(x)}{\partial x^2} + a \cdot e^{-bx} - c \cdot y(x) = d \quad (10.98)$$

La solution de cette équation est la somme d'une solution particulière et de la solution de l'équation homogène. Pour résoudre l'équation homogène, nous pouvons utiliser par exemple la méthode des transformées de Laplace. La transformée de l'équation homogène est :

$$s^2 \bar{y}(s) - sy(0) - y'(0) + \frac{a}{s+b} - c\bar{y}(s) = 0 \quad (10.99)$$

soit en factorisant

$$\bar{y}(s) = \frac{\left(sy(0) + y'(0) - \frac{a}{s+b} \right)}{(s^2 - c)} = \frac{u(s)}{s + \sqrt{c}} + \frac{v(s)}{s - \sqrt{c}} + \frac{w(s)}{s+b} \quad (10.100)$$

En prenant la transformée inverse, nous obtenons donc

$$y(x) = u(s) e^{-x\sqrt{c}} + v(s) e^{x\sqrt{c}} + w(s) e^{-bx} \quad (10.101)$$

Pour en revenir à l'équation (10.97), la solution de l'équation homogène est alors

$$\bar{c}_R(x, s) = u(s) e^{-x\sqrt{\frac{s}{D_R}}} + v(s) e^{x\sqrt{\frac{s}{D_R}}} + w(s) e^{-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} x} \quad (10.102)$$

L'application des conditions aux limites (10.90) montre que $v(s) = 0$ car la concentration ne peut tendre vers l'infini.

La solution particulière est aussi donnée par l'équation (10.90) et on a donc

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{c_R}{s} + u(s) e^{-x\sqrt{\frac{s}{D_R}}} + w(s) e^{-\sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} x} \quad (10.103)$$

Pour déterminer les deux autres fonctions $u(s)$ et $w(s)$, on peut utiliser la définition du courant :

$$\bar{I}(s) = nFA D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = -nFA D_R \left[u(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} + w(s) \sqrt{\frac{s+k_f c_Z}{D_O}} \right] \quad (10.104)$$

Nous pouvons également utiliser la transformée de la loi de conservation de la masse

$$\int_0^\infty \left[\bar{c}_R(x,s) - \frac{c_R}{s} \right] dx + \int_0^\infty \bar{c}_O(x,s) dx = 0 \quad (10.105)$$

soit en remplaçant

$$\left[u(s) \sqrt{\frac{D_R}{s}} + w(s) \sqrt{\frac{D_O}{s + k_f c_Z}} \right] + \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_O} \left(\frac{D_O}{s + k_f c_Z} \right) = 0 \quad (10.106)$$

Dans le cas simple $D_O = D_R$, on trouve que $u(s) = 0$ et que

$$w(s) = -\frac{\bar{I}(s)}{nFA D} \sqrt{\frac{D}{s + k_f c_Z}} \quad (10.107)$$

Finalement, la transformée de Laplace de la concentration en espèces réduites s'écrit

$$\bar{c}_R(x,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D} \sqrt{\frac{D}{s + k_f c_Z}} e^{-\sqrt{\frac{s + k_f c_Z}{D}} x} \quad (10.108)$$

La transformée de Laplace de la concentration interfaciale en O s'écrit alors:

$$\bar{c}_O(0,s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFA D} \sqrt{\frac{D}{s + k_f c_Z}} \quad (10.109)$$

et celle de R

$$\bar{c}_R(0,s) = \frac{c_R}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D} \sqrt{\frac{D}{s + k_f c_Z}} \quad (10.110)$$

Comme précédemment $L^{-1}\{(s+a)^{-1/2}\} = e^{-at} / \sqrt{\pi t}$, et la concentration interfaciale de O s'écrit

$$c_O(0,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f c_Z(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.111)$$

et celle de R

$$c_R(0,t) = c_R - \frac{k_f c_Z}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f c_Z(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (10.112)$$

Par substitution dans l'équation de Nernst, on obtient

$$\theta S(t) = \frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \frac{c_R - \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f c_Z(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau}{\frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t f(\tau) e^{-k_f c_Z(t-\tau)} (t-\tau)^{-1/2} d\tau} \quad (10.113)$$

Cette équation peut s'intégrer numériquement par parties comme précédemment, en faisant le même changement de variables. Dans le cas présent, nous définissons le paramètre cinétique λ

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_f c_Z}{\sigma}} \quad (10.114)$$

On observe sur les figures 10.11 et 10.12 que l'on tend vers un courant limite pour des valeurs de λ élevées.

Le courant limite est simplement donné par

$$I_\infty = nFAc_R \sqrt{D k_f c_Z} \quad (10.115)$$

La vague obtenue pour des recyclages catalytiques importants est simplement donnée par

$$I = \frac{nFAc_R \sqrt{D k_f c_Z}}{1 + e^{-nF(E-E_{1/2})/RT}} \quad (10.116)$$

Dans le cas de l'oxydation du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ catalysée par de l'ADN en solution schématisé sur la figure 10.10, la voltamétrie cyclique peut être utilisée pour mesurer la cinétique rédox en solution comme le montre les résultats de la figure 10.13.

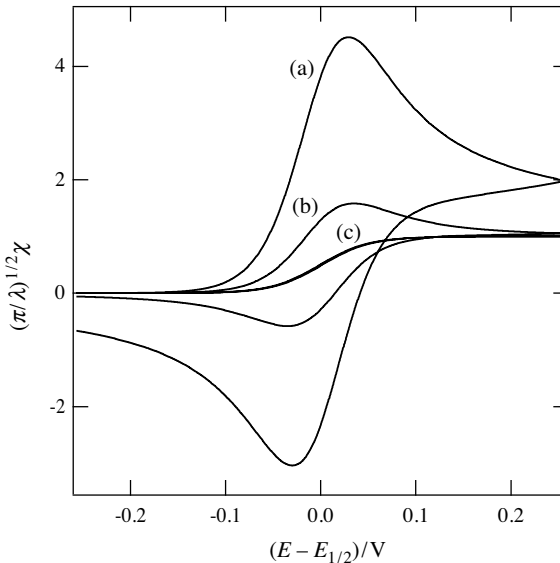


Fig. 10.11 Influence du paramètre λ sur la voltamétrie cyclique de réactions catalytiques en représentation normalisée par le courant limite ((a) $\lambda = 0.01$, (b) $\lambda = 0.1$ et (c) $\lambda = 10$).

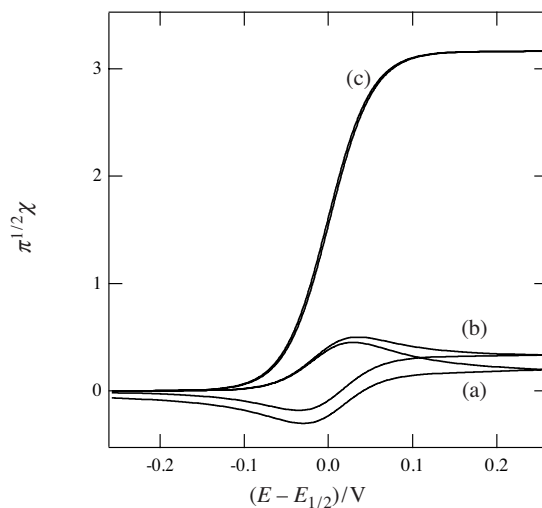


Fig. 10.12 Influence du paramètre λ sur la voltamétrie cyclique de réactions catalytiques ((a) $\lambda = 0.01$, (b) $\lambda = 0.1$ et (c) $\lambda = 10$).

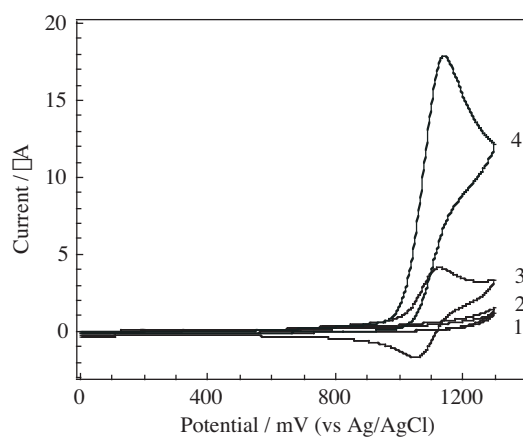


Fig. 10.13 Oxydation catalytique de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sur électrode en carbone sérigraphiée (40 mm^2) en présence d'ADN en solution. 1: Electrolyte support PBS 130 mM (pH=6.8), 2: Electrolyte support + 50 mM ADN (concentration en nucléotide), 3: Electrolyte support + 50 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, 4: Electrolyte support + 50 mM $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ + 1.7 mM ADN (Jifeng Liu, EPFL).

10.4 TRANSFERT DE CHARGE AUX INTERFACES LIQUIDE|LIQUIDE

10.4.1 Transfert d'électrons

Les réactions de transfert d'électrons aux interfaces liquidelliquide, comme celles illustrées en figure 2.25,



où le couple rédox O_1/R_1 est dans la phase aqueuse (w) et le couple rédox O_2/R_2 dans la phase organique (o) sont intéressantes d'un point de vue du transfert de matière. En effet, il faut considérer l'arrivée de deux réactifs O_1 et R_2 vers l'interface et le départ des deux produits R_1 et O_2 de cette même surface. Les équations différentielles sont alors au nombre de quatre

$$\frac{\partial c_{O_1}(x,t)}{\partial t} = D_{O_1} \frac{\partial^2 c_{O_1}(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.117)$$

$$\frac{\partial c_{R_1}(x,t)}{\partial t} = D_{R_1} \frac{\partial^2 c_{R_1}(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.118)$$

pour la phase aqueuse, et

$$\frac{\partial c_{O_2}(x,t)}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 c_{O_2}(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.119)$$

$$\frac{\partial c_{R_2}(x,t)}{\partial t} = D_{R_2} \frac{\partial^2 c_{R_2}(x,t)}{\partial x^2} \quad (10.120)$$

pour la phase organique. Les conditions aux limites pour un système contenant initialement que du O_1 et du R_2 sont

$$c_{O_1}(x,0) = c_{O_1} \quad \text{et} \quad c_{R_2}(x,0) = c_{R_2} \quad (10.121)$$

$$c_{R_1}(x,0) = c_{R_1} \quad \text{et} \quad c_{O_2}(x,0) = c_{O_2} \quad (10.122)$$

et

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{O_1}(x,t) = c_{O_1} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} c_{R_2}(x,t) = c_{R_2} \quad (10.123)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{R_1}(x,t) = c_{R_1} \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} c_{O_2}(x,t) = c_{O_2} \quad (10.124)$$

Les égalités des flux de diffusion à l'interface s'écrivent

$$D_{O_1} \left(\frac{\partial c_{O_1}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{R_2} \left(\frac{\partial c_{R_2}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (10.125)$$

$$D_{R_1} \left(\frac{\partial c_{R_1}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{O_2} \left(\frac{\partial c_{O_2}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (10.126)$$

Comme à la section 10.1, le passage par les transformées de Laplace des équations de Fick, et l'introduction de la notion de courant convolué permettent d'obtenir les transformées de Laplace des concentrations en réactifs et en produits

$$\bar{c}_{O1}(0,s) = \frac{c_{O1}}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_{O1}} \sqrt{\frac{D_{O1}}{s}} \quad (10.127)$$

$$\bar{c}_{R2}(0,s) = \frac{c_{R2}}{s} - \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_{R2}} \sqrt{\frac{D_{R2}}{s}} \quad (10.128)$$

$$\bar{c}_{R1}(0,s) = \frac{c_{R1}}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_{R1}} \sqrt{\frac{D_{R1}}{s}} \quad (10.129)$$

$$\bar{c}_{O2}(0,s) = \frac{c_{O2}}{s} + \frac{\bar{I}(s)}{nFA D_{O2}} \sqrt{\frac{D_{O2}}{s}} \quad (10.130)$$

L'équation de Nernst (2.87) nous permet d'établir une relation entre les concentrations de surface

$$\Delta_w^o \phi = \Delta_w^o \phi_{ET}^{\ominus /} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{O1}^w(0,t) c_{R2}^o(0,t)}{c_{R1}^w(0,t) c_{O2}^o(0,t)} \right) \quad (10.131)$$

Pour reprendre les notations de l'équation (10.8), on écrit

$$\frac{c_{O1}(0,t) c_{R2}(0,t)}{c_{R1}(0,t) c_{O2}(0,t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t) = \frac{\left[c_{O1} - \frac{\hat{I}}{\sqrt{\pi D_{O1}}} \right] \left[c_{R2} - \frac{\hat{I}}{\sqrt{\pi D_{R2}}} \right]}{\left[c_{R1} + \frac{\hat{I}}{\sqrt{\pi D_{R1}}} \right] \left[c_{O2} + \frac{\hat{I}}{\sqrt{\pi D_{O2}}} \right]} \quad (10.132)$$

Par substitution, on obtient que le courant convolué est la racine de l'équation quadratique

$$a \hat{I}(t)^2 + b \hat{I}(t) + c = 0 \quad (10.133)$$

avec en prenant les coefficients de diffusion tous égaux

$$a = \frac{\theta S(t) - 1}{\pi D} \quad (10.134)$$

$$b = \frac{\theta S(t)}{\sqrt{\pi D}} [c_{R1} + c_{O2}] + c_{O1} + c_{R2} \quad (10.135)$$

$$c = c_{R1} c_{O2} \theta S(t) - c_{O1} c_{R2} \quad (10.136)$$

En définissant les paramètres suivants

$$c_1 = c_{O1} + c_{R1} \quad c_2 = c_{O2} + c_{R2} \quad \kappa = c_2/c_1 \quad (10.137)$$

$$\alpha = c_{O1}/c_1 \quad \beta = c_{O2}/c_2 \quad (10.138)$$

les coefficients a , b et c se réduisent à

$$a = (\theta S(t) - 1)/\pi D \quad (10.139)$$

$$b = \frac{c_1}{\sqrt{\pi D}} \left[[(1-\alpha) + \beta\kappa]\theta S(t) + \alpha + (1-\beta)\kappa \right] \quad (10.140)$$

$$c = \kappa c_1^2 \left[(1-\alpha)\beta\theta S(t) - \alpha(1-\beta) \right] \quad (10.141)$$

Ainsi, le courant convolué s'écrit

$$\hat{I}(t) = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{c_1}{\sqrt{\pi D}} f(\alpha, \beta, \kappa) \quad (10.142)$$

On peut comme précédemment faire une intégration numérique en évitant la discontinuité pour $a=0$ en $\Delta_w^0\phi = \Delta_w^0\phi_{ET}^{\ominus/}$. Ainsi, en reprenant les définitions de la section 10.1, on a

$$\int_0^\sigma \frac{g(z)}{c_1 \sqrt{\pi D \sigma}} \frac{dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \int_0^\sigma \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = f(\alpha, \beta, \kappa, \theta S(t)) \quad (10.143)$$

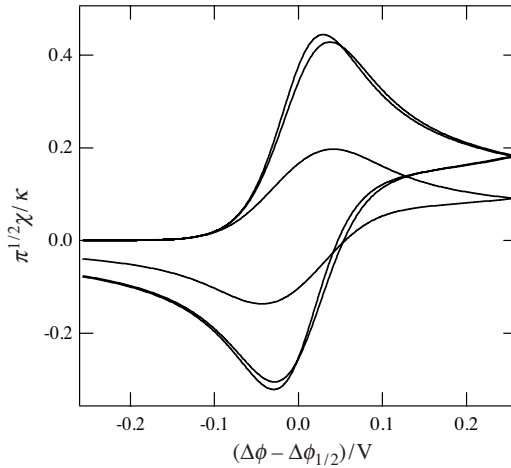


Fig. 10.14 Voltamétrie cyclique pour des réactions de transfert d'électrons aux interfaces liquide-liquide. Courbes normalisées par le rapport κ de concentrations: $\alpha = 0,5$, et de haut en bas $\kappa = 0,001$, $\kappa = 0,1$ et $\kappa = 1$.

Dans le cas $\alpha = 0,5$, c'est-à-dire lorsque l'on a un mélange équimolaire d'espèces oxydées et réduites dans une phase, par exemple la phase aqueuse, on a pour de faibles valeurs de κ un cas similaire aux réactions rédox sur électrodes solides limitées par la diffusion des espèces en phase organique. Lorsque κ augmente, la diffusion en phase aqueuse joue un rôle comme l'indiquent les données de la figure 10.14.

Un autre cas intéressant est celui pour $\alpha \approx 1$, $\beta \approx 0$ et $\kappa = 1$ (fig. 10.15). Dans ce cas, on a une séparation des pics égale à environ 120 mV comme si chaque réactif diffusant vers l'interface portait une charge 1/2. Le courant de pic aller est tel que $\sqrt{\pi} \chi = 0,4463 \cdot \sqrt{2}$.

A part ces deux cas limites, il n'y a pas de critères particuliers pour l'étude des réactions de transfert d'électrons aux interfaces liquidelliquide, et une intégration est nécessaire pour chaque cas expérimental.

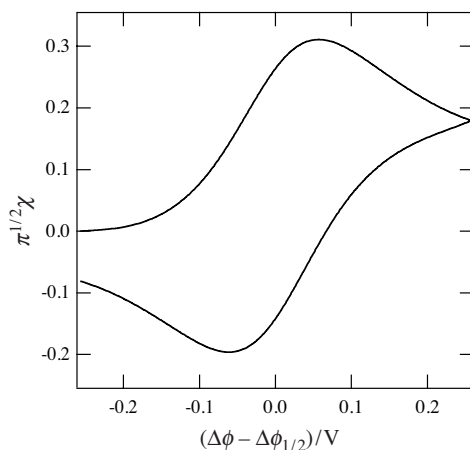


Fig. 10.15 Voltamétrie cyclique pour des réactions de transfert d'électrons aux interfaces liquidelliquide: $\alpha = 1$, $\beta = 0$ et $\kappa = 1$.

10.4.2 Transfert d'ions assisté par un ligand

Les réactions de transferts d'ions à travers les interfaces liquidelliquide, assistés par un ligand soit hydrophile soit lipophile représentent une classe intéressante de réactions électrochimiques où la voltamétrie cyclique procure de précieuses informations quant au type de réactions.

Comme illustrée sur la figure 10.14, on distingue 3 types de réactions de transferts d'ions de la phase aqueuse vers la phase organique assistés par la présence d'un ligand ou ionophore:

- les réactions de complexation suivies de transfert (ACT: *Aqueous Complexation followed by Transfer*);
- les réactions de transferts d'ions suivies de complexation dans la phase organique (TOC: *Transfer followed by Organic phase Complexation reaction*);

- les réactions de complexation interfaciales (TIC/TID: *Transfer by Interfacial Complexation*, *Transfer by Interfacial Dissociation*).

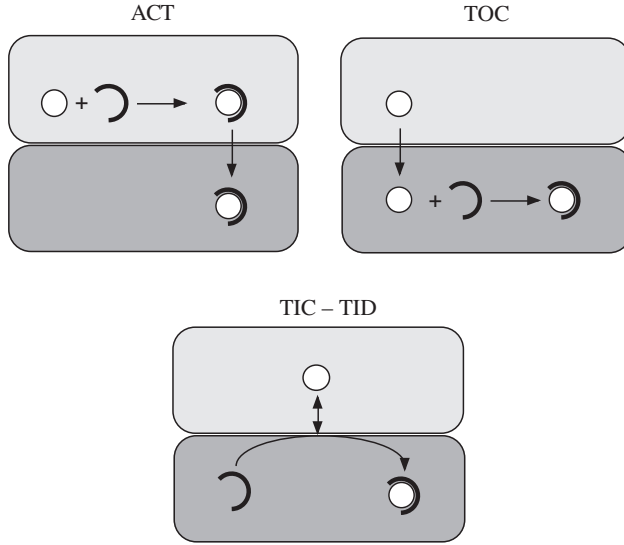


Fig. 10.16 Mécanismes de transfert assisté d'ions aux interfaces liquidelliquides.

Dans le cas simple du transfert d'un ion M^+ par un ligand L soluble partiellement dans les deux phases, on peut considérer trois équilibres: les deux équilibres de réactions de complexation dans les phases adjacentes et l'équilibre de partage du ligand dans les deux phases:

$$K_a^w = \frac{c_{M^+L}^w}{c_{M^+}^w c_L^w} \quad K_a^o = \frac{c_{M^+L}^o}{c_{M^+}^o c_L^o} \quad K_D = \frac{c_L^o}{c_L^w} \quad (10.144)$$

Du point de vue du transfert de masse, il nous faut considérer la diffusion de l'ion, du ligand et du complexe dans les deux phases. On a ainsi trois équations par phase

$$\frac{\partial c_{M^+}}{\partial t} = D_{M^+} \frac{\partial^2 c_{M^+}}{\partial x^2} - k_f c_{M^+} c_L + k_b c_{ML} \quad (10.145)$$

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c_L}{\partial x^2} - k_f c_{M^+} c_L + k_b c_{ML} \quad (10.146)$$

$$\frac{\partial c_{ML}}{\partial t} = D_{ML} \frac{\partial^2 c_{ML}}{\partial x^2} + k_f c_{M^+} c_L - k_b c_{ML} \quad (10.147)$$

avec comme conditions initiales

$$c_{M^+}^w(x,0) = c_{M^+}^w \quad c_L^w(x,0) = c_L^w \quad c_{ML^+}^w(x,0) = c_{ML^+}^w \quad (10.148)$$

$$c_{M^+}^o(x,0) = c_{M^+}^o \quad c_L^o(x,0) = c_L^o \quad c_{ML^+}^o(x,0) = c_{ML^+}^o \quad (10.149)$$

et comme conditions aux limites

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{M^+}^w(x,t) = c_{M^+}^w \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_L^w(x,t) = c_L^w \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{ML^+}^w(x,t) = c_{ML^+}^w \quad (10.150)$$

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} c_{M^+}^o(x,t) = c_{M^+}^o \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} c_L^o(x,t) = c_L^o \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} c_{ML^+}^o(x,t) = c_{ML^+}^o \quad (10.151)$$

Si on fait l'hypothèse que les cinétiques de la réaction de complexation et de décomplexation sont rapides, il est avantageux comme au paragraphe 10.3.1 de considérer des concentrations virtuelles totales en métal et en ligand

$$c_{Mtot} = c_{M^+} + c_{ML} \quad c_{Ltot} = c_L + c_{ML} \quad (10.152)$$

Ainsi, en considérant que tous les coefficients dans une phase sont égaux, les équations (10.145) à (10.147) se réduisent à

$$\frac{\partial c_{Mtot}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{Mtot}}{\partial x^2} \quad (10.153)$$

$$\frac{\partial c_{Ltot}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{Ltot}}{\partial x^2} \quad (10.154)$$

Les conditions sur les concentrations interfaciales sont données par l'équation de Nernst pour le transfert de l'ion M^+ , soit

$$\frac{c_{M^+}^o}{c_{M^+}^w} = e^{F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{M^+}^{\ominus})/RT} = \theta_M S(t) \quad (10.155)$$

et par l'équation de Nernst pour le complexe

$$\frac{c_{ML^+}^o}{c_{ML^+}^w} = e^{F(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{ML^+}^{\ominus})/RT} = \theta_{ML} S(t) \quad (10.156)$$

Le potentiel standard de transfert du complexe se calcule à partir de celui de transfert de l'ion simple et des différentes constantes d'équilibre. Ainsi, on a

$$\theta_{ML} = \theta_M \left(\frac{K_a^o c_L^o}{K_a^w c_L^w} \right)_{x=0} = \theta_M \frac{K_a^o K_D}{K_a^w} \quad (10.157)$$

Avec les concentrations totales définies ci-dessus, l'équation d'égalité des flux s'écrit

$$-D^w \frac{\partial c_{\text{Mtot}}^w}{\partial x} = D^o \frac{\partial c_{\text{Mtot}}^o}{\partial x} = f(t) \quad (10.158)$$

et

$$-D^w \frac{\partial c_{\text{Ltot}}^w}{\partial x} = D^o \frac{\partial c_{\text{Ltot}}^o}{\partial x} = g(t) \quad (10.159)$$

où $f(t)$ représente le flux total de charges et $g(t)$ le flux total de ligand.

Comme précédemment, nous pouvons résoudre les transformées de Laplace des équations (10.153) et (10.154) pour obtenir

$$c_{\text{Mtot}}^w(0,t) = c_{\text{Mtot}}^w - \frac{1}{\sqrt{\pi D^w}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (10.160)$$

$$c_{\text{Mtot}}^o(0,t) = c_{\text{Mtot}}^o - \frac{1}{\sqrt{\pi D^o}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (10.161)$$

et

$$c_{\text{Ltot}}^w(0,t) = c_{\text{Ltot}}^w - \frac{1}{\sqrt{\pi D^w}} \int_0^t \frac{g(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (10.162)$$

$$c_{\text{Ltot}}^o(0,t) = c_{\text{Ltot}}^o - \frac{1}{\sqrt{\pi D^o}} \int_0^t \frac{g(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (10.163)$$

Il en résulte un système de deux équations

$$c_{\text{Mtot}}^w(0,t) + \xi c_{\text{Mtot}}^o(0,t) = c_{\text{Mtot}}^w + \xi c_{\text{Mtot}}^o = c_{\text{MT}} \quad (10.164)$$

$$c_{\text{Ltot}}^w(0,t) + \xi c_{\text{Ltot}}^o(0,t) = c_{\text{Ltot}}^w + \xi c_{\text{Ltot}}^o = c_{\text{LT}} \quad (10.165)$$

soit par substitution

$$c_{\text{M}}^w(0,t) \left[(1 + \xi \theta_{\text{M}} S(t)) + c_{\text{L}}^w(0,t) K_{\text{a}}^w (1 + \xi \theta_{\text{ML}} S(t)) \right] = c_{\text{MT}} \quad (10.166)$$

$$c_{\text{L}}^w(0,t) \left[(1 + \xi K_{\text{D}}) + c_{\text{M}}^w(0,t) K_{\text{a}}^w (1 + \xi \theta_{\text{ML}} S(t)) \right] = c_{\text{LT}} \quad (10.167)$$

On a donc une équation quadratique qui nous permet de calculer $c_{\text{M}}^w(0,t)$ et $c_{\text{L}}^w(0,t)$.

On en déduit ensuite la concentration totale interfaciale

$$c_{\text{Mtot}}^w(0,t) = c_{\text{M}}^w(0,t) \left[1 + K_{\text{a}}^w c_{\text{L}}^w(0,t) \right] \quad (10.168)$$

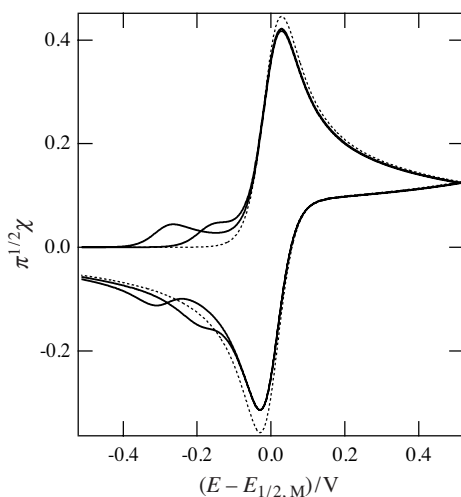


Fig. 10.17 Voltamétrie cyclique pour un transfert d'ion assisté par un ligand. Sans ligand, ligne pointillée, de gauche à droite $K_{ao} = 10^5$ et $K_{ao} = 10^3$ ($K_D = 1000$, $K_{aw} = 0,001$).

En remplaçant dans l'équation (10.160), il est possible de calculer le flux total de charge par intégration numérique. L'exemple de la figure 10.17 montre clairement le transfert assisté de l'ion avant le transfert de l'ion lui-même. Plus la constante de complexation dans la phase organique est élevée, plus le transfert est facilité et se produit à des potentiels plus négatifs.

10.6 RÉACTIONS SURFACIQUES

10.6.1 Réactions réversibles en couche mince

Nous avons vu aux chapitres 8 et 9, l'influence d'une couche de diffusion finie sur l'impédance. Dans le cas de la voltamétrie cyclique, la présence d'une couche de diffusion d'épaisseur limitée a aussi des conséquences importantes.

Pour une réaction rédox réversible, les concentrations interfaciales, qui peuvent être considérées ici comme des concentrations homogènes, obéissent à l'équation de Nernst (10.8). Ainsi, si le potentiel initial est bien inférieur au potentiel rédox formel, toutes les espèces dans la fine couche sont réduites, et on peut ainsi écrire

$$\frac{c_R(x,0)}{c_O(x,0)} = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E_i - E^{\ominus'})\right] \quad (10.169)$$

Dans le cas de volumes de solution restreints, on peut considérer l'équation de conservation de la masse

$$c_{\text{tot}} = c_R(t) + c_O(t) \quad (10.170)$$

pour obtenir

$$c_R(t) = c_{\text{tot}} \frac{\exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]}{1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]} \quad (10.171)$$

Le courant peut être défini à partir de la quantité de charge passée, soit pour un balayage anodique de vitesse de balayage v

$$I = -nFV\left(\frac{dc_R(t)}{dt}\right) = -nFVv\left(\frac{dc_R(t)}{dE}\right) \quad (10.172)$$

En dérivant l'équation (10.171), on obtient

$$I = \frac{n^2 F^2 v V c_{\text{tot}}}{RT} \frac{\exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]}{\left[1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]\right]^2} \quad (10.173)$$

Une des caractéristiques de la voltamétrie cyclique en couche mince est que le courant de pic est directement proportionnel à la vitesse de balayage. En effet, le courant de pic est obtenu pour $E = E^{\ominus'}$:

$$I_p = \frac{n^2 F^2 v V c_{\text{tot}}}{4RT} \quad (10.174)$$

Une autre caractéristique majeure est la symétrie du pic de courant comme l'illustre la figure 10.18. Le courant sur le balayage retour est l'opposé de celui du cycle aller. Les pics aller et retour sont donc tous deux centrés sur le potentiel formel.

On peut aussi noter que la charge obtenue par l'intégration du courant en fonction du potentiel est indépendante de la vitesse de balayage

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^t I dt = \int_{E_i}^E I v^{-1} dE = \frac{n^2 F^2 v V c_{\text{tot}}}{RT} \int_{E_i}^E \frac{\exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]}{\left[1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]\right]^2} dE \\ &= nF V c_{\text{tot}} \left[\frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]} \right]_{E_i}^E \end{aligned} \quad (10.175)$$

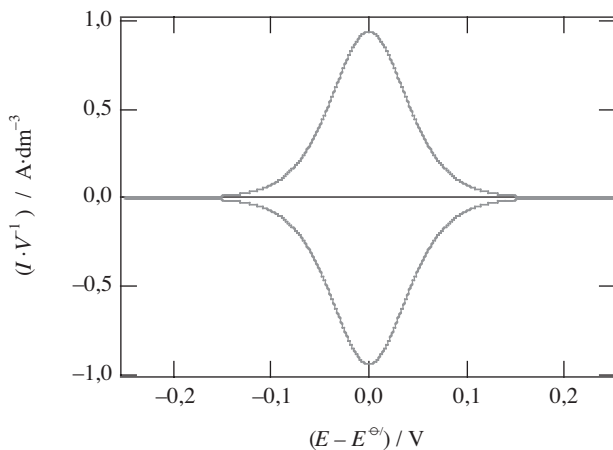


Fig. 10.18 Voltamétrie à balayage linéaire pour une oxydation en couche mince. $c_R = 1 \text{ mM}$, $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Si le potentiel initial est bien inférieur au potentiel rédox formel, cette équation se réduit à

$$Q(E) = \frac{nF V c_{\text{tot}}}{1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]} \quad (10.176)$$

10.6.2 Réactions irréversibles en couche mince

Dans le cas d'une réaction de transfert d'électron lente (réaction irréversible), le courant est donné par l'équation de Butler-Volmer (7.16) pour laquelle la réaction inverse peut être négligée soit dans le cas d'une oxydation anodique

$$I_a = nF A k^{\ominus} \left[c_R(0,t) e^{\alpha nF(E - E^{\ominus'})/RT} \right] \quad (10.177)$$

En combinant avec l'équation (10.172) et en faisant l'hypothèse que les concentrations sont homogènes dans la couche mince, on obtient l'équation différentielle suivante

$$V \left(\frac{dc_R(t)}{dt} \right) = -A k^{\ominus} \left[c_R(t) e^{\alpha nF(E - E^{\ominus'})/RT} \right] \quad (10.178)$$

Dans le cas d'un balayage linéaire anodique, on a donc

$$\frac{dc_R(t)}{c_R(t)} = -\frac{A k^{\ominus}}{V} \left[e^{\alpha nF(E_i + vt - E^{\ominus'})/RT} \right] dt \quad (10.179)$$

soit en considérant le potentiel plutôt que le temps

$$\frac{dc_R(E)}{c_R(E)} = -\frac{A k^\ominus}{vV} \left[e^{\alpha n F (E - E^{\ominus'}) / RT} \right] dE \quad (10.180)$$

Il est intéressant d'introduire dans cette équation des paramètres adimensionnels, par exemple en posant

$$\eta = nF(E - E^{\ominus'}) / RT \quad (10.181)$$

et en définissant une constante de couche mince K_{cm}

$$K_{cm} = \frac{RTA k^\ominus}{nFvV} = \frac{RTk^\ominus}{nFv\delta} \quad (10.182)$$

où δ représente l'épaisseur de la couche mince ($\delta = V/A$) et v la vitesse de balayage. L'équation (10.180) s'écrit ainsi

$$\frac{dc_R(\eta)}{c_R(\eta)} = -K_{cm} e^{\alpha\eta} d\eta \quad (10.183)$$

qui s'intègre pour donner

$$[\ln c_R(\eta)]_{\eta=\eta_i}^{\eta} = -\frac{K_{cm}}{\alpha} \left[e^{\alpha\eta} \right]_{\eta=\eta_i}^{\eta} \quad (10.184)$$

Si le potentiel initial est suffisamment inférieur au potentiel rédox formel, la concentration initiale en espèces réduites est égale à la concentration totale

$$c_R(E) = c_{tot} \exp \left[-K_{cm} \alpha^{-1} e^{\alpha n F (E - E^{\ominus'}) / RT} \right] \quad (10.185)$$

La figure 10.19 illustre la concentration en espèces réduites dans la couche mince en fonction du potentiel. On peut remarquer la similarité entre la concentration

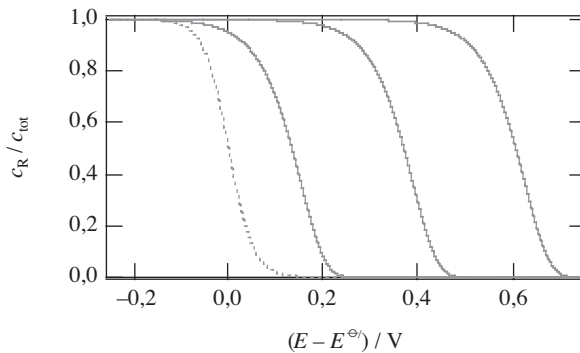


Fig. 10.19 Variation de la concentration de R pendant une voltamétrie à balayage linéaire anodique en couche mince ($\delta = V/A = 10^{-5}$ m, $\alpha = 0,5$, $v = 1$ mV.s⁻¹, vague réversible en pointillé puis $k^\ominus = 10^{-8}$ m.s⁻¹, $k^\ominus = 10^{-10}$ m.s⁻¹, $k^\ominus = 10^{-12}$ m.s⁻¹).

en espèces oxydées ($c_O = 1 - c_R$) et le courant anodique pour une réaction irréversible tel qu'illustré sur la figure 7.31.

Le courant anodique étant défini par

$$I_a = -nFV \left(\frac{dc_R(t)}{dt} \right) = -nFVv \left(\frac{dc_R(E)}{dE} \right) \quad (10.186)$$

on obtient par dérivation de l'équation (10.185)

$$I_a = nFA k^\ominus c_{\text{tot}} \exp \left[\alpha nF(E - E^{\ominus'}) / RT - K_{\text{cm}} \alpha^{-1} e^{\alpha nF(E - E^{\ominus'}) / RT} \right] \quad (10.187)$$

La figure 10.20 illustre comment le pic symétrique de la figure 10.16 se déforme quand la cinétique ralentit le transfert d'électrons.

Le potentiel de pic est obtenu en dérivant l'équation (10.187) et la valeur obtenue est

$$E_{\text{pa}} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha}{K_{\text{cm}}} \right) = \left[E^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha nF \delta}{RT k^\ominus} \right) \right] + \frac{RT}{\alpha nF} \ln v \quad (10.188)$$

Généralement, on trace le potentiel de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage, la pente donnant le coefficient de transfert de charge. Si on connaît la valeur du potentiel rédox formel, on peut en déduire la valeur de la constante standard de vitesse.

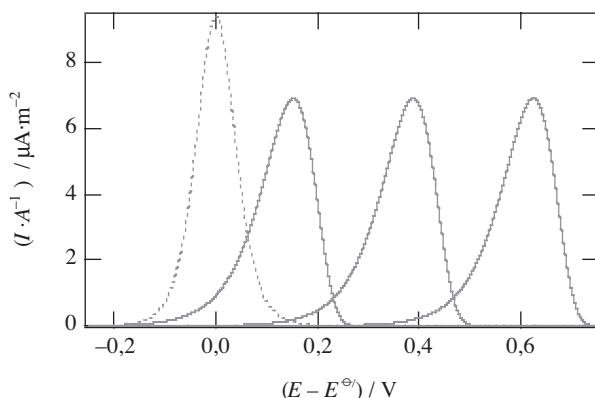


Fig. 10.20 Voltamétrie à balayage linéaire anodique en couche mince ($\delta = V/A = 10^{-5}$ m, $c_{\text{tot}} = 1$ mM, $\alpha = 0,5$, $v = 1$ mV·s⁻¹, vague réversible en pointillé puis $k^\ominus = 10^{-8}$ m·s⁻¹, $k^\ominus = 10^{-10}$ m·s⁻¹, $k^\ominus = 10^{-12}$ m·s⁻¹).

Inversement, dans le cas d'une réduction, on a

$$I_c = -nF A k^\ominus \left[c_O(0,t) e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus'})/RT} \right] \quad (10.189)$$

Le courant pour le balayage cathodique est maintenant défini par

$$I_c = nFV \left(\frac{dc_O(t)}{dt} \right) = -nFVv \left(\frac{dc_O(E)}{dE} \right) \quad (10.190)$$

Pour un balayage linéaire en réduction, on a donc en utilisant les notations (10.181) et (10.182)

$$\frac{dc_O(\eta)}{c_O(\eta)} = K_{cm} e^{-(1-\alpha)\eta} d\eta \quad (10.191)$$

qui s'intègre pour donner

$$\left[\ln c_O(\eta) \right]_{\eta=\eta_i}^{\eta} = -\frac{K_{cm}}{(1-\alpha)} \left[e^{-(1-\alpha)\eta} \right]_{\eta=\eta_i}^{\eta} \quad (10.192)$$

Si le potentiel initial est suffisamment supérieur au potentiel rédox standard, la concentration initiale en espèces oxydées est égale à la concentration totale, et donc

$$c_O(E) = c_{tot} \exp \left[-K_{cm}(1-\alpha)^{-1} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus'})/RT} \right] \quad (10.193)$$

En appliquant l'équation (10.190), le courant est obtenu en dérivant l'équation (10.193)

$$I_c = -nFA k^\ominus c_{tot} \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus'})}{RT} - \frac{K_{cm} e^{-(1-\alpha)nF(E-E^{\ominus'})/RT}}{(1-\alpha)} \right] \quad (10.194)$$

Le potentiel de pic est alors donné par

$$E_{pc} = E^{\ominus'} - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{1-\alpha}{K_{cm}} \right) \quad (10.195)$$

La figure 10.21 illustre la variation des pics de potentiel anodiques et cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Il est à noter que les droites se coupent uniquement au potentiel rédox si le coefficient de transfert de charge est égal à 0,5. Les équations (10.188) et (10.195) s'appellent les *équations de Laviron*.

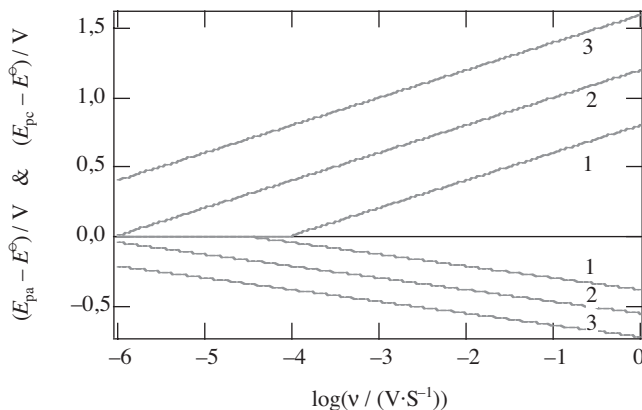


Fig. 10.21 Potentiel de pic anodique et cathodique pour une oxydation en couche mince ($\delta=V/A=10^{-5}$ m, $\alpha=0,3$, (1) $k^0 = 10^{-8}$ m·s $^{-1}$, (2) $k^0 = 10^{-10}$ m·s $^{-1}$, (3) $k^0 = 10^{-12}$ m·s $^{-1}$).

10.6.3 Réactions quasi-réversibles en couche mince

Dans le cas des réactions quasi-réversibles, les concentrations n'obéissent pas à la loi de Nernst et la condition aux limites (10.169) n'est plus valable. Les concentrations interfaciales sont alors contrôlées par l'équation de Butler-Volmer (7.16)

$$I = nF A k^0 \left[c_R(0,t) e^{\alpha n F (E - E^0)/RT} - c_O(0,t) e^{-(1-\alpha) n F (E - E^0)/RT} \right] \quad (10.196)$$

Par contre, on peut toujours considérer une équation de conservation de la masse telle que les concentrations soient considérées comme homogènes à travers le volume

$$c_{\text{tot}} = c_R(t) + c_O(t) \quad (10.197)$$

L'équation (10.196) devient alors en prenant la concentration en espèces oxydées pour le balayage anodique

$$I_a = nF A k^0 e^{\alpha n F (E - E^0)/RT} \left[c_{\text{tot}} - c_O(t) \left(1 + e^{-n F (E - E^0)/RT} \right) \right] \quad (10.198)$$

et en prenant la concentration en espèces réduites pour le balayage cathodique

$$I_c = nF A k^0 e^{\alpha n F (E - E^0)/RT} \left[c_R(t) \left(1 + e^{-n F (E - E^0)/RT} \right) - c_{\text{tot}} e^{-n F (E - E^0)/RT} \right] \quad (10.199)$$

Le courant peut être défini à partir de la quantité de charge passée soit

$$I_a = nFV \left(\frac{dc_O(t)}{dt} \right) = nFvV \left(\frac{dc_O(E)}{dE} \right) \quad (10.200)$$

et

$$I_c = -nFV \left(\frac{dc_R(t)}{dt} \right) = nFvV \left(\frac{dc_R(E)}{dE} \right) \quad (10.201)$$

En combinant les équations ci-dessus et en utilisant les paramètres définies par les équations (10.181) et (10.182), on obtient ainsi les équations différentielles suivantes

$$\frac{dc_O(\eta)}{d\eta} = K_{cm} e^{\alpha\eta} \left[c_{tot} - c_O(\eta) (1 + e^{-\eta}) \right] \quad (10.202)$$

et

$$\frac{dc_R(\eta)}{d\eta} = K_{cm} e^{\alpha\eta} \left[c_R(\eta) (1 + e^{-\eta}) - c_{tot} e^{-\eta} \right] \quad (10.203)$$

Dans la mesure où le balayage anodique démarre à un potentiel pour lequel la concentration en espèces oxydées peut être considérée comme nulle, la solution de l'équation (10.202) est

$$c_O(\eta) = K_{cm} c_{tot} \exp^{-f(\eta)} \int_{\eta_i}^{\eta} e^{\alpha\eta + f(\eta)} d\eta \quad (10.204)$$

avec

$$f(\eta) = K_{cm} e^{\alpha\eta} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{e^{-\eta}}{\alpha - 1} \right) \quad (10.205)$$

La concentration en espèces oxydées pour un potentiel donné ne dépend que de la constante K_{cm} . La figure 10.22 illustre les profils de concentration dont l'allure

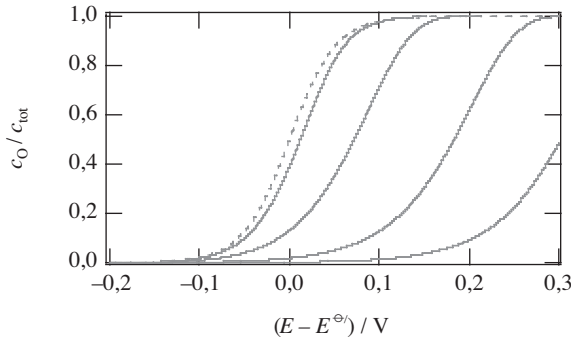


Fig. 10.22 Variation de la concentration de O pendant une voltamétrie à balayage linéaire anodique en couche mince (vague réversible en pointillé puis $K_{cm} = 1$, $K_{cm} = 0,1$, $K_{cm} = 0,01$ et partiellement $K_{cm} = 0,001$).

rappelle les courants stationnaires obtenus pour des systèmes quasi-réversibles (voir figure 7.27). On voit que pour de faibles valeurs de K_{cm} , c'est-à-dire pour des constantes de vitesse k^\ominus faibles ou pour des vitesses de balayage v élevées, le système se comporte comme un système irréversible illustré par la figure 10.17.

Le courant anodique est alors obtenu en dérivant l'équation (10.204).

$$I_a = nFAk^\ominus c_{tot} e^{\alpha\eta} \left[1 - K_{cm} (1 + e^{-\eta}) \exp^{-f(\eta)} \int_0^E e^{\alpha\eta + f(\eta)} d\eta \right] \quad (10.206)$$

Ceci nous donne une solution analytique peu utilisable, mais tout de même traçable comme présentée sur la figure 10.23.

Pour le balayage cathodique, on opère de la même manière. D'un point de vue expérimental, il est coutumier de tracer les potentiels de pic en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Lorsque la vitesse de balayage est rapide le

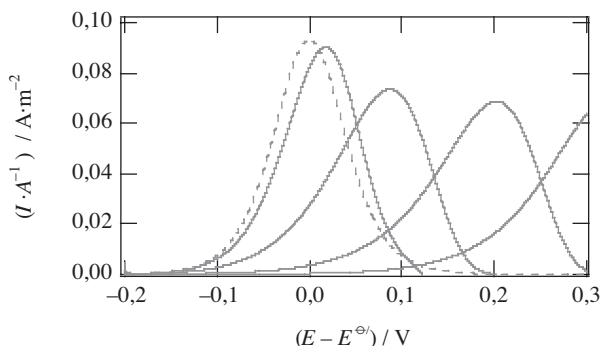


Fig. 10.23 Voltamétrie à balayage linéaire anodique en couche mince ($\delta = V/A = 10^{-6}$ m, $c_{tot} = 1$ mM, $\alpha = 0,5$, $v = 0,1$ V·s⁻¹, vague réversible en pointillés puis $K_{cm} = 1$, $K_{cm} = 0,1$, $K_{cm} = 0,01$ et partiellement $K_{cm} = 0,001$).

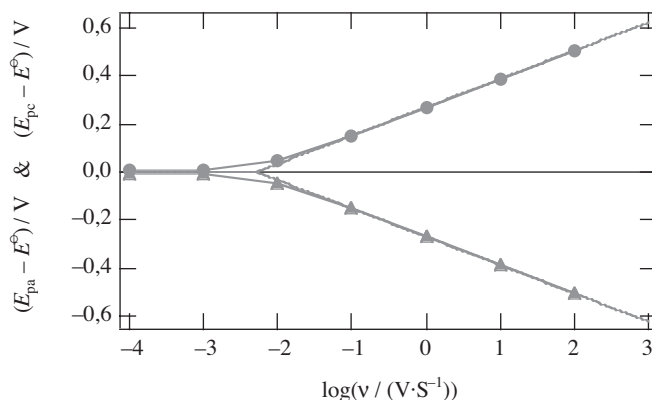


Fig. 10.24 Potentiel de pic anodique et cathodique pour une oxydation en couche mince ($\delta = V/A = 10^{-5}$ m, $\alpha = 0,5$, (1) $k^\ominus = 10^{-6}$ m·s⁻¹).

système se comporte comme un système irréversible et les équations (10.188) et (10.195) sont applicables. Inversement, lorsque la vitesse de balayage est faible, le système se comporte comme un système réversible et les potentiels de pic tendent vers le potentiel rédox formel. La figure 10.24 appelée parfois «*trumpet plot*» illustre l'utilisation des potentiels de pic pour la détermination des paramètres cinétiques d'une réaction rédox en couche mince.

10.6.3 Voltamétrie cyclique pour des espèces adsorbées – Réactions réversibles

Considérons une oxydation où les espèces R et O peuvent être adsorbées à la surface de l'électrode comme illustrée sur la figure 10.25.

Plaçons nous à un potentiel assez négatif pour que les conditions aux limites soient toujours

$$c_R(x,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(x,0) = c_O \approx 0 \quad (10.207)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x,t) = c_O \approx 0 \quad (10.208)$$

La quantité totale adsorbée à la surface de l'électrode est ainsi la somme de la quantité initialement adsorbée et de celles liées au flux d'adsorption/désorption

$$\begin{aligned} A\Gamma_O(t) + A\Gamma_R(t) = & A\Gamma_R(0) + D_R \int_0^t A \left(\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} \right)_{x=0} \\ & + D_O \int_0^t A \left(\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (10.209)$$

où Γ_O et Γ_R sont respectivement les concentrations surfaciques des espèces adsorbées O et de R ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$).

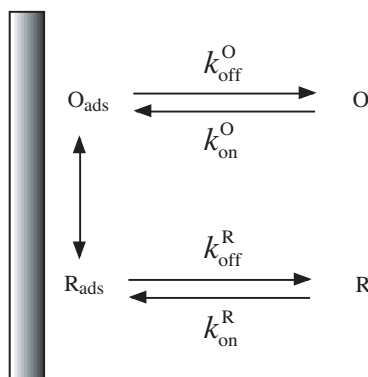


Fig. 10.25 Schéma d'une réaction rédox entre espèces adsorbées.

Faisons l'hypothèse que les concentrations surfaciques obéissent à un isotherme de Langmuir. Ainsi, pour l'espèce réduite on a



On peut aussi considérer l'équilibre pour l'espèce oxydée, et ainsi les constantes d'équilibre d'adsorption pour l'espèce oxydée et réduite s'écrivent respectivement

$$K_O = \frac{k_{\text{on}}^O}{k_{\text{off}}^O} = \frac{\Gamma_O(t)}{(\Gamma_{O,\text{max}} - \Gamma_R(t) - \Gamma_O(t)) c_O(0,t)} \quad (10.210)$$

et

$$K_R = \frac{k_{\text{on}}^R}{k_{\text{off}}^R} = \frac{\Gamma_R(t)}{(\Gamma_{R,\text{max}} - \Gamma_R(t) - \Gamma_O(t)) c_R(0,t)} \quad (10.211)$$

où Γ_{max} représente la concentration surfacique maximum de monocouche, K la constante d'équilibre entre la surface et la solution et $c(0,t)$ représente la concentration en solution à l'interface (à l'extérieur de la couche diffuse). Ainsi, les concentrations surfaciques s'écrivent

$$\begin{aligned} \Gamma_O(t) &= \frac{K_O c_O(0,t) \Gamma_{O,\text{max}} + K_R c_R(0,t) (\Gamma_{O,\text{max}} - \Gamma_{R,\text{max}})}{1 + K_O c_O(0,t) + K_R c_R(0,t)} \\ &\approx \frac{K_O c_O(0,t) \Gamma_{O,\text{max}}}{1 + K_O c_O(0,t) + K_R c_R(0,t)} \end{aligned} \quad (10.212)$$

et

$$\begin{aligned} \Gamma_R(t) &= \frac{K_R c_R(0,t) \Gamma_{R,\text{max}} + K_O c_O(0,t) (\Gamma_{R,\text{max}} - \Gamma_{O,\text{max}})}{1 + K_O c_O(0,t) + K_R c_R(0,t)} \\ &\approx \frac{K_R c_R(0,t) \Gamma_{R,\text{max}}}{1 + K_O c_O(0,t) + K_R c_R(0,t)} \end{aligned} \quad (10.213)$$

en faisant l'hypothèse que les concentrations surfaciques maximales de O et R soient quasi identiques. On en déduit que

$$\frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_O(t)} = \frac{\Gamma_{R,\text{max}}}{\Gamma_{O,\text{max}}} \frac{K_R c_R(0,t)}{K_O c_O(0,t)} \quad (10.214)$$

Les concentrations en solution à la surface obéissent quant à elles toujours à l'équation de Nernst

$$\frac{c_R(0,t)}{c_O(0,t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t) \quad (10.215)$$

avec toujours

$$\theta = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E_i - E^{\ominus'})\right] = \frac{c_R(x,0)}{c_O(x,0)} = \frac{c_R}{c_O} \quad (10.216)$$

L'équation (10.214) devient alors

$$\frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_O(t)} = \frac{\Gamma_{R,\max}}{\Gamma_{O,\max}} \frac{K_R}{K_O} \theta S(t) = \Xi \theta S(t) \quad (10.217)$$

Si les espèces sont fortement adsorbées (K_R et K_O grands), c'est-à-dire si l'on considère l'oxydation d'une monocouche d'espèce réduite adsorbée, on a alors

$$\Gamma_R(t) + \Gamma_O(t) = \Gamma_R(0) = \Gamma_{\text{tot}} \quad (10.218)$$

Ainsi par substitution, on obtient la dépendance temporelle de la concentration surfacique de R.

$$\Gamma_R(t) = \Gamma_{\text{tot}} \frac{\Xi \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]}{1 + \Xi \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^{\ominus'})\right]} \quad (10.219)$$

On peut définir ici un *potentiel rédox formel pour les espèces adsorbées* par

$$E_{\text{ad}}^{\ominus'} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \Xi \quad (10.220)$$

telles qu'à ce potentiel, les concentrations de O et de R soient égales. En effet, on a

$$\frac{\Gamma_R(t)}{\Gamma_O(t)} = \Xi \theta S(t) = \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E_{\text{ad}}^{\ominus'})\right] \quad (10.221)$$

Ainsi, l'équation (10.219) devient

$$\Gamma_R(t) = \Gamma_{\text{tot}} \frac{\exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E_{\text{ad}}^{\ominus'})\right]}{1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E_{\text{ad}}^{\ominus'})\right]} \quad (10.222)$$

Le courant anodique est alors obtenu comme la variation de la concentration surfacique en espèces réduites

$$I_a = -nFA \left(\frac{d\Gamma_R(t)}{dt} \right) \quad (10.223)$$

ce qui donne

$$I = \frac{n^2 F^2 \nu A \Gamma_{\text{tot}}}{RT} \frac{\exp\left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{ad}}^{\ominus'})\right]}{\left[1 + \exp\left[-\frac{nF}{RT} (E - E_{\text{ad}}^{\ominus'})\right]\right]^2} \quad (10.224)$$

On retrouve ainsi une expression similaire à celle obtenue pour la voltamétrie en couche mince, cependant la courbe n'est pas centrée sur le potentiel rédox formel classique $E^{\ominus'}$, mais sur le potentiel rédox formel pour les espèces adsorbées $E_{\text{ad}}^{\ominus'}$ défini par l'équation (10.220).

La figure 10.26 illustre le déplacement du potentiel de pic avec le rapport Ξ (60 mV par décade) dans le cas où l'espèce réduite est plus fortement adsorbée que l'espèce oxydée ($K_R > K_O$). L'adsorption stabilise ainsi R qui est par conséquent plus difficile à oxyder. Le pic retour symétrique du pic aller n'est pas représenté.

Inversement, si $\Xi < 1$, l'espèce oxydée est plus fortement adsorbée que l'espèce réduite. R est donc plus facile à oxyder et le potentiel de pic se déplace vers des potentiels inférieurs au potentiel rédox formel.

Le courant de pic est constant quelque soit Ξ et est donné par

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \nu A \Gamma_{\text{tot}}}{4RT} \quad (10.225)$$

Par analogie avec la voltamétrie en couche mince (éq. (10.174), on voit que dans les cas d'une oxydation totale en couche mince ou pour des espèces adsorbées, le courant maximal au nombre total d'espèces réduites n_{tot} et à la vitesse de balayage, c'est-à-dire

$$I_p = \frac{n^2 F^2 \nu n_{\text{tot}}}{4RT} \quad (10.226)$$

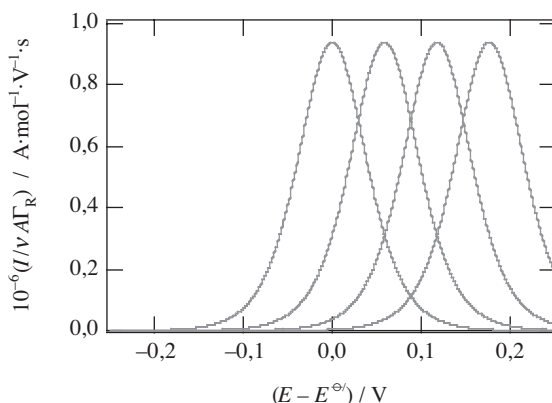


Fig. 10.26 Voltamétrie à balayage linéaire pour une oxydation d'une monocouche d'espèces réduites adsorbées. $\Xi = 1$ centré sur la potentiel rédox formel, $\Xi = 10, 100, 1000$.

10.6.4 Voltamétrie cyclique pour des espèces adsorbées – Réactions irréversibles

Pour une réaction irréversible, on doit considérer la dépendance en potentiel de la constante de vitesse de transfert d'électron. Par analogie avec la loi de Butler-Volmer, on peut écrire

$$I = nF A k^{\ominus} \left[\Gamma_R e^{\alpha n F (E - E_{ad}^{\ominus}) / RT} \right] \quad (10.227)$$

mais en remarquant que la constante de vitesse k^{\ominus} est exprimée en s^{-1} .

En tenant compte de la définition du courant donné par l'équation (10.223), on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d\Gamma_R(t)}{dt} = -k^{\ominus} \left[\Gamma_R(t) e^{\alpha n F (E - E_{ad}^{\ominus}) / RT} \right] \quad (10.228)$$

Dans le cas d'un balayage linéaire en potentiel pour une oxydation anodique, on a donc

$$\frac{d\Gamma_R(t)}{\Gamma_R(t)} = -k^{\ominus} \left[e^{\alpha n F (E_i + vt - E_{ad}^{\ominus}) / RT} \right] dt \quad (10.229)$$

soit en considérant le potentiel plutôt que le temps

$$\frac{d\Gamma_R(E)}{\Gamma_R(E)} = -\frac{k^{\ominus}}{v} \left[e^{\alpha n F (E - E_{ad}^{\ominus}) / RT} \right] dE \quad (10.230)$$

Comme dans le cas des couches minces, il est intéressant d'introduire des paramètres adimensionnels

$$\eta = nF(E - E_{ad}^{\ominus}) / RT \quad (10.231)$$

et

$$K_{ad} = \frac{RTk^{\ominus}}{nFv} \quad (10.232)$$

L'équation (10.231) s'écrit alors

$$\frac{d\Gamma_R(\eta)}{\Gamma_R(\eta)} = -K_{ad} e^{\alpha \eta} d\eta \quad (10.233)$$

On retrouve ainsi l'équation (10.183). On peut alors continuer par analogie et exprimer la concentration surfacique en fonction du potentiel (cf. éq. (10.185))

$$\Gamma_R(E) = \Gamma_{tot} \exp \left[-K_{ad} \alpha^{-1} e^{\alpha n F (E - E_{ad}^{\ominus}) / RT} \right] \quad (10.234)$$

De même, le courant s'écrit (cf. éq. (10.187))

$$I_a = nFA k^\ominus \Gamma_{\text{tot}} \exp \left[\alpha nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT - K_{\text{ad}} \alpha^{-1} e^{\alpha nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \right] \quad (10.235)$$

L'allure de la réponse en potentiel du courant est donc similaire à celle illustrée sur la figure 10.20. Le potentiel de pic est obtenu en dérivant l'équation (10.235) et la valeur obtenue est

$$E_p = E_{\text{ad}}^\ominus + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha}{K_{\text{ad}}} \right) = E_{\text{ad}}^\ominus + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha nF v}{RT k^\ominus} \right) \quad (10.236)$$

10.6.5 Voltamétrie cyclique pour des espèces adsorbées – Réactions quasi-réversibles

Pour les systèmes quasi-réversibles, le courant est donné par une équation de Butler-Volmer

$$I = nF A k^\ominus \left[\Gamma_R(t) e^{\alpha nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} - \Gamma_O(t) e^{-(1-\alpha)nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \right] \quad (10.237)$$

L'équation de conservation de la masse pour les espèces adsorbées est donnée par

$$\Gamma_R(t) + \Gamma_O(t) = \Gamma_{\text{tot}} \quad (10.238)$$

L'équation (10.237) devient alors en prenant la concentration surfacique en espèces oxydées pour le balayage anodique

$$I_a = nF A k^\ominus e^{\alpha nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \left[\Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_O(t) \left(1 + e^{-nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \right) \right] \quad (10.239)$$

et en prenant la concentration surfacique en espèces réduites pour le balayage cathodique

$$I_c = nF A k^\ominus e^{\alpha nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \cdot \left[\Gamma_R(t) \left(1 + e^{-nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \right) - \Gamma_{\text{tot}} e^{-nF(E - E_{\text{ad}}^\ominus) / RT} \right] \quad (10.240)$$

Le courant peut être défini à partir de la quantité de charge passée soit

$$I_a = nFA \left(\frac{d\Gamma_O(t)}{dt} \right) = nFvA \left(\frac{d\Gamma_O(E)}{dE} \right) \quad (10.241)$$

et

$$I_c = -nFA \left(\frac{d\Gamma_R(t)}{dt} \right) = nFvA \left(\frac{d\Gamma_R(E)}{dE} \right) \quad (10.242)$$

En combinant les équations ci-dessus et en utilisant les paramètres définies par les équations (10.231) et (10.232), on obtient ainsi les équations différentielles suivantes

$$\frac{d\Gamma_O(\eta)}{d\eta} = K_{ad} e^{\alpha\eta} \left[\Gamma_{tot} - \Gamma_O(\eta) (1 + e^{-\eta}) \right] \quad (10.243)$$

et

$$\frac{d\Gamma_R(\eta)}{d\eta} = K_{ad} e^{\alpha\eta} \left[\Gamma_R(\eta) (1 + e^{-\eta}) - \Gamma_{tot} e^{-\eta} \right] \quad (10.244)$$

Comme dans le cas des couches minces, la concentration surfacique est espèce oxydée est donnée par

$$\Gamma_O(\eta) = K_{ad} \Gamma_{tot} \exp^{-f(\eta)} \int_{\eta_i}^{\eta} e^{\alpha\eta+f(\eta)} d\eta \quad (10.245)$$

avec

$$f(\eta) = K_{ad} e^{\alpha\eta} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{e^{-\eta}}{\alpha - 1} \right) \quad (10.246)$$

La concentration surfacique en espèces oxydées pour un potentiel donné ne dépend que de la constante K_{ad} . Par analogie avec les couches minces, la concentration surfacique en fonction du potentiel d'électrode est similaire à celle de la figure 10.22.

Le courant anodique est alors obtenu en dérivant l'équation (10.245).

$$I_a = nFAk^{\ominus} \Gamma_{tot} e^{\alpha\eta} \left[1 - K_{ad} (1 + e^{-\eta}) \exp^{-f(\eta)} \int_0^E e^{\alpha\eta+f(\eta)} d\eta \right] \quad (10.247)$$

L'allure du courant est alors similaire à celle de la figure 10.23.

10.6.6 Voltamétrie cyclique pour des espèces adsorbées et en solution

Si les espèces adsorbées et en solution sont électro-actives, il est clair que le voltamogramme sera la somme de la réponse diffusionnelle et de la réponse surfacique. Ainsi, plusieurs cas de figures peuvent être envisagés.

Par exemple, dans le cas d'une oxydation où l'espèce réduite est plus fortement adsorbée ($\Xi > 1$), le voltamogramme présente un **post-pic d'adsorption** (similaire à celui de la figure 10.26) après le pic de diffusion. Ce post-pic est directement proportionnel à la vitesse de balayage alors que le pic de diffusion est proportionnel à la racine carrée de cette même vitesse.

Dans le cas d'une oxydation où l'espèce oxydée est plus fortement adsorbée ($\Xi < 1$), le voltamogramme présente un **pré-pic d'adsorption** avant le pic de diffusion. La hauteur du pic de diffusion risque d'être diminuée car les espèces réduites sont adsorbées et oxydées au lieu d'être directement réduites. La figure 10.27 schématise un pré-pic d'adsorption.

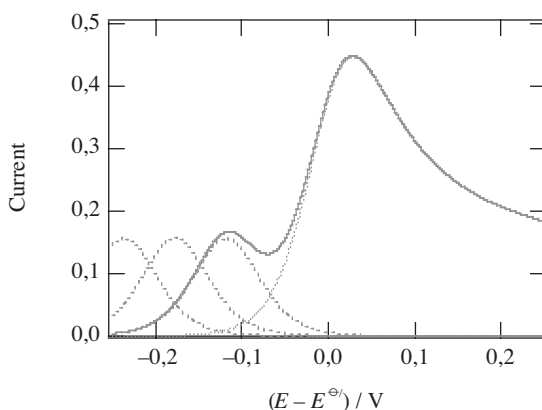


Fig. 10.27 Voltamétrie à balayage linéaire avec un pré-pic d'adsorption pour (de gauche à droite) des valeurs de $\Xi=10^4$, 10^{-3} et 10^{-2} . Les courbes en pointillés représentent les courants liés aux espèces adsorbées.

10.7 RÉACTIONS RÉVERSIBLES – DIFFUSION SEMI-SPHÉRIQUE

Nous avons déjà étudié au paragraphe 8.1.2 la chronoampérométrie pour une diffusion de symétrie sphérique. Nous allons ici voir la réponse en voltmétrie cyclique pour des électrodes sphériques ou hémisphériques de rayon r_e . Les équations différentielles de Fick en coordonnées sphériques s'écrivent

$$\frac{\partial c_O(r,t)}{\partial t} = D_O \left[\frac{\partial^2 c_O(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_O(r,t)}{\partial r} \right] \quad (10.248)$$

et

$$\frac{\partial c_R(r,t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 c_R(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r} \right] \quad (10.249)$$

avec comme conditions aux limites

$$c_R(r,0) = c_R \quad \text{et} \quad c_O(r,0) = c_O \approx 0 \quad (10.250)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c_R(r,t) = c_R \quad \text{et} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c_O(r,t) = c_O \approx 0 \quad (10.251)$$

ainsi que l'égalité des flux de diffusion à l'interface

$$D_O \left(\frac{\partial c_O(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_e} + D_R \left(\frac{\partial c_R(r,t)}{\partial r} \right)_{r=r_e} = 0 \quad (10.252)$$

Comme précédemment, pour utiliser l'équation de Nernst comme conditions aux limites, il est toujours préférable de définir les paramètres adimensionnels suivants:

$$\frac{c_R(r_e, t)}{c_O(r_e, t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t) \quad (10.253)$$

avec

$$\theta = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E_i - E^{\ominus'}) \right] = \frac{c_R(r_e, 0)}{c_O(r_e, 0)} = \frac{c_R}{c_O} \quad (10.254)$$

et toujours

$$\sigma = \frac{nF}{RT} v \quad (10.255)$$

Pour résoudre les équations de Fick en coordonnées sphériques, il existe plusieurs méthodes qui impliquent des changements de variable. La méthode la plus simple est celle utilisée au paragraphe 8.1.2, qui consiste à poser

$$u_O(r, t) = r [c_O(r, t) - c_O] \quad (10.256)$$

et

$$u_R(r, t) = r [c_R - c_R(r, t)] \quad (10.257)$$

Ainsi, les équations différentielles de Fick (10.248) et (10.249) deviennent

$$\frac{\partial u_O(r, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(r, t)}{\partial r^2} \quad (10.258)$$

et

$$\frac{\partial u_R(r, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(r, t)}{\partial r^2} \quad (10.259)$$

Les transformées de Laplace de ces fonctions sont

$$\bar{u}_O(r, s) = \alpha(s) e^{(r_e - r) \sqrt{\frac{s}{D_O}}} \quad (10.260)$$

et

$$\bar{u}_R(r, s) = \beta(s) e^{(r_e - r) \sqrt{\frac{s}{D_R}}} \quad (10.261)$$

Pour trouver les fonctions $\alpha(s)$ et $\beta(s)$, comme en diffusion linéaire on peut utiliser la définition du courant

$$\bar{I}(s) = nFA D_R \left[\frac{\partial \bar{c}_R(r,s)}{\partial r} \right]_{r=r_e} = -nFA D_O \left[\frac{\partial \bar{c}_R(r,s)}{\partial r} \right]_{r=r_e} \quad (10.262)$$

De par la définition de u , on a

$$\frac{\partial \bar{c}_O(r,s)}{\partial r} = \frac{\bar{u}_O(r,s)}{r^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \bar{u}_O(r,s)}{\partial r} \right) = \frac{\bar{u}_O(r,s)}{r^2} + \frac{1}{r} \alpha(s) \sqrt{\frac{s}{D_O}} e^{(r_e-r) \sqrt{\frac{s}{D_O}}} \quad (10.263)$$

et

$$\frac{\partial \bar{c}_R(r,s)}{\partial r} = \frac{\bar{u}_R(r,s)}{r^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{\partial \bar{u}_R(r,s)}{\partial r} \right) = \frac{\bar{u}_R(r,s)}{r^2} + \frac{1}{r} \beta(s) \sqrt{\frac{s}{D_R}} e^{(r_e-r) \sqrt{\frac{s}{D_R}}} \quad (10.264)$$

On en déduit que

$$\alpha(s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFAD_O} \frac{r_e}{r_e^{-1} + \sqrt{\frac{s}{D_O}}} \quad (10.265)$$

et

$$\beta(s) = \frac{\bar{I}(s)}{nFAD_R} \frac{r_e}{r_e^{-1} + \sqrt{\frac{s}{D_R}}} \quad (10.266)$$

Si on fait l'hypothèse que $D_R = D_O$, alors $\alpha(s) = \beta(s)$. Dans ce cas particulier, étant donné que $\alpha(s)$ et $\beta(s)$ sont les transformées de Laplace de u_O et u_R en $r = r_e$, les fonctions u_O et u_R sont égales à la surface de l'électrode. Ainsi, en développant et en introduisant l'équation de Nernst, on a

$$c_R - c_R(r_e, t) = c_O(r_e, t) - c_O = \theta [c_O - c_O(r_e, t) S(t)] \quad (10.267)$$

soit

$$c_O(r_e, t) = c_O \left[\frac{1 + \theta}{1 + \theta S(t)} \right] \quad (10.268)$$

Ainsi, les fonctions u à la surface de l'électrode s'écrivent

$$u_O(r_e, t) = r_e c_O \theta \left[\frac{1-S(t)}{1+\theta S(t)} \right] = u_R(r_e, t) = r_e c_R \left[\frac{1-S(t)}{1+\theta S(t)} \right] \quad (10.269)$$

Le courant est alors donné par

$$I = nFAD \left(\frac{\partial c_R}{\partial r} \right)_{r=r_e} = nFAD \left[\frac{u_R(r_e, t)}{r_e^2} - \frac{1}{r_e} \left(\frac{\partial u_R}{\partial r} \right)_{r=r_e} \right] \quad (10.270)$$

Le premier terme correspond à la contribution sphérique et le deuxième correspond au courant que l'on aurait avec une électrode plane soit en développant

$$I = \frac{nFADc_R}{r_e} \left[\frac{1-S(t)}{1+\theta S(t)} \right] - \frac{nFAD}{r_e} \left(\frac{\partial u_R}{\partial r} \right)_{r=r_e} = I_s + I_p \quad (10.271)$$

On remarque que la contribution sphérique converge vers la valeur du courant limite de diffusion donnée par l'équation (7.41), en effet en remplaçant A par l'aire d'une hémisphère, on a :

$$I_s = 2\pi nFDc_R r_e \left[\frac{1-S(t)}{1+\theta S(t)} \right] = I_d \left[\frac{1-S(t)}{1+\theta S(t)} \right] = I_d \phi \quad (10.272)$$

Montrons que le deuxième terme de l'équation (10.271) correspond vraiment au courant d'une voltamétrie cyclique sur électrode plane. En effet, la transformée de Laplace de la fonction u_R est

$$\bar{u}_O(r, s) = \bar{u}_O(r_e, s) e^{(r_e-r)\sqrt{\frac{s}{D_O}}} = r_e c_R \bar{\phi} e^{(r_e-r)\sqrt{\frac{s}{D_O}}} \quad (10.273)$$

et la transformée de Laplace de la contribution sphérique

$$\bar{I}_p = -\frac{nFAD}{r_e} \left[\left(\frac{\partial \bar{u}(r, s)}{\partial r} \right)_{r=r_e} \right] \quad (10.274)$$

Ainsi en dérivant l'équation (10.273), on obtient

$$\bar{I}_p = nFAD\bar{\phi} \sqrt{\frac{s}{D}} \quad (10.275)$$

On retrouve alors une expression indépendante de la taille de l'électrode et identique à l'équation (10.12).

Le courant I_p peut être calculé comme à la section 10.1 pour obtenir une fonction χ .

Les graphes de la figure 10.28 montre l'influence des différents termes sur la voltamétrie. Bien sûr, la contribution linéaire dépend de la vitesse de balayage, et on peut représenter ces voltamogrammes à l'aide d'un facteur de proportionnalité ρ et du courant adimensionnel χ .

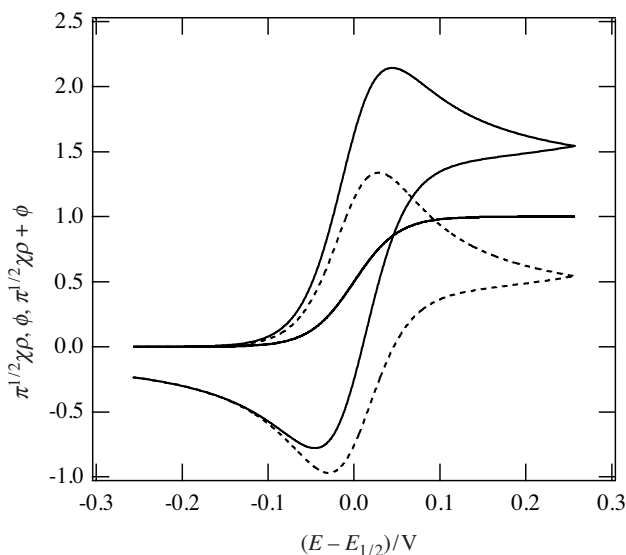


Fig. 10.28 Voltamétrie cyclique en coordonnées sphériques normalisées par le courant limite de diffusion. En trait pointillé, la contribution planaire, en trait plein la contribution sphérique et le courant total ($\rho = 3$).

10.8 VOLTABSORPTOMÉTRIE

Une technique optique qui peut être utilisée lors de voltamétrie cyclique consiste à mesurer l'absorbance ou la fluorescence liées à la présence d'ions absorbants ou fluorescents dans la couche de diffusion. Le principe de base de cette technique est illustré sur la figure 9.38, car le montage est le même que pour la réflectance en potentiel modulé.

Comme au paragraphe 9.4.2, l'absorbance est donnée en première approximation par la loi de Lambert-Beer, ce qui en intégrant sur tout le chemin optique donne

$$A = 2\varepsilon \int_0^\infty \frac{c(x,t)}{\cos\theta} dx \quad (10.276)$$

où ε est la coefficient d'absorption molaire, θ l'angle de réflexion. La quantité d'espèces absorbantes présentes dans la couche de diffusion est égale à la charge passée

$$\int_0^\infty \frac{c(x,t)}{\cos\theta} dx = \frac{1}{nFA} \int_0^t I(t) dt \quad (10.277)$$

Ainsi, l'absorbance est directement proportionnelle à la charge passée.

Le maximum de la courbe de la figure 10.29 sur le balayage retour correspond au point isosbestique de courant nul.

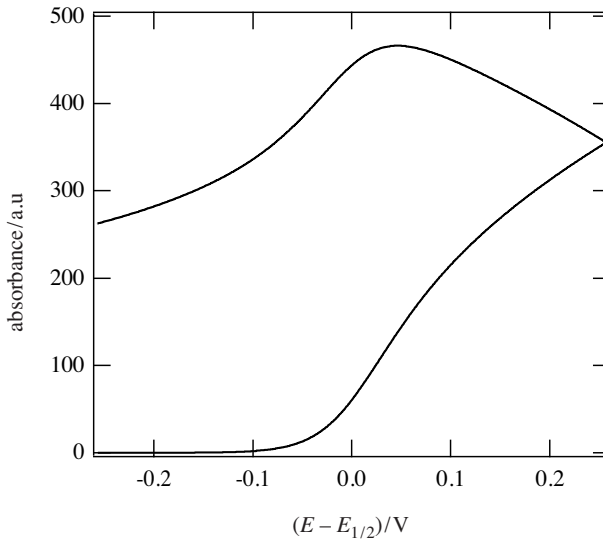


Fig. 10.29 Voltabsorptogramme pour les données de la figure 10.1.

10.9 SEMI-INTÉGRATION

D'un point de vue électrique, on a vu au chapitre 9 qu'un système électrochimique se comportait très souvent comme un système linéaire. Ainsi, pour différentes fonctions d'excitation, nous avons différentes réponses.

En fait, il est intéressant de noter que les réponses électrochimiques que nous avons étudiées sont toutes reliées par semi-intégration comme l'illustre la figure 10.30.

D'un point de vue pratique, il est toujours plus facile d'intégrer numériquement plutôt que de différencier, et ainsi il est préférable si la méthode expérimentale peut nous fournir directement soit la courbe en cloche de la voltamétrie AC décrite au paragraphe 9.4.1. soit une voltamétrie cyclique, toutes les autres courbes pouvant être obtenues par semi-intégration ou intégration.

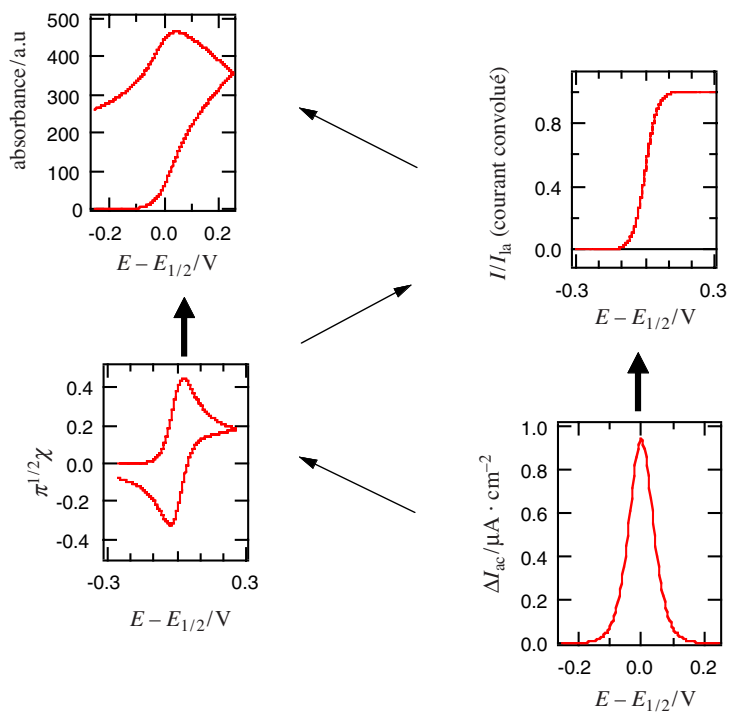


Fig. 10.30 Réponse d'un système électrochimique réversible. Les flèches obliques correspondent à des semi-intégrations, les flèches verticales correspondent à des intégrations classiques.

ANALYSE VECTORIELLE

A.1 SYSTÈMES DE COORDONNÉES

Dans un espace à trois dimensions, un vecteur défini par un point M peut être représenté dans un repère cartésien en fonction des coordonnées x , y et z ,

$$\mathbf{OM} = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}$$

En coordonnées cylindriques, on utilise le rayon r dans le plan (xy) et la hauteur h comme illustrés sur la figure A.1

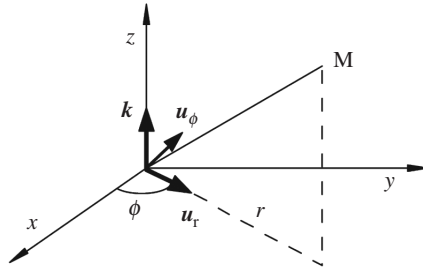


Fig. A.1 Représentation en coordonnées cylindriques.

$$\mathbf{OM} = r \hat{u}_r + z \hat{k}$$

et en coordonnées sphériques, on utilise la distance r et les angles ϕ et θ comme illustrés sur la figure A.2

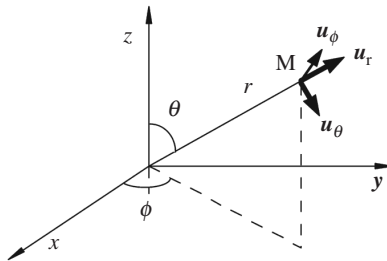


Fig. A.2 Représentation en coordonnées sphériques.

$$\mathbf{OM} = r \hat{\mathbf{u}}_r$$

L'angle ϕ est appelé l'*angle azimuthal* et l'angle θ l'*angle polaire*. Le vecteur $\hat{\mathbf{k}}$ oriente l'angle ϕ et le vecteur $\hat{\mathbf{u}}_\phi$ oriente l'angle θ . Le vecteur $\hat{\mathbf{u}}_\theta$ est défini par le produit vectoriel $\hat{\mathbf{u}}_\theta = \hat{\mathbf{u}}_\phi \times \hat{\mathbf{u}}_r$.

Un déplacement élémentaire \mathbf{dM} du point M s'écrit alors respectivement

$$\mathbf{dM} = dx \hat{\mathbf{i}} + dy \hat{\mathbf{j}} + dz \hat{\mathbf{k}}$$

$$\mathbf{dM} = dr \hat{\mathbf{u}}_r + r d\phi \hat{\mathbf{u}}_\phi + dz \hat{\mathbf{k}}$$

$$\mathbf{dM} = dr \hat{\mathbf{u}}_r + r d\theta \hat{\mathbf{u}}_\theta + r \sin \theta d\phi \hat{\mathbf{u}}_\phi$$

A.2 LA CIRCULATION DU VECTEUR CHAMP

Soit \mathbf{a} le vecteur champ au point M et \mathbf{dM} un déplacement quelconque de M comme illustré sur la figure A.3. Par définition, on appelle *circulation élémentaire du vecteur a* la forme différentielle

$$\delta C = \mathbf{a} \cdot \mathbf{dM}$$

Exprimée dans les repères cartésiens, cylindriques et sphériques, on a :

$$\delta C = a_x dx + a_y dy + a_z dz$$

$$\delta C = a_r dr + a_\phi r d\phi + a_z dz$$

$$\delta C = a_r dr + a_\theta r d\theta + a_\phi r \sin \theta d\phi$$

On appelle *circulation de a sur un chemin (C)* l'intégrale curviligne

$$C = \int_{(C)} \mathbf{a}(\mathbf{M}) \cdot \mathbf{dM}$$

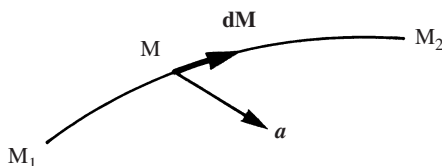


Fig. A.3 Circulation d'un vecteur sur un chemin.

On démontre que si l'on connaît les équations paramétriques en t de la courbe (C) , cette intégrale se réduit à

$$C = \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{a}(t) \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} dt$$

A.3 LE VECTEUR GRADIENT

Le **vecteur gradient** d'une fonction scalaire $V(\mathbf{M})$ est un vecteur tel que

$$dV = \mathbf{grad} V(\mathbf{M}) \cdot d\mathbf{M}$$

Etant donné que dV est une différentielle totale, on obtient les égalités

$$dV = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz$$

$$dV = \frac{\partial V}{\partial r} dr + \frac{\partial V}{\partial \phi} d\phi + \frac{\partial V}{\partial z} dz$$

$$dV = \frac{\partial V}{\partial r} dr + \frac{\partial V}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial V}{\partial \phi} d\phi$$

Par conséquent, on en déduit l'expression du vecteur gradient en coordonnées cartésiennes

$$\nabla V = \mathbf{grad} V = \frac{\partial V}{\partial x} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial V}{\partial y} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial V}{\partial z} \hat{\mathbf{k}}$$

De même, en coordonnées cylindriques, on a

$$\nabla V = \mathbf{grad} V = \frac{\partial V}{\partial r} \hat{\mathbf{u}}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \phi} \hat{\mathbf{u}}_\phi + \frac{\partial V}{\partial z} \hat{\mathbf{k}}$$

et finalement, en coordonnées sphériques

$$\nabla V = \mathbf{grad} V = \frac{\partial V}{\partial r} \hat{\mathbf{u}}_r + \frac{\partial V}{r \partial \theta} \hat{\mathbf{u}}_\theta + \frac{\partial V}{r \sin \theta \partial \phi} \hat{\mathbf{u}}_\phi$$

A.4 LE FLUX DU VECTEUR CHAMP

Considérons un élément de surface dS dans un champ de vecteurs. Le flux du vecteur champ à travers cet élément de surface est défini par

$$d\Phi = \mathbf{a}(\mathbf{M}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS$$

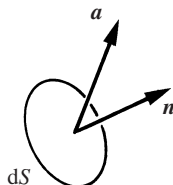


Fig. A.4 Flux d'un vecteur sur un élément de surface.

Le flux sortant d'une surface S est donné en intégrant sur toute la surface

$$\Phi = \iint_S \mathbf{a}(\mathbf{M}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dS$$

Le signe du flux dépend du choix du vecteur unitaire. Dans le cas d'une surface fermée, le flux sortant est positif.

A.5 THÉORÈME DE GREEN-OSTROGRADSKI

Le théorème de Green-Ostrogradski affirme que pour toute surface fermée S d'où sort un champ de vecteurs, il existe une fonction scalaire de M appelée *divergence du vecteur \mathbf{a}* telle que

$$\iint_S \mathbf{a}(\mathbf{P}) \cdot \hat{\mathbf{n}}(\mathbf{P}) dS = \iiint_V \text{div} \mathbf{a}(\mathbf{M}) d\tau$$

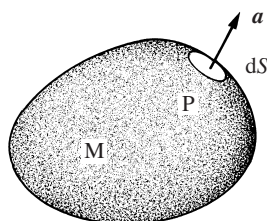


Fig. A.5 Flux d'un vecteur \mathbf{a} sur une surface fermée.

Dans un repère cartésien, l'élément de volume $d\tau$ est défini comme un cube $dx dy dz$. Le flux sortant des faces d'abscisse x et $x + dx$, et de surface $dy dz$ est

$$d\Phi_x = [a_x(x + dx) - a_x] dy dz = \frac{\partial a_x}{\partial x} d\tau$$

En utilisant le même raisonnement pour les autres faces, on a

$$d\Phi = \left(\frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} \right) d\tau$$

Selon le théorème de Green-Ostrogradski, on obtient par identification

$$\nabla \cdot \mathbf{a} = \operatorname{div} \mathbf{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

De la même manière, on peut montrer qu'en coordonnées cylindriques et sphériques

$$\nabla \cdot \mathbf{a} = \operatorname{div} \mathbf{a} = \frac{a_r}{r} + \frac{\partial a_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

et

$$\nabla \cdot \mathbf{a} = \operatorname{div} \mathbf{a} = \frac{2a_r}{r} + \frac{\partial a_r}{\partial r} + \frac{a_\theta}{r \tan \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\theta}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial a_\phi}{\partial \phi}$$

On appelle le **laplacien d'une fonction scalaire** $V(\mathbf{M})$ une fonction scalaire définie comme la divergence du gradient

$$\Delta V(\mathbf{M}) = \operatorname{div} \mathbf{grad} V(\mathbf{M}) = \nabla^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

De même, en coordonnées cylindriques et sphériques,

$$\Delta V(\mathbf{M}) = \operatorname{div} \mathbf{grad} V(\mathbf{M}) = \nabla^2 V = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

et

$$\Delta V(\mathbf{M}) = \operatorname{div} \mathbf{grad} V(\mathbf{M}) = \nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2}$$

A.6 ÉQUATION DE POISSON. PREMIÈRE ÉQUATION DE MAXWELL

La première loi de l'électromagnétisme décrit le flux d'un champ électrique :

le flux de \mathbf{E} à travers toute surface fermée = (charge totale intérieure)/ ϵ_0

S'il n'y a pas de charge à l'intérieur d'une surface fermée, la moyenne de la composante normale de \mathbf{E} est nulle, même s'il y a des charges au voisinage extérieur de la surface. Le contenu physique de cette loi s'apparente à la loi de Coulomb.

Considérons une charge ponctuelle q et une sphère de rayon R . Le flux sortant est par symétrie égal au champ E multiplié par l'aire de la sphère $4\pi R^2$. Ainsi, la première loi de Maxwell établit que

$$E 4\pi R^2 = \frac{q}{\epsilon_0}$$

Le théorème de Green-Ostrogradski appliqué au champ électrique s'appelle *théorème de Gauss*

$$\iiint_V \operatorname{div} \mathbf{E} \, d\tau = \frac{\sum q}{\epsilon_0} = \iiint_V \frac{\rho}{\epsilon_0} \, d\tau$$

On en déduit l'équation de Poisson:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Etant donné que le champ électrique est un gradient de potentiel,

$$\mathbf{E} = -\mathbf{grad} V$$

l'équation de Poisson dans un système isotrope s'écrit

$$\Delta V(\mathbf{M}) = \operatorname{div} \mathbf{grad} V(\mathbf{M}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

ANNEXE B

CONSTANTES PHYSIQUES

B.1 TRAVAIL D'EXTRACTION DES MÉTAUX

Métal	Φ/eV	Métal	Φ/eV
Ag	4,30	Nd	3,1
Al	4,19	Ni	4,73
Au	5,32	Os	4,83
Ba	2,35	Pb	4,18
Be	5,08	Pd	5,00
Bi	4,36	Po	4,6
Ca	2,71	Pr	2,7
Cd	4,12	Pt	5,40
Ce	2,80	Rb	2,20
Co	4,70	Re	4,95
Cr	4,40	Ru	4,80
Cs	1,90	Sb	4,56
Cu	4,70	Sc	3,5
Fe	4,65	Sm	2,95
Ga	4,25	Sn	4,35
Hf	3,65	Sr	2,76
Hg	4,50	Ta	4,22
K	2,30	Te	4,70
In	4,08	Th	3,71
La	3,40	Ti	4,10
Li	3,10	Tl	4,02
Mg	3,66	U	3,50
Mn	3,90	V	4,44
Mo	4,30	W	4,55
Na	2,70	Zn	4,30
Nb	4,20	Zr	4,00

(Valeurs numériques extraites de: *Standard Potential in Aqueous Solutions*, Edited by A.J. Bard, R. Parsons et J. Jordan, Marcel Dekker, 1985, New York, USA.)

Métal *	Φ/eV	Métal *	Φ/eV
Ag 100	4,64	K	2,29
Ag 110	4,52	La	3,5
Ag 111	4,74	Li	2,93
Al 100	4,20	Mg	3,66
Al 110	4,06	Mn	4,1
Al 111	4,26	Na	2,36
Au 100	5,47	Ni 100	5,22
Au 110	5,37	Ni 110	5,04
Au 111	5,31	Ni 111	5,35
Ba	2,52	Os	5,93
Be	4,98	Pb	4,25
Bi	4,34	Pd	5,22
Ca	2,87	Pt	5,64
Cd	4,08	Pt 110	5,84
Ce	2,9	Pt 111	5,93
Co	5,0	Rh	4,98
Cr	4,5	Ru	4,71
Cs	1,95	Se	5,9
Cu 100	5,10	Si <i>n</i>	4,85
Cu 110	4,48	Si <i>p</i> 111	4,60
Cu 111	4,94	Ta	4,25
Fe 100	4,67	Tb	3,0
Fe 111	4,81	Te	4,95
Ga	4,32	Ti	4,33
Hf	3,90	U	3,63
Hg	4,475	V	4,3
In	4,09	W	4,55
Ir 100	5,67	Y	3,1
Ir 110	5,42	Zn	3,63
Ir 111	5,76	Zr	4,05

*: Polycristallin sauf si face spécifiée

(Valeurs extraites de CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition, 2004-2005, CRC Press, Boca Raton, USA.)

B.2 ENTHALPIES ET ENTROPIES DE FORMATION DES IONS

Ion	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
H ⁺	1530,00	108,95
Li ⁺	679,59	133,02
Na ⁺	603,16	147,95
K ⁺	508,06	154,58
Rb ⁺	483,90	164,33
Cs ⁺	451,76	169,84
Be ²⁺	2980,83	178,24
Mg ²⁺	2336,10	148,65
Ca ²⁺	1913,50	154,89
Sr ²⁺	1778,14	164,64
Ba ²⁺	1647,98	170,25
Al ³⁺	5464,57	149,95
Ga ³⁺	5798,00	161,79
In ³⁺	5303,40	168,02
Tl ⁺	771,56	175,21
Tl ³⁺	5620,60	175,21
Sn ²⁺	2422,40	168,43
Pb ²⁺	2360,93	175,38
F ⁻	-249,01	145,58
Cl ⁻	-227,32	153,36
Br ⁻	-212,72	163,49
I ⁻	-188,34	169,26
S ²⁻	534,39	152,10

Valeurs calculées par Ron Fawcett (*J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11181-11185)

Ion	Etat fondamental	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sc ³⁺	¹ S ₀	4633,71	156,32
V ²⁺	⁴ F _{3/2}	2578,46	182,01
V ³⁺	³ F ₂	5406,00	177,68
Cr ²⁺	⁵ D ₀	2643,31	181,69
Cr ³⁺	⁴ F _{3/2}	5629,80	179,00
Mn ²⁺	⁶ S _{5/2}	2507,29	173,72
Mn ³⁺	⁵ D ₀	5757,80	179,57
Fe ²⁺	⁵ D ₄	2737,53	180,26
Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	5694,20	173,92
Co ²⁺	⁴ F _{9/2}	2831,80	179,45
Co ³⁺	⁵ D ₄	6064,10	179,32
Ni ²⁺	³ F ₄	2918,99	177,98
Cu ⁺	¹ S ₀	1083,79	160,64
Cu ²⁺	² D _{5/2}	3041,67	175,54
Ag ⁺	¹ S ₀	1015,53	167,24
Zn ²⁺	¹ S ₀	2770,38	160,99
Cd ²⁺	¹ S ₀	2611,14	167,75
Hg ²⁺	¹ S ₀	2878,07	174,97

Valeurs calculées par Ron Fawcett (*J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11181-11185)

Enthalpies calculées à partir l'enthalpie standard de formation l'atome dans un état standard à 25°C et à la pression de 1 bar, et considérant l'énergie d'ionisation ou l'électro-affinité. Ici l'état standard pour l'électron est un gaz parfait à 0K. Si l'état standard est un gaz parfait parfait à 25°C et à la pression de 1 bar, il faut rajouter $5RT/2$ par électron à l'enthalpie de formation, soit 6,214 kJ·mol⁻¹. Entropies calculées par l'équation de Sakur-Tetrode (voir eqn. (3A.27)).

B.3 ENTHALPIES ET ENTROPIES D'HYDRATATION DES IONS DANS L'ÉCHELLE DU PROTON

Cations

Ion	$\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{hyd}} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{hyd}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H ⁺	0	0	0
Li ⁺	571,9	-10,7	575,1
Na ⁺	686,7	20,0	680,8
K ⁺	769,6	56,9	752,6
Rb ⁺	794,9	66,1	775,2
Cs ⁺	820,0	72,2	798,4
Be ²⁺	-303,6	-48,1	-289,3
Mg ²⁺	257,1	-68,8	277,6
Ca ²⁺	603,7	9,9	600,7
Sr ²⁺	736,1	20,7	729,9
Ba ²⁺	874,4	57,3	857,3
Al ³⁺	-1405,6	-144,8	-1362,4
Ga ³⁺	-1419,7	-165,9	-1370,2
In ³⁺	-818,4	7,9	-820,7
Tl ⁺	763,8	59,3	746,1
Tl ³⁺	-834,0	-40,3	-822,0
Sn ²⁺	628,8	32,5	619,1
Pb ²⁺	697,4	53,0	681,6

Valeurs calculées par Ron Fawcett (*J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11181-11185)

Métaux de transition

Ion	$\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{hyd}} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{hyd}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Sc ³⁺	-657,9	-84,5	-632,7
Cr ²⁺	273,2	-9,5	276,0
Cr ³⁺	-1282,7	-174,4	-1230,7
Mn ²⁺	332,0	-29,4	340,7
Fe ²⁺	232,5	-64,0	251,5
Fe ³⁺	-1153,2	-125,5	-1115,8
Co ²⁺	170,0	-74,6	192,2
Ni ²⁺	87,0	-89,0	113,5
Cu ⁺	517,9	-11,1	521,2
Cu ²⁺	83,1	-57,2	100,2
Ag ⁺	620,1	14,4	615,8
Zn ²⁺	135,7	-55,2	152,2
Cd ²⁺	373,0	-23,1	379,8
Hg ²⁺	353,0	10,7	349,8

Valeurs calculées par Ron Fawcett (*J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11181-11185)

Anions

Ion	$\Delta H_{\text{hyd}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{hyd}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{hyd}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
F ⁻	-1613,6	-268,3	-1533,6
Cl ⁻	-1469,8	-205,8	-1408,5
Br ⁻	-1438,8	-190,1	-1382,2
I ⁻	-1396,9	-166,9	-1347,1
S ²⁻	-3561,3	-384,6	-3446,6

Valeurs calculées par Ron Fawcett (*J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 11181-11185)

B.4 DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES POUR DES SOLUTIONS DE NaCl

$m_{\text{NaCl}} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_{\text{NaCl}} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$d_{\text{NaCl}} / \text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	a_w	γ_{NaCl}^c	n_T
0	0	1	1	1	55,5556
0,1	0,100126	1,00391	0,996888	0,777019	55,4478
0,2	0,199481	1,00781	0,993769	0,736911	55,3414
0,3	0,298459	1,01168	0,990633	0,713665	55,2351
0,4	0,39706	1,01553	0,987479	0,698131	55,1287
0,5	0,495284	1,01935	0,984308	0,687484	55,0224
0,6	0,593131	1,02316	0,981119	0,680794	54,9161
0,7	0,6906	1,02694	0,977915	0,676079	54,8099
0,8	0,787692	1,03071	0,974693	0,672344	54,7037
0,9	0,884407	1,03445	0,971456	0,670619	54,5975
1	0,980745	1,03817	0,968203	0,669899	54,4913
1,2	1,17229	1,04554	0,961652	0,66946	54,2791
1,4	1,36232	1,05283	0,955042	0,673114	54,067
1,6	1,55085	1,06004	0,948377	0,677822	53,855
1,8	1,73787	1,06716	0,941658	0,685667	53,6432
2	1,92338	1,07419	0,934888	0,694611	53,4315
2,5	2,38055	1,09139	0,917758	0,722522	52,9027
3	2,82829	1,10806	0,900366	0,757347	52,3747
3,5	3,26661	1,12419	0,88275	0,799301	51,8474
4	3,69549	1,13978	0,864948	0,84752	51,3209
4,5	4,11494	1,15483	0,846996	0,903293	50,7952
5	4,52497	1,16935	0,828932	0,965753	50,2703
5,5	4,92556	1,18333	0,81079	1,03623	49,7461
6	5,31673	1,19677	0,792604	1,11271	49,2228

(Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959, n_T est définie par l'éqn. (3.111))

B.5 COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ DES SELS

Acides

m	HCl	HBr	HI	HClO ₄	HNO ₃
0,1	0,796	0,805	0,818	0,803	0,791
0,2	0,767	0,782	0,807	0,778	0,754
0,3	0,756	0,777	0,811	0,768	0,735
0,4	0,755	0,781	0,823	0,766	0,725
0,5	0,757	0,789	0,839	0,769	0,720
0,6	0,763	0,801	0,860	0,776	0,717
0,7	0,772	0,815	0,883	0,785	0,717
0,8	0,783	0,832	0,908	0,795	0,718
0,9	0,795	0,850	0,935	0,808	0,721
1,0	0,809	0,871	0,963	0,823	0,724
1,2	0,840	0,917	1,027	0,858	0,734
1,4	0,876	0,969	1,098	0,900	0,745
1,6	0,916	1,029	1,175	0,947	0,758
1,8	0,960	1,094	1,260	0,998	0,775
2,0	1,009	1,168	1,356	1,055	0,793
2,5	1,147	1,389	1,641	1,227	0,846
3,0	1,316	1,674	2,015	1,448	0,909
3,5	1,518	—	—	1,726	—
4,0	1,762	—	—	2,08	—
4,5	2,04	—	—	2,53	—
5,0	2,38	—	—	3,11	—
5,5	2,77	—	—	3,83	—
6,0	3,22	—	—	4,76	—

Coefficient d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels de lithium

m	LiOH	LiCl	LiBr	LiI	LiClO ₄	LiNO ₃
0,1	0,718	0,790	0,796	0,815	0,812	0,788
0,2	0,663	0,757	0,766	0,802	0,794	0,752
0,3	0,628	0,744	0,756	0,804	0,792	0,736
0,4	0,603	0,740	0,752	0,813	0,798	0,728
0,5	0,583	0,739	0,753	0,824	0,808	0,726
0,6	0,566	0,743	0,758	0,838	0,820	0,727
0,7	0,553	0,748	0,767	0,852	0,834	0,729
0,8	0,541	0,755	0,777	0,870	0,852	0,733
0,9	0,532	0,764	0,789	0,888	0,869	0,737
1,0	0,523	0,774	0,803	0,910	0,887	0,743
1,2	0,512	0,796	0,837	0,955	0,931	0,757
1,4	0,503	0,823	0,874	1,007	0,979	0,774
1,6	0,496	0,853	0,917	1,063	1,034	0,792
1,8	0,489	0,885	0,964	1,127	1,093	0,812
2,0	0,485	0,921	1,015	1,198	1,158	0,835
2,5	0,475	1,026	1,161	1,418	1,350	0,896
3,0	0,467	1,156	1,341	1,715	1,582	0,996
3,5	0,460	1,317	1,584	—	1,866	1,044
4,0	0,454	1,510	1,897	—	2,18	1,125
4,5	—	1,741	2,28	—	—	1,215
5,0	—	2,02	2,74	—	—	1,310
5,5	—	2,34	3,27	—	—	1,407
6,0	—	2,72	3,92	—	—	1,506

Coefficient d'activité à 25°C(Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels de sodium

m	NaOH	NaF	NaCl	NaBr	NaI	NaClO ₄	NaNO ₃
0,1	0,764	0,765	0,778	0,782	0,787	0,775	0,762
0,2	0,725	0,710	0,735	0,741	0,751	0,729	0,703
0,3	0,706	0,676	0,710	0,719	0,735	0,701	0,666
0,4	0,695	0,651	0,693	0,704	0,727	0,683	0,638
0,5	0,688	0,632	0,681	0,697	0,723	0,668	0,617
0,6	0,683	0,616	0,673	0,692	0,723	0,656	0,599
0,7	0,680	0,603	0,667	0,689	0,724	0,648	0,583
0,8	0,677	0,592	0,662	0,687	0,727	0,641	0,570
0,9	0,676	0,582	0,659	0,687	0,731	0,635	0,558
1,0	0,677	0,573	0,657	0,687	0,736	0,629	0,548
1,2	0,679	–	0,654	0,692	0,747	0,622	0,530
1,4	0,684	–	0,655	0,699	0,763	0,616	0,514
1,6	0,690	–	0,657	0,706	0,780	0,613	0,501
1,8	0,698	–	0,662	0,718	0,799	0,611	0,489
2,0	0,707	–	0,668	0,731	0,820	0,609	0,478
2,5	0,741	–	0,688	0,768	0,883	0,609	0,455
3,0	0,782	–	0,714	0,812	0,963	0,611	0,437
3,5	0,833	–	0,746	0,865	1,053	0,617	0,422
4,0	0,901	–	0,783	0,929	–	0,626	0,408
4,5	0,982	–	0,826	–	–	0,637	0,396
5,0	1,074	–	0,874	–	–	0,649	0,386
5,5	1,178	–	0,928	–	–	0,662	0,378
6,0	1,296	–	0,986	–	–	0,667	0,371

Coefficient d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels de potassium

m	KOH	KF	KCl	KBr	KI	KNO ₃	KSCN
0,1	0,776	0,775	0,770	0,772	0,778	0,739	0,769
0,2	0,739	0,727	0,718	0,722	0,733	0,663	0,716
0,3	0,721	0,700	0,688	0,693	0,707	0,614	0,685
0,4	0,713	0,682	0,666	0,673	0,689	0,576	0,663
0,5	0,712	0,670	0,649	0,657	0,676	0,545	0,646
0,6	0,712	0,661	0,637	0,646	0,667	0,519	0,633
0,7	0,715	0,654	0,626	0,636	0,660	0,496	0,623
0,8	0,721	0,650	0,618	0,629	0,654	0,476	0,614
0,9	0,728	0,646	0,610	0,622	0,649	0,459	0,606
1,0	0,735	0,645	0,604	0,617	0,645	0,443	0,599
1,2	0,754	0,643	0,593	0,608	0,640	0,414	0,587
1,4	0,778	0,644	0,586	0,602	0,637	0,390	0,577
1,6	0,804	0,647	0,580	0,598	0,636	0,369	0,569
1,8	0,832	0,652	0,576	0,595	0,636	0,350	0,562
2,0	0,863	0,658	0,573	0,593	0,637	0,333	0,556
2,5	0,947	0,678	0,569	0,593	0,644	0,297	0,546
3,0	1,051	0,705	0,569	0,595	0,652	0,269	0,538
3,5	1,181	0,738	0,572	0,600	0,662	0,246	0,533
4,0	1,314	0,779	0,577	0,608	0,673	—	0,529
4,5	1,49	—	0,583	0,616	0,683	—	0,526
5,0	1,67	—	—	0,626	—	—	0,524
5,5	1,90	—	—	0,636	—	—	—
6,0	2,14	—	—	—	—	—	—

Coefficients d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels d'ammonium, de rubidium et de césium

m	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃	RbCl	RbBr	CsCl	CsBr
0,1	0,770	0,740	0,764	0,763	0,756	0,754
0,2	0,718	0,677	0,709	0,706	0,694	0,694
0,3	0,687	0,636	0,675	0,673	0,656	0,654
0,4	0,665	0,606	0,652	0,650	0,628	0,626
0,5	0,649	0,582	0,634	0,632	0,606	0,603
0,6	0,636	0,562	0,620	0,617	0,589	0,586
0,7	0,625	0,545	0,608	0,605	0,575	0,571
0,8	0,617	0,530	0,599	0,595	0,563	0,558
0,9	0,609	0,516	0,590	0,586	0,553	0,547
1,0	0,603	0,504	0,583	0,578	0,544	0,538
1,2	0,592	0,483	0,572	0,565	0,529	0,523
1,4	0,584	0,464	0,563	0,556	0,518	0,510
1,6	0,578	0,447	0,556	0,547	0,509	0,500
1,8	0,574	0,433	0,551	0,541	0,501	0,493
2,0	0,570	0,419	0,546	0,536	0,496	0,486
2,5	0,564	0,391	0,539	0,526	0,485	0,474
3,0	0,561	0,368	0,536	0,520	0,479	0,465
3,5	0,560	0,348	0,536	0,516	0,475	0,460
4,0	0,560	0,331	0,538	0,514	0,474	0,457
4,5	0,561	0,316	0,541	0,514	0,474	0,455
5,0	0,562	0,302	0,546	0,515	0,475	0,453
5,5	0,563	0,290	—	—	0,477	—
6,0	0,564	0,279	—	—	0,480	—

Coefficients d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels de magnésium et de calcium

m	MgCl ₂	MgBr ₂	MgI ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaI ₂
0,1	0,528	0,542	0,571	0,518	0,532	0,552
0,2	0,488	0,512	0,550	0,472	0,491	0,524
0,3	0,476	0,511	0,558	0,455	0,481	0,524
0,4	0,474	0,520	0,575	0,448	0,482	0,535
0,5	0,480	0,538	0,605	0,448	0,490	0,553
0,6	0,490	0,564	0,643	0,453	0,504	0,576
0,7	0,505	0,591	0,688	0,460	0,521	0,605
0,8	0,521	0,627	0,742	0,470	0,542	0,641
0,9	0,543	0,668	0,805	0,484	0,567	0,682
1,0	0,569	0,714	0,879	0,500	0,596	0,731
1,2	0,630	0,826	1,053	0,539	0,664	0,840
1,4	0,708	0,962	1,272	0,587	0,746	0,978
1,6	0,802	1,128	1,556	0,644	0,846	1,148
1,8	0,914	1,333	1,928	0,712	0,968	1,356
2,0	1,051	1,593	2,39	0,792	1,119	1,617
2,5	1,538	2,56	4,27	1,063	1,654	—
3,0	2,32	4,20	7,81	1,483	2,53	—
3,5	3,55	7,06	14,8	2,08	3,88	—
4,0	5,53	12,0	28,6	2,93	6,27	—
4,5	8,72	20,8	56,7	4,17	10,64	—
5,0	13,92	36,1	113,0	5,89	18,43	—
5,5	—	—	—	8,18	31,7	—
6,0	—	—	—	11,11	55,7	—

Coefficients d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

Sels: Sulfate

m	Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Rb ₂ SO ₄	Cs ₂ SO ₄
0,1	0,478	0,452	0,436	0,423	0,460	0,464
0,2	0,406	0,371	0,356	0,343	0,382	0,390
0,3	0,369	0,325	0,313	0,300	0,338	0,345
0,4	0,344	0,294	0,283	0,270	0,308	0,317
0,5	0,326	0,270	0,261	0,248	0,285	0,297
0,6	0,313	0,252	0,243	0,231	0,269	0,279
0,7	0,303	0,237	0,229	0,218	0,254	0,267
0,8	0,295	0,225	—	0,206	0,243	0,256
0,9	0,288	0,213	—	0,198	0,233	0,247
1,0	0,283	0,204	—	0,189	0,224	0,240
1,2	0,277	0,1890	—	0,175	0,211	0,226
1,4	0,273	0,1774	—	0,165	0,200	0,218
1,6	0,271	0,1680	—	0,156	0,193	0,211
1,8	0,270	0,1605	—	0,149	0,186	0,205
2,0	0,269	0,1544	—	0,144	—	—
2,5	0,280	0,1441	—	0,132	—	—
3,0	0,294	0,1387	—	0,125	—	—
3,5	—	0,1367	—	0,119	—	—
4,0	—	0,1376	—	0,116	—	—

Coefficients d'activité à 25°C (Valeurs extraites de R.A. Robinson & R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London 1959)

B.6 ENTHALPIES DE FORMATION ET ENTROPIES STANDARD ABSOLUES DES IONS AQUEUX

Ion	$\Delta H_f^\ominus (298\text{K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^\ominus (298\text{K}) / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$	$105,79 \pm 0,08$	$73,45 \pm 0,40$
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$	$-538,4 \pm 1,5$	-325 ± 10
$\text{Br}_{(\text{aq})}^-$	$-121,41 \pm 0,15$	$82,55 \pm 0,20$
$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$-543,0 \pm 1,0$	$-56,2 \pm 1,0$
$\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$	$-75,92 \pm 0,60$	$-72,8 \pm 1,5$
$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$	$-167,08 \pm 0,10$	$56,60 \pm 0,20$
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$-675,23 \pm 0,25$	$-50,0 \pm 1$
$\text{Cs}_{(\text{aq})}^+$	$-258,00 \pm 0,50$	$132,1 \pm 0,5$
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	$64,9 \pm 1,0$	-98 ± 4
$\text{F}_{(\text{aq})}^-$	$-335,35 \pm 0,65$	$-13,8 \pm 0,8$
$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	0	0
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	$-689,93 \pm 0,20$	$98,4 \pm 0,5$
$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	$-1299 \pm 1,5$	$-33,5,5 \pm 1,5$
$\text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$-886,9 \pm 1,0$	$131,7 \pm 3,0$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$	$-1302,6 \pm 1,5$	$92,5 \pm 1,5$
$\text{Hg}_{(\text{aq})}^{2+}$	$170,21 \pm 0,20$	$-36,19 \pm 0,80$
$\text{I}_{(\text{aq})}^-$	$-56,78 \pm 0,05$	$106,45 \pm 0,30$
$\text{K}_{(\text{aq})}^+$	$-252,14 \pm 0,08$	$101,20 \pm 0,20$
$\text{Li}_{(\text{aq})}^+$	$-278,47 \pm 0,08$	$12,24 \pm 0,15$
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$	$-467,0 \pm 0,6$	-137 ± 4
$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$-133,26 \pm 0,25$	$111,17 \pm 0,40$
$\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$-206,85 \pm 0,40$	$146,70 \pm 0,40$
$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$-240,34 \pm 0,06$	$58,45 \pm 0,15$
$\text{OH}_{(\text{aq})}^-$	$-230,015 \pm 0,040$	$-10,90 \pm 0,20$
$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$	$0,92 \pm 0,25$	$18,5 \pm 1,0$
$\text{Rb}_{(\text{aq})}^+$	$-251,12 \pm 0,10$	$121,75 \pm 0,25$
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$-909,34 \pm 0,40$	$18,50 \pm 0,40$
$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$-8,9 \pm 1,0$	$-16,7 \pm 4,0$
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$	$-1019,0 \pm 1,5$	$-98,2 \pm 3,0$
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$-153,39 \pm 0,20$	$-109,8 \pm 0,5$

Données extraites de CODATA (Committee on Data for Science and technology)

J.D. Cox, D.D. Wagman & V.A. Medvedev, Codata Key Values for Thermodynamics,
Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

B.7 POTENTIELS REDOX STANDARD

Couple rédox	E^\ominus/V
$(3/2)\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HN}_3$	-3,10
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,925
$\text{Rb}^+ + e^- \rightarrow \text{Rb}$	-2,925
$\text{Cs}^+ + e^- \rightarrow \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,92
$\text{Ra}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ra}$	-2,916
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,84
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{La}$	-2,37
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2,34
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,356
$\text{Lu}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Lu}$	-2,30
$1/2\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}^-$	-2,25
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,067
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1,97
$\text{Th}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Th}$	-1,83
$\text{Np}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Np}$	-1,79
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}$	-1,70
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1,66
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,63
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Hf}$	-1,56
$\text{SiF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,2
$\text{TiF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1,191
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1,13
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Nb}$	-1,1
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,890
$\text{SiO}_2(\text{vit}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,888
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,882
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,81
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,7626
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$	-0,740
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,65

(Valeurs numériques extraites de: *Standard Potential in Aqueous Solutions*, Edited by A.J. Bard, R. Parsons et J. Jordan, Marcel Dekker, 1985, New York, USA.)

Couple rédox	E^\ominus/V
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}$	-0,529
$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,52
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{P(w)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,508
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,499
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,424
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,4025
$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{PbI}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0,365
$\text{PbSO}_4 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3505
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	-0,35
$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0,3382
$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0,3363
$\text{PbBr}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0,280
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{PbCl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0,268
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,257
$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	-0,253
$\text{SnF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Sn} + 6\text{F}^-$	-0,25
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{AsH}_3$	-0,225
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}$	-0,2
$\text{CuI} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,182
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH(aq)}$	-0,16
$\text{AgI} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1522
$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{SiH}_4$	-0,143
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,1251
$\text{P(w)} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{PH}_3$	-0,063
$\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HO}_2$	-0,046
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0,0405
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{Se}$	-0,028
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{CuBr} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Br}$	0,033

Couple rédox	E^\ominus/V
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0,056
$\text{AgBr} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,0711
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,100
$\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,121
$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{CH}_4$	0,132
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0,13920
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0,144
$\text{Np}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Np}^{3+}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Sb}_4\text{O}_6 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow 4\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,1504
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,158
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0,159
$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	0,16
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,173
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,2223
$\text{HCHO}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$	0,232
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,238
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,27
$\text{HCNO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/2\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,330
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,340
$\text{AgIO}_3 + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{IO}_3^-$	0,354
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,3610
$\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HCN}(\text{aq})$	0,373
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,38
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	0,387
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,400
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0,49
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,500
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,507
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0,520
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0,536
$\text{AgBrO}_3 + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{BrO}_3^-$	0,546
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}$	0,559
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0,569

Couple rédox	E^\ominus/V
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,59
$\text{Au}(\text{SCN})_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{SCN}^-$	0,636
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- \rightarrow \text{CuBr}$	0,654
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0,654
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow 3\text{NH}_4^+$	0,695
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	0,698
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0,71
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0,758
$\text{Rh}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Rh}$	0,76
$(\text{SCN})_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{SCN}^-$	0,77
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0,7960
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0,7991
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,803
$\text{AuBr}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0,854
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0,86
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$	0,861
$\text{IrCl}_6^{2-} + e^- \rightarrow \text{IrCl}_6^{3-}$	0,867
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	0,9110
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	0,915
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{AuBr}_2^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0,960
$\text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$	0,980
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,996
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,002
$\text{Pu}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	1,01
$\text{PuO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{PuO}_2^+$	1,02
$\text{PuO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,039
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,04
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HNO}_3$	1,07

Couple rédox	E^\ominus/V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1,14
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,181
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,188
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	1,19
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,201
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{NpO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{NpO}_2^+$	1,24
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	1,275
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,297
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,35
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,3583
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,41
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{PbO}_2(\alpha) + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,468
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,478
$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1,5
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1,52
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,593
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,603
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,604
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,630
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,674
$\text{PbO}_2(\alpha) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,698
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,763
$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1,83
$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	1,92
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	1,96
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1,96

Couple rédox	E^\ominus/V
$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1,980
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,075
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,153
$\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,38
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,430
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}(\text{aq})$	3,053

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Description	Unité
a	activité	sans unité
A	aire	m^2
c	concentration/molarité	$\text{M} = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (molaire)
c^\ominus	concentration/molarité standard	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
C	capacité	$\text{F} = \text{C} \cdot \text{V}^{-1}$ (farad)
C_{H}	capacité d'Helmholtz	F
C_{GC}	capacité de Gouy-Chapman	F
d	densité	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$
D	coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
\mathbf{D}	vecteur déplacement électrique	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$
e	charge élémentaire	$= 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E	énergie	J
E	potentiel d'électrode	V
E^\ominus	potentiel rédox standard	V
$E^{\ominus/}$	potentiel rédox formel	V
$E_{\text{ad}}^{\ominus/}$	potentiel rédox formel des espèces adsorbées	V
$E_{1/2}$	potentiel de demi-vague	V
E_{abs}	potentiel absolu d'électrode	V
E_{eq}	potentiel d'électrode à l'équilibre	V
E_{D}	potentiel de Donnan	V
E^\ominus	potentiel rédox standard de réduction	V
$E^{\ominus'}$	potentiel rédox formel de réduction	V
E_{SHE}	potentiel d'électrode dans l'échelle SHE	V
\mathbf{E}	vecteur champ électrique	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
f	fugacité	Pa
$f()$	fonction de distribution	
F	constante de Faraday	$= 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
F_{V}	débit volumique	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
G	énergie de Gibbs	J
\tilde{G}	énergie électrochimique de Gibbs	J
\overline{G}_i	énergie de Gibbs partielle molaire de l'espèce i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
G_{m}	énergie de Gibbs molaire	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG^\ominus	énergie de Gibbs standard d'une réaction	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{act}}^\ominus$	énergie de Gibbs standard d'activation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_{f}	énergie de Gibbs de formation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG_{hyd}	énergie de Gibbs d'hydratation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

ΔG_{sol}	énergie de Gibbs de solvation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta G_{tr,i}^{\ominus,\alpha \rightarrow \beta}$	énergie de Gibbs standard pour le transfert de l'espèce i de la phase α vers la phase β	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
h	constante de Planck	$= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
H	enthalpie	J
H_m	enthalpie molaire	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_f	enthalpie de formation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_{hyd}	enthalpie d'hydratation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_i	enthalpie d'ionisation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_R	enthalpie de réticulation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_{sol}	enthalpie de solvation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_{sub}	enthalpie de sublimation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH_{vap}	enthalpie de vaporisation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	courant	A
\tilde{I}	transformée de Laplace du courant	
\hat{I}	courant convolué	$\text{M} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$
I_o	courant d'échange	A
I_a	courant anodique	A
I_c	courant cathodique	A
I_c	force ionique	M
I_d	courant limite de diffusion	A
j	densité de courant	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
\mathbf{J}_i	vecteur flux de l'espèce i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k	constante de Boltzmann	$= 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
k^{\ominus}	constante de vitesse standard	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_a	constante de vitesse anodique	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_c	constante de vitesse cathodique	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
K_a	constante d'acidité	sans unité
K_A	constante d'association	sans unité
K_D	constante de distribution	sans unité
K_i	constante de Henry de l'espèce i	Pa
K_S	produit de solubilité	sans unité
$L()$	fonction de Langevin	
m	molalité	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
m^{\ominus}	molalité standard	$1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
M	masse molaire	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
N_A	constante d'Avogadro	$= 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
N_i	densité volumique	$\text{molécules} \cdot \text{m}^{-3}$
p	pression	Pa
p^{\ominus}	pression standard de	$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$
p_i^*	pression de vapeur saturante de l'espèce i	Pa
P	coefficient de partage	sans unité
\mathbf{p}	vecteur moment dipolaire	$\text{C} \cdot \text{m}$
\mathbf{P}	vecteur polarisation	$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$
pH	$= -\log a_{\text{H}^+}$	sans unité
q	charge	C
$\hat{\mathbf{r}}$	vecteur unitaire du vecteur \mathbf{r}	
R	constante des gaz parfaits	$= 8,31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
R	résistance	Ω
R_{ct}	résistance de transfert de charge	Ω
S	entropie	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

S_m	entropie molaire	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
t	nombre de transport	sans unité
T	température	K
U	énergie interne	J
u_i	mobilité électrique ou électrophorétique	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1}$
\tilde{u}_i	mobilité électrochimique	$m^2 \cdot J^{-1} \cdot S^{-1}$
u_{eo}	mobilité électro-osmotique	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
\mathbf{v}	vecteur vitesse	$m \cdot s^{-1}$
V	volume	m^3
V	potentiel électrostatique	V
V_m	volume molaire	$m^3 \cdot mol^{-1}$
x_i	fraction molaire de l'espèce i	sans unité
Y	admittance	Ω^{-1}
Z	impédance	Ω
Z_W	impédance de Warburg	Ω
α	potentiel chimique réel	$J \cdot mol^{-1}$
β	hyperpolarisabilité	tenseur de rang 3
χ	subceptibilité électrique	sans unité
χ	potentiel de surface	V
δ	épaisseur de couche de diffusion	m
ε	coefficient d'absorption molaire	$m^2 \cdot mol^{-1}$
ε	permittivité	$J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$
ε_0	permittivité du vide	$= 8,85419 \cdot 10^{-12} J^{-1} \cdot C^2 \cdot m^{-1}$
ε_r	permittivité relative	sans unité
γ	tension interfaciale	$N \cdot m^{-1}$
γ	coefficient d'activité dans l'échelle des concentrations (ou coefficient d'activité dans d'autres échelles si indiqué dans le texte)	sans unité
γ_{\pm}	coefficient d'activité ionique moyen	sans unité
Γ	concentration de surface	$mol \cdot m^{-2}$
$\Gamma^{()}$	excès de concentration de surface	$mol \cdot m^{-2}$
η	viscosité	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
κ	distance réciproque de Debye	m^{-1}
λ	énergie de réorganisation du solvant	$kJ \cdot mol^{-1}$
λ	conductivité ionique molaire	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
λ^o	conductivité ionique molaire limite	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Λ_m	conductivité molaire	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Λ_m^o	conductivité molaire limite	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
μ	potentiel chimique	$J \cdot mol^{-1}$
μ^{\ominus}	potentiel chimique standard (pour un gaz dans le chapitre 1, dans l'échelle des concentrations pour les autres chapitres)	$J \cdot mol^{-1}$
$\tilde{\mu}$	potentiel électrochimique	$J \cdot mol^{-1}$
ν	coefficient stoechiométrique de l'espèce i	sans unité
ν	viscosité cinématique	$m^2 \cdot s^{-1}$
ν	vitesse de balayage	$V \cdot s^{-1}$
ν_i	coefficient stœchiométrique de l'espèce i	sans unité
φ	coefficient de fugacité	sans unité
ϕ	potentiel interne dit potentiel de Galvani	V

$\Delta_{\beta}^{\alpha} \phi_i^{\ominus}$	potentiel standard de transfert de l'espèce i de la phase α vers la phase β	V
$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{Ai}^{\ominus}$	potentiel standard de transfert assisté de l'espèce i de la phase α vers la phase β	V
$\Delta_{\beta}^{\beta} \phi_{dis}^{\ominus}$	potentiel standard de distribution d'une sel	V
$\Delta_{\alpha}^{\beta} \phi_{ET}^{\ominus}$	potentiel standard de transfert électronique entre les phases α et β	V
Φ	travail d'extraction	J
ρ	densité volumique de charge	$C \cdot m^{-3}$
σ	densité surfacique de charge	$C \cdot m^{-2}$
σ	conductivité	$S \cdot m^{-1}$
τ_L	temps de relaxation longitudinal	s
τ_D	temps de relaxation de Debye	s
ψ	potentiel externe	V
ω	vitesse angulaire ou pulsation	$rad \cdot s^{-1}$
$\omega(x)$	fonction de régulation de Kolrausch	
ζ	potentiel électrocinétique	V
ζ	coefficient de friction visqueux	$kg \cdot s^{-1}$
ou \parallel	jonction liquide dont la tension de jonction est négligeable	
\vdots	jonction liquide dont la tension de jonction n'est pas négligeable	
	interface électrochimique	

BIBLIOGRAPHIE RECOMMANDÉE*

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

Corrosion et chimie de surfaces des métaux, D. Landolt, PPUR, Lausanne, Suisse, 2003.

Introduction à la physique des solides, E. Moser, PPUR, Lausanne, Suisse, 1993.

EN GÉNÉRAL (FRANÇAIS ET ANGLAIS)

A First Course in Electrochemical Engineering, F. Walsh, The Electrochemical Consultancy, Romsey, England, 1993.

A First Course in Electrode Processes, D. Pletcher, The Electrochemical Consultancy, Romsey, England, 1991.

Capillary Electrophoresis : Theory and Practice, Edited by P.D. Grossman and J.C. Colburn, Academic Press, San Diego, USA, 1992.

Cinétique électrochimique, J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Hermann, Paris, France, 1996.
Aussi : Exercices de cinétique électrochimique (mêmes auteurs et éditeur)

Electrochemical Engineering Principles, G. Prentice, Prentice, Englewood Cliffs, USA, 1991.

Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for in-situ Interface Characterisation, Edited by H.D. Abruna, VCH Publishers, New York, USA, 1991.

Electrochemical Methods: Fundamental and Applications, A.J. Bard and L.R. Faulkner, Wiley, New York, USA, 2000 (2nd Edition). Traduction française : *Electrochimie, méthodes et applications*, Traduit par R. Rosset et D. Bauer, Masson, Paris, France, 1983.

Electrochemical Systems (3rd Edition), J.S. Newman and K.E. Thomas-Alyea, Wiley-Interscience, 2004.

Electrochemistry, C.H. Hamann, A. Hamnet and W. Vielstich, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.

Electrochemistry (Second Edition), P.M. Rieger, Chapman and Hall, New York, USA, 1994.

Electrochemistry for Chemists (Second Edition), D.T. Sawyer, A. Sobkowiak and J.L. Roberts, Jr., Wiley, New York, USA, 1995.

Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, C.M.A. Brett and A.M.O. Brett, Oxford University Press, Oxford, England, 1993.

Electrochimie : Des concepts aux applications, F. Miomandre, Dunod, 2005.

* *Note de l'auteur :*

Liste des ouvrages se trouvant sur les étagères de mon bureau et que j'ai eu le plaisir de lire et étudier.

- Electrochimie des solides*, C. Desportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert et J.-L. Souquet, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, France, 1994.
- Electrode Kinetics*, J. Albery, Clarendon Press, Oxford, England, 1975.
- Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, E. Gileadi, VCH Publishers, New York, USA, 1993.
- Electrode Potentials*, R.G. Compton and G.H.W. Sanders, Oxford University Press, Oxford, England, 1996.
- Éléments de génie électrochimique*, F. Cœuret et A. Storck, Technique et Documentation, Paris, France, 1984.
- Fundamental of Electro-analytical Chemistry*, P.S. Monk, Wiley, 2001.
- Fundamentals of Electrochemical Science*, K.B. Oldham and J.C. Myland, Academic Press, San Diego, USA, 1994.
- Industrial Electrochemistry*, D. Pletcher, Chapman and Hall, London, England, 1982.
- Industrial Electrochemistry* (Second Edition), D. Pletcher and Frank C. Walsh, Chapman and Hall, London, England, 1990.
- Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, F. Zanetto, Royal Society of Electrochemistry, 2003.
- Introduction to Electrochemistry*, D.B. Hilbert, MacMillan, Basingstoke, England, 1993.
- Interfacial Electrochemistry*, W. Schmickler, Oxford University Press, Oxford, England, 1996.
- Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications*, Edited by A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, USA, 1999.
- Ion Chromatography* (Second Edition), J. Weiss, VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- Ion Solvation*, Y. Marcus, Wiley, New York, USA, 1985.
- Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood, Chichester, England, 1985.
- L'oxydoréduction: concepts et expériences*, J. Sarrazin et M. Verdaguer, Ellipses, Paris, France, 1991.
- Microelectrodes: Theory and Applications*, Edited M.I. Montenegro, M.A. Queiros and J.L. Daschbach, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991.
- Modern Electrochemistry 1: Ionics*, John O'M. Bockris and Amulya K.N. Reddy, Springer, 1998.
- Modern Electrochemistry 2A: Fundamental of Electrodics (2nd Edition)*, John O'M. Bockris and Amulya K.N. Reddy, Springer, 2001.
- Modern Electrochemistry 2B: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science (2nd Edition)*, John O'M. Bockris and Amulya K.N. Reddy, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- Organic electrochemistry (4th Edition)*, H Lund and O. Hammerich, CRC, 2000.
- Physical Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, Edited by I. Rubinstein, Marcel Dekker, New York, USA, 1995.
- Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques*, J. Besson, Ellipses, Paris, France, 1984.
- Principles and Applications of Electrochemistry* (Fourth Edition), D.R. Crow, Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland, 1994.
- Principles of Electrochemistry* (Second Edition), J. Koryta, J. Dvorak and L. Kavan, Wiley, Chichester, England, 1993.
- Propriétés électriques des interfaces chargées*, Coordonné par D. Schuhmann, Masson, Paris, France, 1978.
- Solid State Electrochemistry*, Edited by P. Bruce, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.

-
- Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*, Edited by R.J. Gale, Plenum Press, New York, USA, 1988.
- Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Edited by A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, Marcel Dekker, New-York, USA, 1985.
- Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, J. O'M Bockris and S.U.M. Kahn, Plenum Press, New York, USA, 1993.
- Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, P.A. Christensen and A.Hamnet, Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland, 1994.
- The Nature of Electrolyte Solutions*, M.R. Wright, MacMillan, Basingstoke, England, 1988.
- Trends in Molecular Electrochemistry*, Pombeiro and C. Amatore, CRC, 2004

INDEX THÉMATIQUE

- accumulateur au plomb, 83
- activité, 7
- admittance, 445
- ampérométrie transitoire à potentiel constant, 391
- angle
 - azimuthal, 534
 - polaire, 534
- anode, 82
- Aoki-Osteryoung (équation de –), 399
- atmosphère ionique, 157
- Avogadro (constante d'–), 20

- bande
 - de conduction, 28
 - de valence, 28
- Bjerrum (théorie de –), 170
- Bode (diagramme de –), 446
- Boltzmann (statistique de –), 179
- Born (modèle de –), 137
- bulle de savon, 272
- Butler-Volmer (équation de –), 361

- capacité, 11
 - de Helmholtz, 263
 - différentielle, 251
- capillaire de Luggin, 386
- cathode, 82
- cation
 - d'Eigen, 191
 - de Zundel, 191
- champ électrique créé par un dipôle, 205
- chromatographie
 - micellaire électrocinétique, 304
 - par échanges d'ions, 345
 - par exclusion ionique, 347
 - par paires d'ions, 348
- chronoampérométrie, 391
 - en diffusion à symétrie cylindrique, 398
 - en diffusion à symétrie sphérique, 396
 - en diffusion linéaire finie, 435
 - en diffusion linéaire semi-infinie, 391
 - en diffusion linéaire semi-infinie, 402
 - pour une réaction ECcat, 407
 - sur une électrode microdisque, 398
- chronocoulométrie en diffusion linéaire semi-infinie, 402
- chute ohmique, 381, 487
 - pour une électrode hémisphérique, 388
 - pour une électrode plane, 385
- circuit de Randles-Ershler, 461
- circulation
 - de a sur un chemin, 534
 - élémentaire du vecteur a , 534
- coefficient
 - d'activité, 7
 - d'activité du sel, 26
 - d'activité ionique, 159
 - d'activité ionique moyen, 26
 - d'activité ionique moyen d'un sel, 161
 - de diffusion, 186
 - de diffusion de glissement, 338
 - de distribution, 89
 - de friction diélectrique, 210
 - de fugacité, 4
 - de partage, 89
 - de transfert de charge, 358
 - standard de distribution, 90
 - standard de distribution d'un sel, 92
- colonne de suppression, 349
- concentration de surface, 242
- conductivité, 189
 - ionique, 187
 - ionique molaire, 187
 - ionique molaire limite, 189
 - molaire, 189
 - molaire limite, 188
- constante
 - d'Avogadro, 20
 - de cellule, 194
 - de Faraday, 22
 - de friction, 185
 - de Henry, 6
 - standard de vitesse, 357
- Cottrell (équation de –), 394
- couche
 - d'accumulation, 283
 - d'appauvrissement, 284
 - de diffusion, 186, 364

- d'inversion, 284
- de Nernst, 364
- de solvation, 144
- de Stern, 266
- diffuse, 261
- Coulomb (loi de –), 9
- courant
 - anodique, 354
 - cathodique, 354
 - convolué, 481, 485
 - d'échange, 361
 - limite de diffusion, 366, 394
 - limite de diffusion anodique, 405
 - semi-intégré, 485
- courbes électrocapillaires, 250
- Daniell (pile de –), 81
- Debye (distance réciproque de –), 158
- Debye (équation de –), 210
- Debye (temps de relaxation de –), 209
- Debye-Falkenhagen (effet –), 205
- Debye-Hückel (théorie de –), 152
- destacking*, 322
- détecteurs ampérométriques, 440
- deuxième équation de Fick, 393
- diagramme(s)
 - de Bode, 446
 - de distribution, 94
 - de Nyquist, 445
 - de Pourbaix, 86
 - potentiel-pH, 86
- dialyse
 - de Donnan, 350
 - par échange d'ions, 351
- differential*
 - *pulse polarography*, 413
 - *pulse voltammetry*, 417
- diffusion
 - d'Einstein (équation de –), 226
 - d'un électrolyte 1:1, 218
 - en couche mince, 468
- distance réciproque de Debye, 158
- divergence du vecteur **a**, 536
- Donnan (dialyse de –), 350
- Donnan (principe d'exclusion de –), 119
- Donnan (tension de –), 119, 352
- double couche, 266
- effet
 - Debye-Falkenhagen, 205
 - électrophorétique, 199
 - Sack, 205
 - Wien, 205
- Eigen (cation d'–), 191
- Einstein (équation de diffusion d'–), 226
- Einstein (loi d'–), 186
- Einstein-Schmoluchowski (équation d'–), 226
- électrochromatographie en capillaire, 305
- électrode(s)
 - à écoulement, 268
 - à goutte de mercure, 408
 - à pH, 111
 - argent | chlorure d'argent, 100
 - au calomel, 98
 - de référence, 76, 98
 - microbande, 375
 - recouverte d'une fine membrane, 438
 - recouverte d'une membrane, 375
 - sélectives d'ions, 106
 - standard à hydrogène, 57
 - tournante, 369
 - wall-jet, 371, 440
- électrodialyse, 350
 - inverse, 352
- électro-osmose, 291, 292
- électrophorèse
 - de colloïdes chargés, 292, 295
 - de zone, 317
 - de zone en capillaire, 302
 - PAGE, 334
 - sur gel 2D, 344
- endergonique, 63
- énergie
 - de Fermi, 29
 - de Gibbs de surface, 235
 - de Gibbs électrostatique, 142
 - de ré-organisation du solvant, 39
 - Gibbs standard de transfert, 88
- enthalpie(s)
 - standard de formation, 128
 - standard de réticulation, 129
 - standard de solvation ionique, 134
- équation(s)
 - d'adsorption de Gibbs, 240
 - de Aoki-Osteryoung, 399
 - de Butler-Volmer, 361
 - de continuité, 228
 - de Cottrell, 394
 - de Debye, 210
 - de diffusion d'Einstein, 226
 - d'Einstein-Schmoluchowski, 226
 - d'électrocapillarité, 250
 - de Hückel, 296
 - de Langevin, 224
 - de Laplace, 238
 - de Laviron, 515
 - de Navier-Stokes, 231
 - de Nernst, 57
 - de Nernst pour un échange d'ions, 88
 - de Nernst-Planck, 188
 - de Nikolsky, 113
 - de Planck-Henderson, 218
 - de Poiseuille, 297
 - de Poisson, 11, 154, 537
 - de Poisson-Boltzmann, 257
 - de Randles-Sevcik, 484

- de Sackur-Tetrode, 182
- de Schmoluchowski, 295
- de Stokes-Einstein, 186
- phénoménologiques d'Onsager, 215
- semi-empirique de Shoup & Szabo, 400
- excès
 - de concentration de surface, 243
 - de surface, 242
- exergonique, 62
- Faraday (constante de –), 22
- fenêtre de polarisation, 245
- Fermi (énergie de –), 29
- Fermi (niveau de –), 29
- Fermi-Dirac (distribution de –), 29
- Fermi-Dirac (statistique de –), 48
- Fick (deuxième équation de –), 393
- Fick (loi de –), 185
- fluorescence modulée en potentiel, 475
- flux
 - du vecteur champ, 535
 - électro-osmotique en capillaire, 299
 - osmotique, 188
- focalisation isoélectrique, 323
- fonction
 - de dissipation, 215
 - de distribution radiale, 125
 - de Langevin, 149, 342
 - de régulation de Kohlrausch, 310
 - de transfert, 441
- force ionique, 158
- Fourier (loi de –), 308
- friction diélectrique, 205
- front stacking*, 319
- fugacité, 4
- Fuoss (théorie de –), 174
- Galvani (tension de –), 22
- Gauss (théorème de –), 10, 538
- gaz parfait, 3
- Gerischer (modèle de –), 46
- Gouy-Chapman (théorie de –), 256
- graphe(s)
 - de Parsons-Zobel, 265
 - de Tafel, 362
- Helmholtz (capacité de –), 263
- Henry (constante de –), 6
- Henry (loi de –), 6
- HOMO, 122
- Hückel (équation de –), 296
- hyperpolarisabilité, 15
- immobilised pH gradient*, 328
- impédance, 445
 - de concentration, 456
 - de Warburg, 459
- indices de Miller, 285
- interface
 - métal | électrolyte, 256
 - polarisable, 245
- interphase, 240
- Ion Selective Field Effect Transistor* (ISFET), 117
- ionophores, 90
- isotachophorèse, 315
- jonction p | n, 277
- Kelvin (sonde de –), 32
- Kohlrausch (fonction de régulation de –), 310
- Kohlrausch (loi de –), 197
- Lagrange (multiplicateurs de –), 49, 180
- Langevin (équation de –), 224
- Langevin (fonction de –), 149, 342
- Laplace (équation de –), 238
- Laplace (transformée de –), 393
- laplacien d'une fonction scalaire, 537
- Laviron (équation de –), 515
- Leclanché (pile –), 82
- libration, 17
- ligne de tension, 237
- limite
 - de Rayleigh, 240
 - migrante, 312
- lipophilicité, 90
- loi
 - de Coulomb, 9
 - de dilution d'Ostwald, 196
 - d'Einstein, 186
 - de Fick, 185
 - de Fourier, 308
 - de Henry, 6
 - de Kohlrausch, 197
 - d'Ohm, 186
 - de Raoult, 6
- Luggin (capillaire de –), 386
- LUMO, 122
- marche aléatoire à une dimension, 219
- membrane échangeur d'ions, 118
- microélectrode(s), 371
 - disque, 373
 - disque encastré, 374
 - hémisphérique, 372
- micro-interfaces liquide | liquide, 376
- migration, 186
- Miller (indices de –), 285
- mobilité
 - électrique, 187
 - électrochimique, 185
 - électro-osmotique, 300
 - électrophorétique, 187
- modèle
 - de Born, 137

- de Gerischer, 46
- du Jellium, 21
- molalité, 7
- standard, 8
- molarité, 8
- standard, 8
- moment
 - dipolaire, 14
 - dipolaire volumique, 14
- mouvement brownien, 224
- multiplicateurs de Lagrange, 49, 180

- Navier-Stokes (équation de –), 231
- Nernst (couche de –), 364
- Nernst (équation de –), 57
- Nernst-Planck (équation de –), 188
- Nikolsky (équation de –), 113
- niveau de Fermi, 29
- nombre de transport, 191
- normal pulse polarography*, 411
- Nyquist (diagramme de –), 445

- off-gel*, 332
- Ogston (théorie d'–), 334
- Ohm (loi de –), 186
- Onsager (équation phénoménologique d'–), 215
- Onsager-Falkenhagen (théorie d'–), 201
- optically transparent thin layer electrode*, 77
- Ostwald (loi de dilution d'–), 196
- OTTLE, 77

- paires d'ions, 170
- Parsons-Zobel (graphe de –), 265
- permittivité, 17
 - du vide, 10
 - relative, 15
 - relative optique, 18
 - relative statique, 17
- pile(s)
 - à combustible, 85
 - de Daniell, 81
 - Leclanché, 82
 - voltaïques, 81
- Planck-Henderson (équation de –), 218
- point isoélectrique, 323
- Poiseuille (équation de –), 297
- Poisson (équation de –), 11, 154, 537
- Poisson-Boltzmann (équation de –), 257
- polarisabilité linéaire, 15
- polarisation de la matière, 14
- polarographie, 408
 - à impulsion d'amplitude croissante, 411
 - à impulsion différentielle, 413
 - continue par échelon avec échantillonnage, 409
- post-pic d'adsorption, 525
- potentiel
 - chimique, 1
 - chimique d'un sel, 25
 - chimique de l'ion, 24
 - chimique réel, 27
 - chimique réel de l'électron, 30
 - chimique réel standard, 27
 - chimique réel standard de l'électron en solution, 37
 - chimique standard, 3
 - chimique standard de l'ion, 24
 - de charge nulle, 251
 - de demi-vague, 367, 374
 - de distribution d'un sel, 91
 - d'écoulement, 292
 - d'électrode, 58
 - de Galvani, 22
 - de sédimentation, 292
 - de surface, 19
 - d'un dipôle, 146
 - électrochimique, 23
 - électrochimique de l'électron, 29
 - électrochimique de l'électron en solution, 35
 - électrochimique standard, 25
 - électrocinétique, 294
 - externe, 14
 - interne, 22
 - rédox formel, 59
 - rédox formel pour les espèces adsorbées, 521
 - rédox standard, 58
 - rédox standard absolu, 68
 - rédox standard apparent, 59
 - rédox standard de transfert interfacial d'électrons, 96
 - rédox standard en milieu organique, 96
 - standard de transfert, 89
 - standard de transfert assisté, 91
 - zêta, 294
- potentiostat, 353, 386
- Pourbaix (diagramme de –), 86
- pré-pic d'adsorption, 526
- pression
 - électrostatique, 12
 - standard, 3
- principe
 - d'exclusion de Donnan, 119
 - de superposition, 417
- protomobilité, 191

- Randles-Ershler (circuit de –), 461
- Randles-Sevcik (équation de –), 484
- Raoult (loi de –), 6
- Rayleigh (limite de –), 240
- réaction(s)
 - EC_{cat} , 497
 - EC_i , 493
 - EC_r , 490
 - irréversible(s), 355, 489
 - courant contrôlé par la cinétique de la réaction rédox, 356

- courant limité par la cinétique et la diffusion, 383
- en couche mince, 512
- quasi réversible(s), 355, 488
- courant limité par la diffusion et la cinétique, 377
- courant limité par la diffusion, la migration et la cinétique, 384
- en couche mince, 516
- réversible, 355, 364
 - courant limité par la diffusion, 364
 - diffusion semi-sphérique, 526
 - en couche mince, 510
- reconstruction de surface, 288
- réflectance modulée en potentiel, 475
- relaxation
 - de l'atmosphère ionique, 201
 - des diélectriques, 206
- renversabilité, 355
- reptation dans un champ électrique, 339
- réseau régulier de microdisques, 400
- résistance
 - de transfert de charge, 363, 454
 - d'un conducteur linéaire, 192
- résistivité, 189
- réversibilité chimique, 355

- Sack (effet –), 205
- Sackur-Tetrode (équation de –), 182
- Schmoluchowski (équation de –), 295
- semiconducteur
 - extrinsèque, 277
 - intrinsèque, 277
- semi-intégration, 531
- Shoup & Szabo (équation semi-empirique de –), 400
- solution idéalement diluée, 5
- sonde de Kelvin, 32
- square wave voltammetry*, 431
- staircase voltammetry*, 428
- statistique
 - de Boltzmann, 179
 - de Fermi-Dirac, 48
- Stern (couche de –), 266
- Stokes-Einstein (équation de –), 186
- stripping voltammetry*, 434
- supercondensateurs, 268
- surtension, 360
- susceptibilité électrique, 15

- Tafel (graphe de –), 362
- TASt Polarography*, 409
- temps
 - de relaxation de Debye, 209
 - de relaxation longitudinal, 209
 - de solvation, 145
- tenseur de viscosité, 229
- tension(s)
 - de diffusion, 216
 - de Donnan, 119, 352
 - d'écoulement, 296
 - de Galvani, 22
 - de sédimentation, 299
 - de Volta, 14
 - interfaciale, 235
 - standard de cellule, 80
- théorème
 - de convolution, 481
 - de Gauss, 10, 538
 - de Green-Ostrogradski, 536
- théorie
 - de Bjerrum, 170
 - de Debye-Hückel, 152
 - de Fuoss, 174
 - de Gouy-Chapman, 256
 - de la reptation, 336
 - d'Ogston, 334
 - d'Onsager-Falkenhagen, 201
- thin layer voltammetry*, 435
- titrage
 - d'une protéine, 333
 - potentiométrique, 102
- transformée de Laplace, 393
- travail
 - d'extraction d'un électron, 30
 - d'interaction ion-dipôle, 148
 - moyen d'interaction ion-dipôle, 148
- trumpet plot*, 519

- variance, 246
- vecteur
 - déplacement électrique, 18
 - gradient, 535
 - polarisation, 14
- viscosité, 292
 - cinématique, 370
- vitesse de balayage, 479
- Volta (tension de –), 14
- voltabsorptométrie, 530
- voltamétrie
 - à impulsion alternative d'amplitude constante, 423
 - à impulsion différentielle, 417
 - à redissolution anodique, 434
 - AC, 473
 - anodique inverse, 434
 - cathodique inverse, 435
 - continue à vague carrée, 431
 - continue par échelon, 428
 - cyclique, 479
 - cyclique pour des espèces adsorbées
 - réactions irréversibles, 523
 - réactions quasi-réversibles, 524
 - réactions réversibles, 519

- en couche mince, 435
 - en tension alternative sinusoïdale surimposée, 473
 - voltampérométrie cyclique, 479
- wall-jet*, 440
 - Warburg (impédance de –), 459
 - Wien (effet –), 205
 - Zundel (cation de –), 191