

Ch ECh 2 – Cinétique de l'oxydoréduction – Courbes courant-potentiel ou courbes intensité-potentiel ou densité de courant-potentiel

I. Généralités sur les courbes i-E

1) Définitions :

- système électrochimique : ensemble {couple Ox/Red + électrode}
- courbe courant-potentiel i-E c'est la courbe donnant, pour un système électrochimique, le courant traversant l'électrode en fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

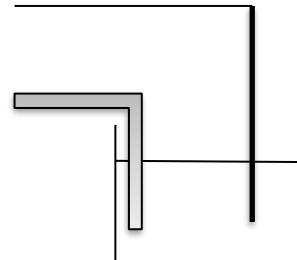
2) Algébrisation de l'intensité du courant

Par convention i est le courant qui entre dans l'électrode vers la solution.

Si l'électrode est une anode il s'y produit une alors

Le courant anodique est

Le courant cathodique est



3) Relation entre l'intensité du courant et la vitesse de la réaction

CE : Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.

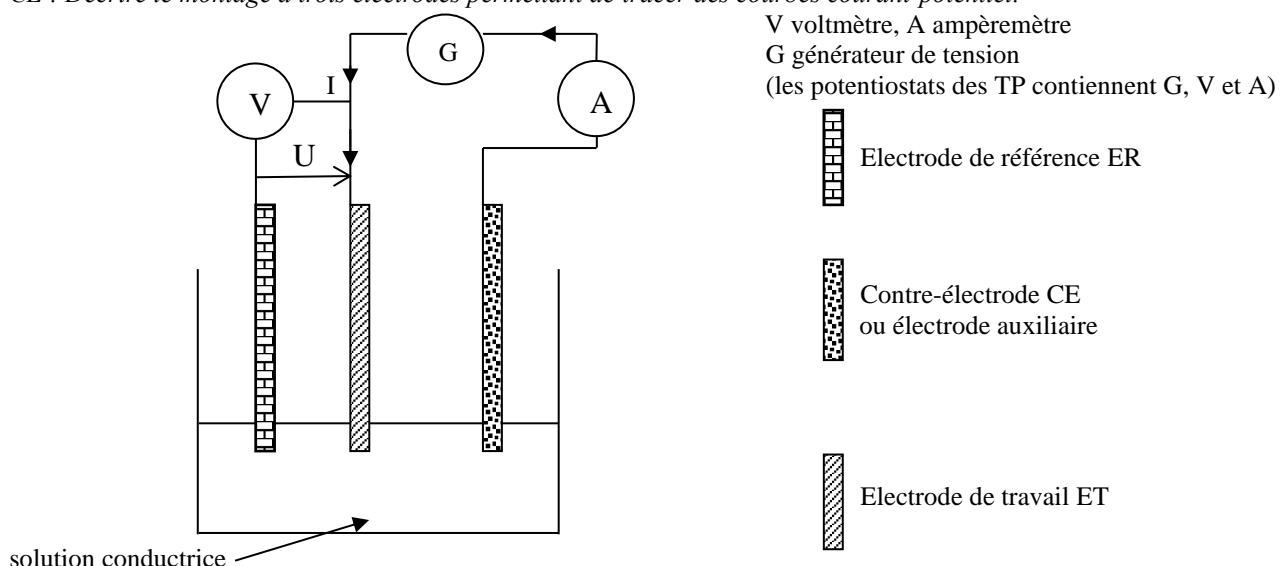
$i = nFv$ où v est la vitesse globale de la réaction écrite dans le sens de l'oxydation $\beta \text{ Red} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n e^-$

Démo :

Rem : On peut aussi définir une vitesse surfacique $v_s = \frac{1}{S} \frac{d\zeta}{dt}$ et lier la densité de courant $j = i/S$ à la vitesse surfacique : $j = nFv_s$ avec S la surface immergée de l'électrode

4) Montage expérimental à 3 électrodes

CE : Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel.

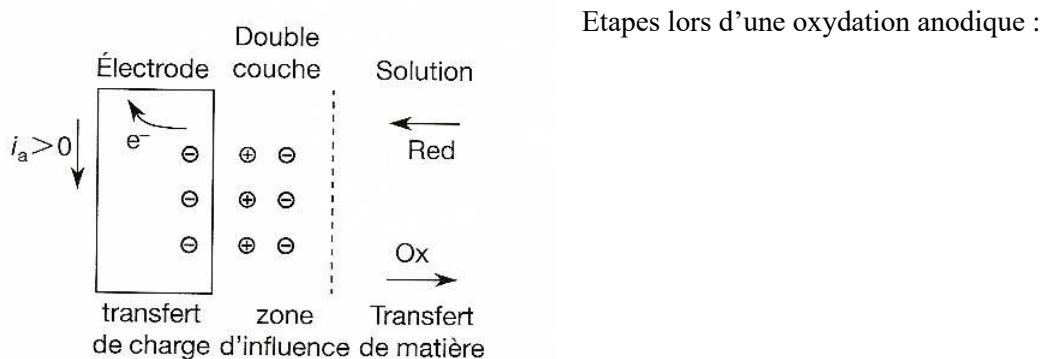


- On mesure la différence de potentiel U entre l'électrode de travail et l'électrode de référence : $U = E(ET) - E(ER)$ on en déduit $E = E(ET)$

avec $E(ER) = E(ECS) = 0,244V$ si l'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturé

- Pour jouer son rôle de référence, l'électrode de référence doit être traversée par un courant d'intensité négligeable (ce qui est assuré par le voltmètre à haute impédance d'entrée).
- La contre électrode (en métal inerte) est là pour permettre la circulation du courant électrique qui traverse l'électrode de travail. **L'ampèremètre mesure l'intensité i dans l'électrode de travail.**
- On trace la courbe $i = f(E)$

5) Approche qualitative des facteurs cinétiques



Deux processus peuvent limiter la vitesse:

- il se produit au contact de l'électrode et il dépend de la nature de l'électrode, de l'état de sa surface, de l'aire S de l'interface électrode/solution et du couple Ox/Red
- peut se faire suivant 3 modes de transfert :
 - La **migration** électrique des ions dans la solution sous la différence de potentiel entre les électrodes, nécessaire au passage du courant
 - La **convection** liée à l'agitation de la solution et donc au déplacement du solvant eau
 - La **diffusion** due à une différence de concentration des ions entre la solution et le voisinage de l'électrode. Il y a diffusion des ions dans le sens des concentrations décroissantes. Lors d'une oxydation anodique, Red est consommé à l'anode donc il se déplace par diffusion de la solution vers l'électrode.

L'un de ces deux processus sera l'étape cinétiquement limitante (déterminant la vitesse).

II. Allure des courbes i-E

1) Cinétique limitée par le transfert électronique – Systèmes rapides et lents

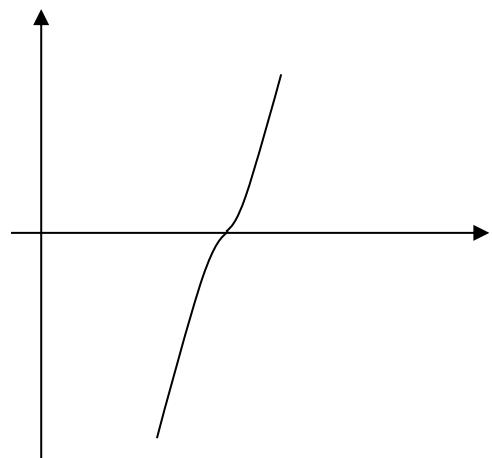
CE : Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.

a) Systèmes rapides

Définition :

Conséquence : dès qu'on impose à l'électrode un potentiel $E \neq E_{\text{éq}}$, une réaction pourra avoir lieu, et un courant important va tout de suite circuler à travers le circuit.

Allure de la courbe :



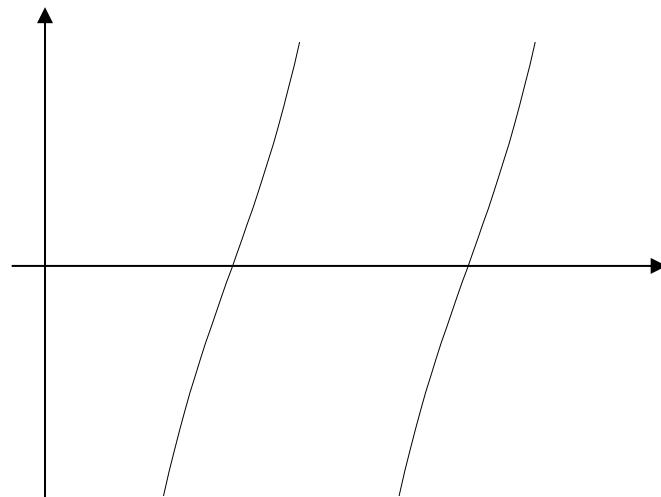
La pente est très forte au voisinage de $E_{\text{éq}}$.

b) Potentiel à l'équilibre

Lorsque $i=0$, la vitesse $v=0$ donc le système est à l'équilibre thermodynamique. Le potentiel est alors donné par la formule de Nernst.

Exemples :

- influence des concentrations : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pour } i=0 : \\ E = E_{\text{éq}} = E^{\circ} + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \end{array} \right.$$

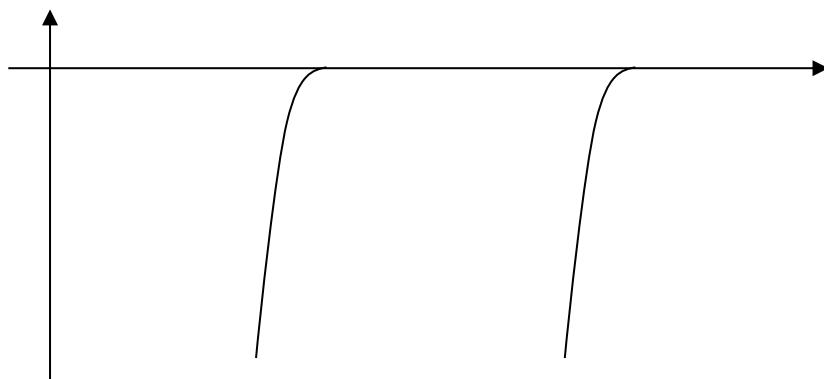
$$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{ pour } [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ (2) \text{ pour } \left\{ \begin{array}{l} [\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Identifier les courbes (1) et (2)

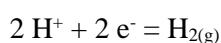
- influence du pH

Il y a influence du pH sur les courbes $i-E$ car $E_{\text{éq}} = E_{\text{Nernst}}$ peut dépendre du pH.

Le couple H^{+}/H_2 sur Pt est rapide



Identifier les courbes à $\text{pH}=0$ et à $\text{pH}=10$.



$$\text{Pour } i=0, E = E_{\text{éq}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^2 P^0}{P_{\text{H}_2} C_0^2} = -0,06 \text{ pH} \text{ pour } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

c) Systèmes lents et surpotentiel (ou surtensions)

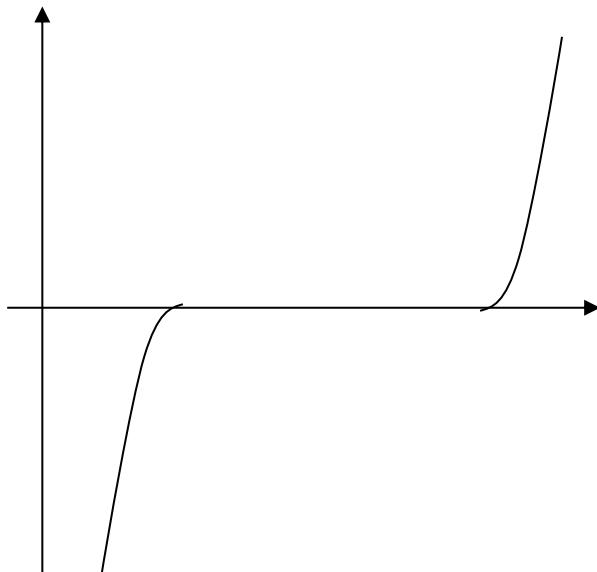
Définition:

Conséquence on n'observera pas l'oxydation dès que $E > E_{\text{éq}}$,
ni la réduction dès que $E < E_{\text{éq}}$.

↳ il existe une plage de potentiel située de part et d'autre de $E_{\text{éq}}$ pour laquelle on n'observe pas de réaction ($i = 0$).

→ on définit des surpotentiels à vide $\left\{ \begin{array}{l} \text{anodique } \eta_{a,0} \text{ tel que} \\ \text{cathodique } \eta_{c,0} \text{ tel que} \end{array} \right.$

Allure de la courbe:



La pente est nulle au voisinage de $E_{\text{éq}}$.

- $\eta_{a,0} =$
- $\eta_{c,0} =$

On peut aussi définir des surpotentiels de seuil :
anodique $\eta_{a,\text{seuil}}$ tel que

cathodique $\eta_{c,\text{seuil}}$ tel que

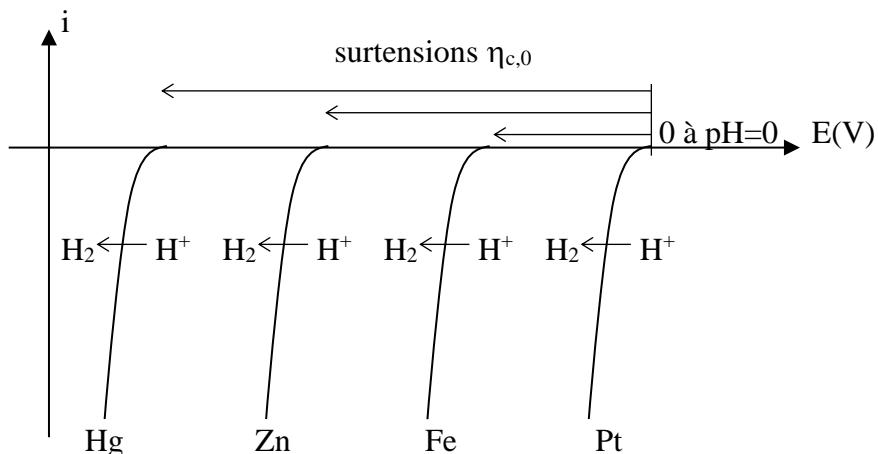
Remarques: il n'y a aucune relation entre $\eta_{a,0}$ et $\eta_{c,0}$
l'un des deux surpotentiels peut être nul.

d) Influence de la nature de l'électrode

Les surpotentiels anodiques et cathodiques dépendent

Exemple des couples de l'eau :

Les couples de l'eau H^+/H_2 et O_2/H_2O sont lents (sauf H^+/H_2 sur Pt).

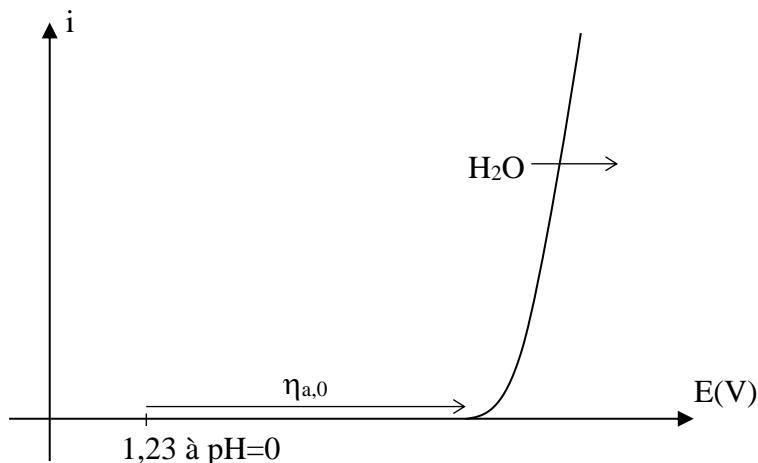


Les échanges électroniques sont 2.10^6 fois plus rapides sur Pt que sur Hg

De gauche à droite : le surpotentiel $|\eta_{c,0}|$ est de plus en plus petite, donc la réduction de H^+ est de plus en plus rapide.

Cet exemple illustre bien le fait que certains couples sont lents ou rapides selon l'électrode utilisée.

Le couple O_2/H_2O est lent sur tous les métaux :



Métal	Pt poli	Titane
$\eta_{a,0}$ (en V)	0.5	1.5

2) Cinétique limitée par le transfert de matière – Courant limite de diffusion

a) Courant limite de diffusion

Lorsque le potentiel E s'éloigne du potentiel d'équilibre, on constate souvent que le courant atteint une intensité limite appelée **courant limite de diffusion**.

En effet, lors d'une oxydation lorsque le courant augmente, la vitesse de la réaction augmente donc on assiste à la disparition du réducteur Red au voisinage de l'électrode et la *diffusion* de cette espèce vers l'électrode devient alors l'étape cinétiquement limitante.

L'étape déterminant la vitesse est dans ce cas

. La vitesse de la réaction est donc

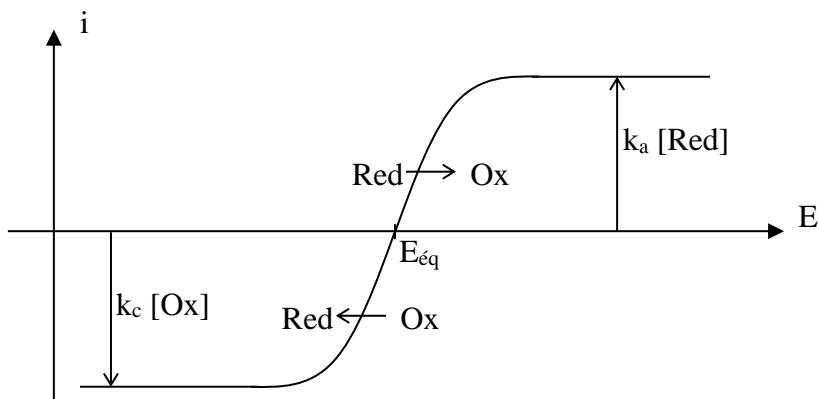
égale à cette vitesse de diffusion indépendante de E . Comme i est proportionnelle à v , on observe donc un *palier* en intensité.

On peut montrer que le courant limite de diffusion est proportionnel à :

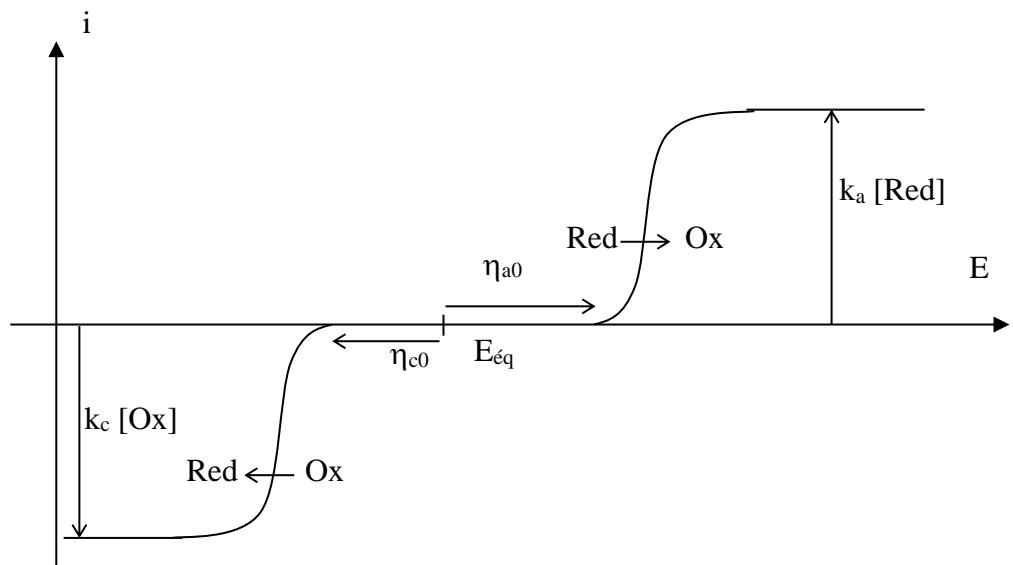
$I_{D_a} = k_a []_{sol}$ avec k_a proportionnelle à la surface S immergée de l'anode et à n
et $I_{D_c} = k_c []_{sol}$ avec k_c proportionnelle à la surface S immergée de la cathode et à n

CE : Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.

Couple rapide:



Couple lent :



Cas où on n'observe pas de palier :

1.

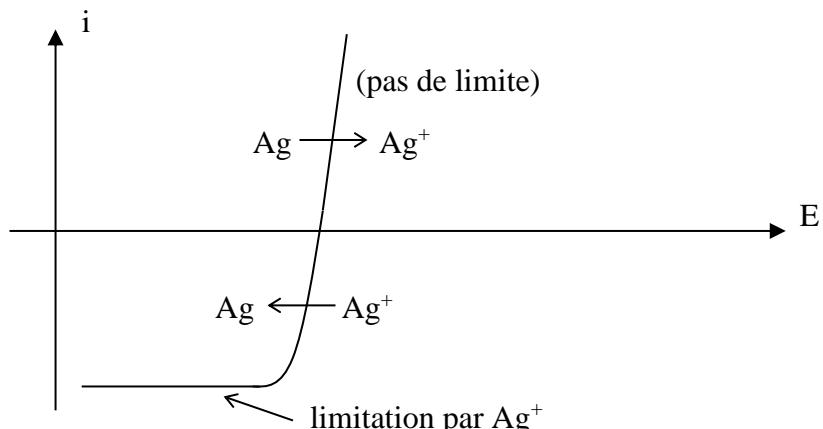
2.

cf 3.

CE : Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.

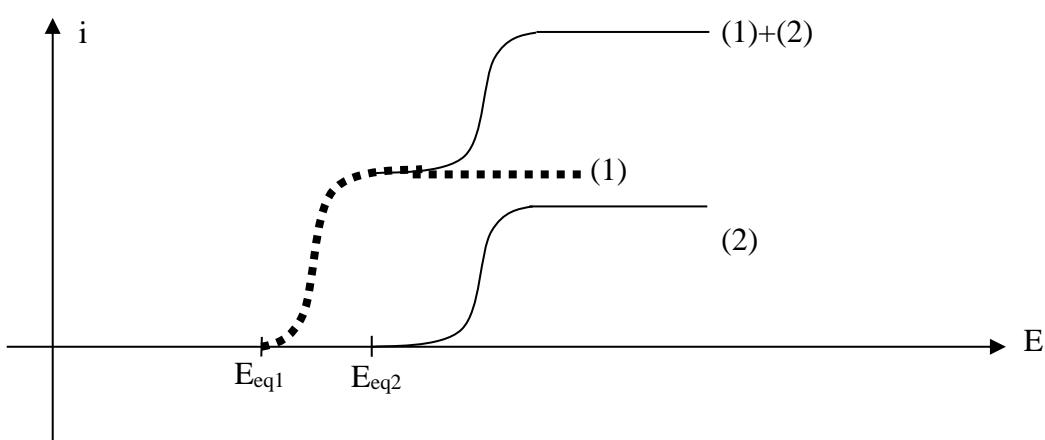
Cas 1 : d'une électrode attaquable

→ électrode Ag avec Ag^+ en solution



b) Vagues successives

Si la solution contient les formes Red_1 et Red_2 de deux couples (1) et (2), l'intensité résultante est la somme algébrique des intensités de chaque couple. Dans le cas où chaque couple présente un palier de diffusion, on observe des vagues successives.



3) Mur du solvant : cas de l'eau

Rappel, les couples de l'eau :

- Réduction cathodique $H(+I) \rightarrow H(0)$

En milieu acide :

En milieu basique :

$$E_1 = E^0(H^+/H_2) - 0,06pH = -0,06pH$$

- Oxydation anodique $O(-II) \rightarrow O(O)$

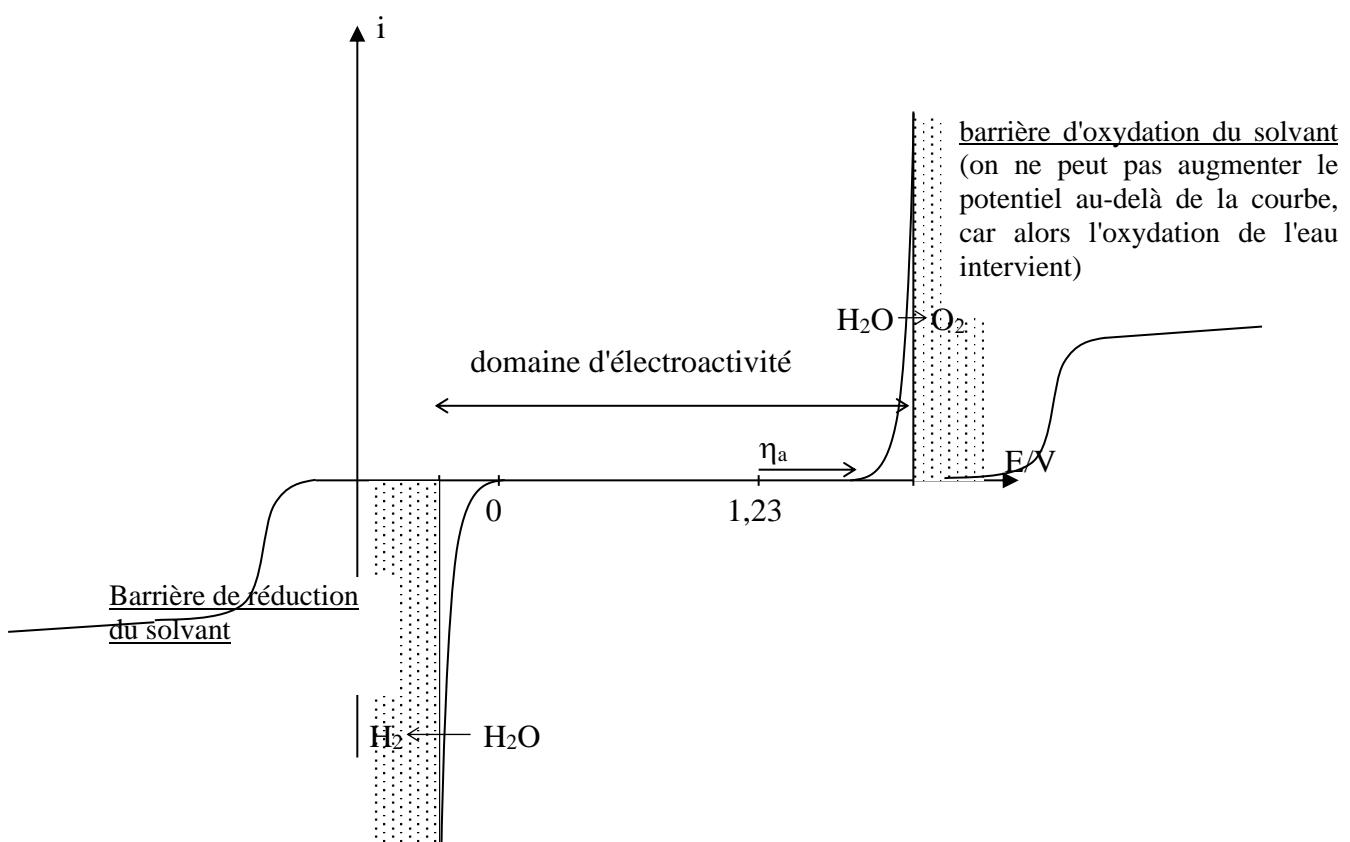
En milieu acide :

En milieu basique :

$$E_2 = E^0(O_2/H_2O) - 0,06pH = 1,23 - 0,06pH$$

L'eau étant le solvant, il n'y a pas de

Tracé à pH=0 : (le couple H^+/H_2 est rapide sur Pt et le couple O_2/H_2O est lent sur Pt).



Remarque : la position de ces murs dépend du pH et de la nature de l'électrode (voir 1d)

Electroactivité d'un électrolyte dans l'eau :

Ces deux barrières de potentiel (murs) définissent le domaine d'électroactivité dans ce solvant : toute espèce dont la branche d'oxydation anodique (ou la branche de réduction cathodique) se situe en dehors de ce domaine ne pourra être réduite (ou oxydée) dans l'eau. On dit que cette espèce est électro-inerte dans l'eau.

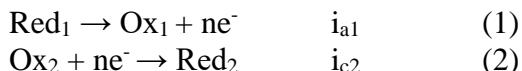
Rajouter les courbes SO_4^{2-}/SO_3^{2-} et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ sur le diagramme de l'eau et conclure :

Utiliser les courbes du 1d pour préciser quelles sont les électrodes à utiliser pour avoir le plus grand domaine d'électroactivité dans l'eau :

III. Utilisation des courbes i-E - Point de fonctionnement

1) Principe de lecture

On va étudier les réactions mettant en jeu 2 couples rédox, l'un subissant une oxydation, et l'autre une réduction. Soit :



Les e^- fournis par (1) seront intégralement captés par (2), car les e^- ne peuvent pas s'accumuler en solution.

Donc :

_____.

Pour que la réaction puisse se produire **cinétiquement**, il faut trouver un potentiel E qui vérifie:

_____.

2) Potentiel mixte

On s'intéresse ici au cas où on place directement en solution le réducteur d'un couple Red_1 et l'oxydant d'un autre couple Ox_2 .

Selon la règle du gamma, la réaction n'est thermodynamiquement possible que si $E_{2,\text{eq}} > E_{1,\text{eq}}$. Mais une réaction thermodynamiquement possible peut être bloquée cinétiquement.

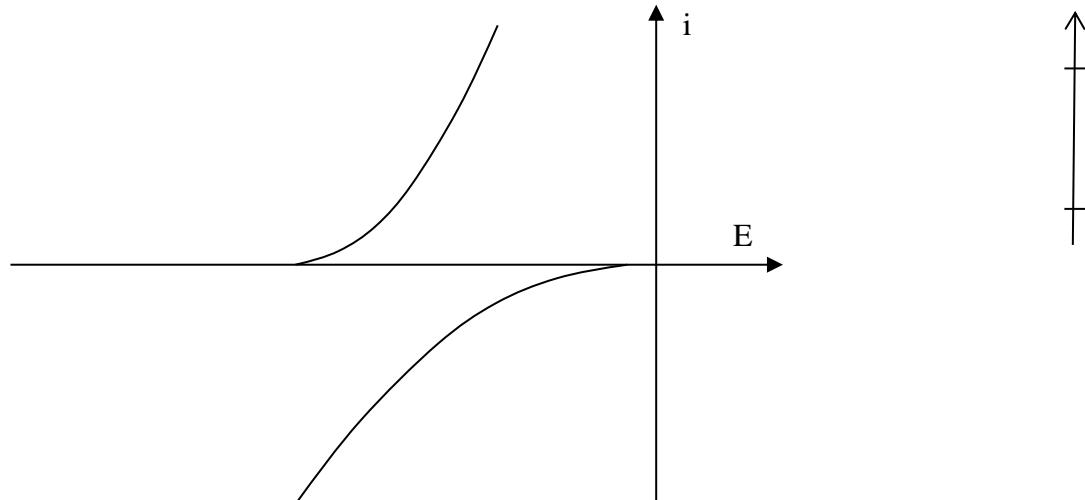
- **1^{er} cas: si $E_{2,\text{eq}} < E_{1,\text{eq}}$ la réaction est thermodynamiquement impossible, une étude cinétique n'a aucun sens.**

Exemple : action d'un acide fort concentré ($\text{pH}=0$) sur le métal argent $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag})=0,80\text{V}$

- **2^{ième} cas : si $E_{2,\text{eq}} > E_{1,\text{eq}}$ la réaction est thermodynamiquement possible**

On fait l'étude cinétique par le tracé de la courbe $i-E$

Exemple : action d'un acide fort ($\text{pH}=0$) sur le magnésium $E^0(\text{Mg}^{+2}/\text{Mg})=-2,37\text{V}$



Dans ce cas de figure, on peut trouver une valeur de E qui vérifie $i_a = |i_c|$, c'est le potentiel mixte E_M .

Retenons que :

- Le **potentiel mixte** d'un système en réaction

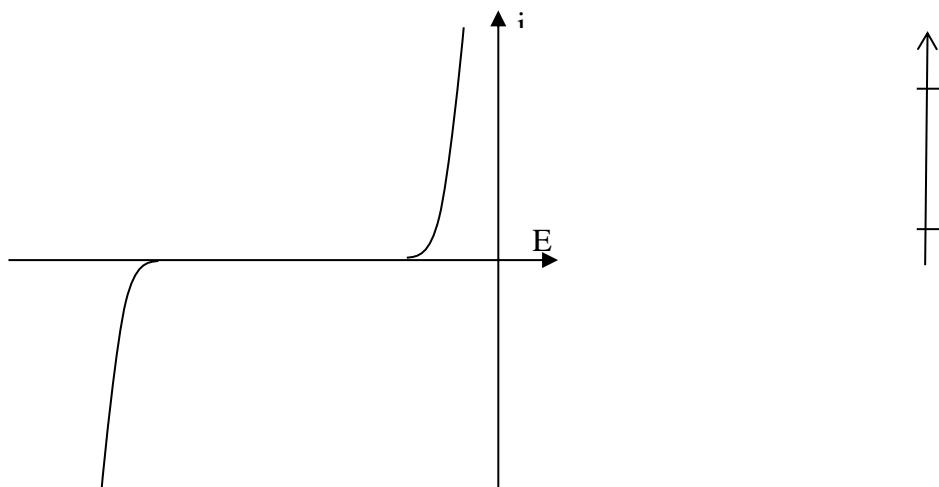
Dans le cas de l'oxydation d'un métal en l'un de ses ions, le potentiel mixte est appelé

CE : Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.

➤ 3^{ème} cas : $E_{2,\text{eq}} > E_{1,\text{eq}}$ mais surpotentiels importantes

Exemple : action d'un acide fort concentré ($\text{pH}=0$) sur le métal plomb $E^0(\text{Pb}^{+2}/\text{Pb})=-0,13\text{V}$

La réaction est-elle thermodynamiquement possible ?



Mais on ne pourra trouver aucun potentiel pour lequel: $i_a = |i_c| \neq 0$

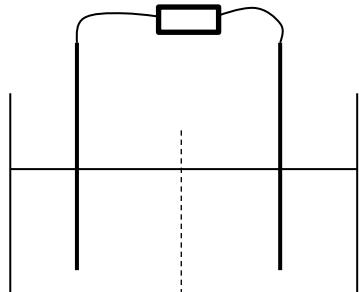
La réaction ne peut se faire:

3) Cas d'une pile

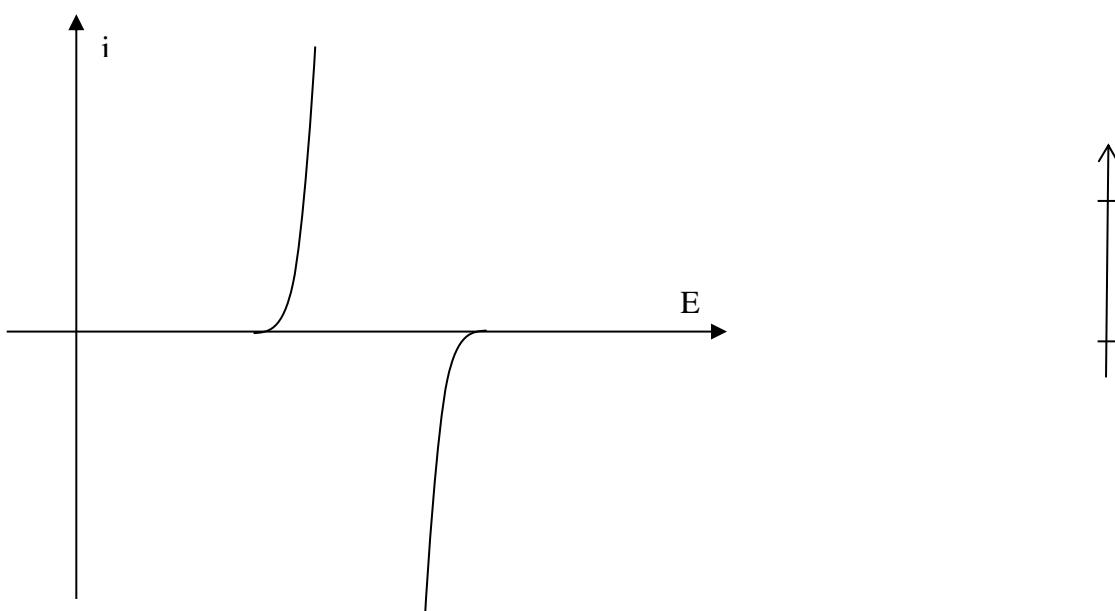
C'est une cellule électrochimique constituée de deux demi-piles : (1)=pôle (-) ; (2)=pôle(+) telles que $E_{2,\text{eq}} > E_{1,\text{eq}}$. Il se produit :

- L'oxydation anodique :
- La réduction cathodique :

Le bilan global est la réaction spontanée (thermodynamiquement possible) :



La tension à vide prévue par la thermo est $E_{\text{pile}} =$
mais on constate expérimentalement que la tension U délivrée par la pile est
toujours inférieure à celle prévue par la thermodynamique.



Puisque le même courant parcourt l'anode et la cathode $i = i_a = |i_c|$ cela permet de placer les points de fonctionnement anodique A et cathodique C et de lire les surpotentiels anodique $\eta_{a(i)} > 0$ et cathodique $\eta_{c(i)} < 0$
En fait, on a en plus **un terme ohmique** dû à la résistance de la solution, donc pour un courant d'intensité i :

$$U = \underbrace{\Delta E_{\text{eq}}}_{\text{Thermo}} - (\underbrace{\eta_{a(i)} + |\eta_{c(i)}|}_{\text{Cinétique}}) - \underbrace{Ri}_{\text{ohmique}}$$

où R est la résistance de la cellule électrochimique et U est la tension aux bornes de la pile

La tension à vide est

CE : Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique.

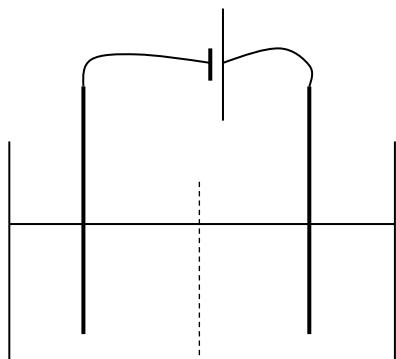
4) Cas d'un électrolyseur

Lors d'une électrolyse, on force la réaction à se faire dans le sens inverse du sens spontané par apport d'énergie électrique. On dispose donc d'un générateur qui impose le sens du courant.

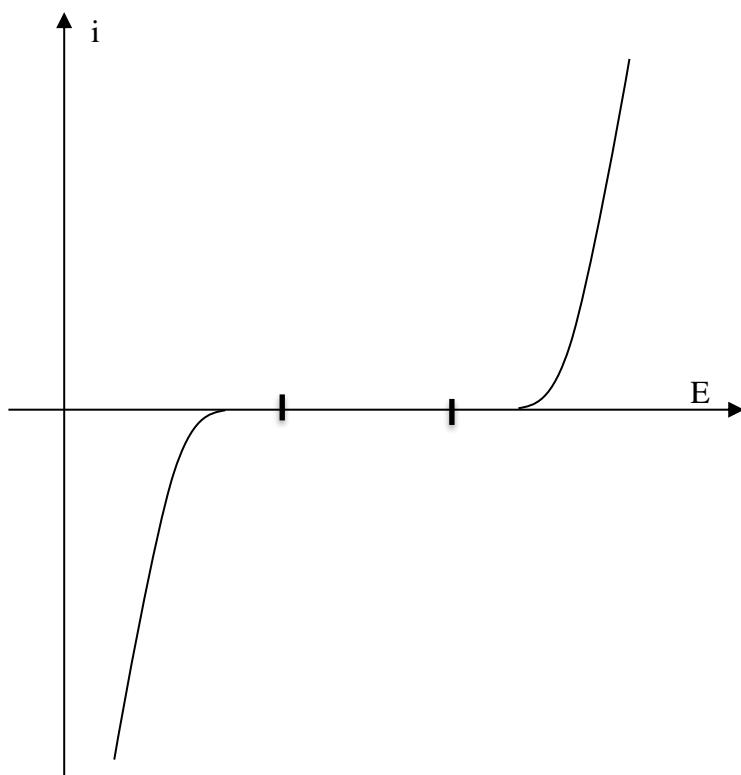
Il impose une ddp U aux bornes de la cellule d'électrolyse.

On se place dans le cas $E_{2,eq} > E_{1,eq}$.

Rappel des signes des électrodes et de position de l'anode et de la cathode :



Bilan de la réaction d'électrolyse (sens thermodynamiquement impossible) :



La thermodynamique prévoit qu'il faut appliquer la tension minimale : $\Delta E_{eq} =$

Mais la cinétique prévoit une tension minimale (ou seuil) (à courant nul) de $U_{min} =$

Pour un courant $i = i_a = |i_c|$, on place les points de fonctionnement anodique A et cathodique C puis on lit sur la courbe i-E la tension de fonctionnement $\Delta E_{(i)} = E_A - E_C =$

En fait, on a en plus **un terme ohmique** dû à la résistance de la solution et surtout de la jonction, le générateur doit donc appliquer la tension U :

$$U =$$

avec R la résistance de la cellule électrochimique

La tension minimale à imposer est $U_{min} =$

CE : Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.