

Chapitre C4. Description des courbes intensité-potentiel

INTRO :

L'étude d'une réaction chimique est incomplète si on se limite aux **aspects thermodynamiques** : une réaction spontanée peut être très lente, on parle de « blocage » cinétique, cf § D. Il faut donc aussi tenir compte des **aspects cinétiques**.

On s'intéresse à une **réaction électrochimique** qui consiste en un **transfert d'électrons à la surface d'une électrode en contact avec une solution électrolytique**. On montre que la **vitesse** d'une telle réaction est proportionnelle à l'**intensité** du courant circulant dans l'électrode où se déroule l'oxydation ou la réduction. Les aspects **thermodynamiques** sont, quant à eux, associés au **potentiel** de l'électrode. On peut donc étudier le fonctionnement d'un système électrochimique sur les **plans cinétique et thermodynamique** à l'aide d'un **outil graphique** : les **courbes intensité-potentiel** $i = f(E)$. Dans ce chapitre, on analyse l'allure de ces courbes et on les exploitera au ChC5 pour étudier les phénomènes de corrosion et les dispositifs électrochimiques (pile, et électrolyseur).

Buts de ce chapitre : interpréter l'allure de courbes $i = f(E)$ en lien avec les caractères rapide/lent et spontané/forcé d'une réaction d'oxydo-réduction.

Prérequis :

MPSI : Cinétique chimique ; Electrocinétique

MP : C3 Thermodynamique de l'oxydo-réduction

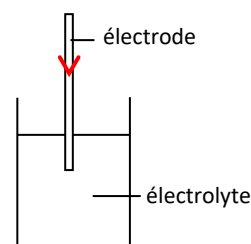
Plan du chapitre :

A) Grandeurs cinétique et thermodynamique.....	1
1) Demi-pile.....	1
2) Courant : convention d'orientation et lien avec la vitesse de réaction	2
3) Potentiel d'électrode	2
B) Obtention des courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$)	2
1) Montage à trois électrodes	3
2) Allure générale des courbes $i = f(E)$	3
C) Analyse de l'allure des courbes $i = f(E)$	4
1) Système lent / rapide – surpotentiel à vide (transfert électronique dans l'électrode).....	4
2) Limitation en courant par diffusion (transfert ionique dans la solution).....	5
3) Domaine d'inertie électrochimique du solvant - Murs du solvant	6
4) Vagues successives.....	7
D) Exploitation des courbes $i = f(E)$: Réaction spontanée - Potentiel mixte	7
Annexe : Interprétation d'une courbe intensité-potentiel obtenue expérimentalement	8

A) Grandeurs cinétique et thermodynamique

1) Demi-pile

Une ½ pile est un ensemble constitué par les deux **espèces du couple** ox et red (sous forme de soluté, solide ou gaz) et un **électrolyte** en contact avec **une électrode conductrice**. L'électrode peut être l'une des espèces du couple ou une espèce inerte (Pt ou C_(graphite)).



2) Courant : convention d'orientation et lien avec la vitesse de réaction

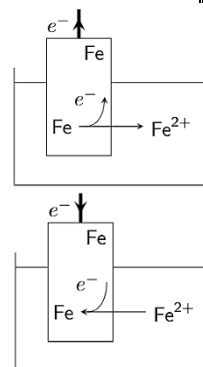
La demi-pile est, a priori, incluse dans un circuit fermé.

CONVENTION D'ORIENTATION DU COURANT :

On flèche i comme indiqué sur le schéma : i « descend » le long de l'électrode en direction de la solution = i « plonge » dans la solution.

Si l'électrode est une **anode** : il y a oxydation à la surface de l'électrode alors les électrons, libérés au niveau de l'électrode, « remontent » le long de l'électrode, le courant circule donc effectivement selon le sens choisi $\Rightarrow i_a > 0$: le **courant anodique est positif**.

Si l'électrode est une **cathode** : il y a réduction à la surface de l'électrode alors les électrons, apportés par le circuit électrique, « descendent » le long de l'électrode, le courant circule donc effectivement selon le sens opposé au sens choisi $\Rightarrow i_c < 0$: le **courant cathodique est négatif**.



On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation de *red* : $\delta \text{red} \rightarrow \beta \text{ox} + n e^-$

La vitesse $v = \frac{d\xi}{dt} (*)$ de la réaction d'oxydation de *red* est proportionnelle au courant i :

$$i = nFv$$

Avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la $\frac{1}{2}$ équation / réaction électrochimique
 F la constante de Faraday : $F = N_a e \approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette relation illustre le lien entre intensité électrique et cinétique d'une réaction.

🔄 **Démonstration à connaître** : Démontrer cette relation.

(*) ⚡ On s'intéresse ici la vitesse de réaction en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ alors qu'en MPSI, on travaille généralement avec la vitesse *volumique* de réaction (grandeur intensive) en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$

3) Potentiel d'électrode

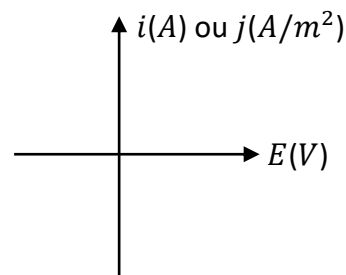
La grandeur thermodynamique qui caractérise un couple d'oxydoréduction est son **potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction $E(\text{Ox}/\text{Red})$** , exprimé en V , qui dépend :

- des **activités** des espèces intervenant dans la demi-équation d'oxydoréduction ;
- de l'**intensité** circulant dans l'électrode.

B) Obtention des courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$)

Pour comprendre de façon globale les phénomènes ayant lieu à une électrode, on trace la **courbe intensité-potentiel ($i = f(E)$)** où sont représentés :

- en **abscisse**, le **potentiel E** de l'électrode à la surface de laquelle se déroulent les réactions redox. Cette électrode est appelée **électrode de travail** (en Fe, Zn, Pt... selon le couple redox étudié) ;
- en **ordonnée**, l'**intensité i** du courant traversant l'électrode (sens du courant correspondant à la convention § A).



NB : On peut aussi tracer des courbes $j = f(E)$ avec j la **densité de courant $j = \frac{i}{S}$** en $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$. j permet de s'affranchir de la surface *active* S de l'électrode où se déroulent les réactions redox.

1) Montage à trois électrodes

Les courbes $i = f(E)$ s'obtiennent par un **MONTAGE EXPERIMENTAL à TROIS ELECTRODES** :

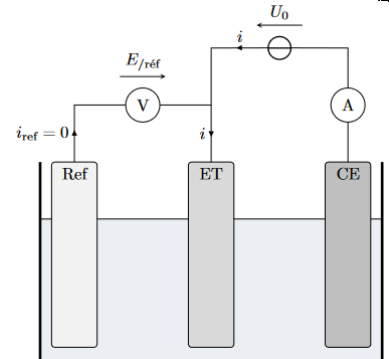
- L'**électrode de travail** (E.T.);
- La **contre-électrode** (C.E.) ou **électrode auxiliaire**, chimiquement inerte (fil de Pt par exemple) ;
- L'**électrode de référence** (Réf), dont le **potentiel est fixe** $E_{réf}$ (= référence de potentiel).

Les trois électrodes sont en contact avec la même solution électrolytique.

Ce montage, cf ci-contre, permet de mesurer simultanément :

- l'**intensité i** circulant entre E.T. et C.E. On forme une maille contenant C.E., un générateur, un ampèremètre, E.T. et l'**électrolyte**.
- la **différence de potentiel** $U = E - E_{réf}$ entre E.T. et Réf. On place pour cela un voltmètre entre E.T. et Réf qui n'est parcourue par aucun courant (résistance très grande du voltmètre).

On fait varier la fém du générateur et on mesure (i, U).



NB : Le montage à 3 électrodes donne accès à la tension U entre l'électrode de travail et l'électrode de référence $U = E - E_{réf}$.

Afin d'obtenir le **potentiel de l'électrode de travail** E , on calcule $E = U + E_{réf}$.

2) Allure générale des courbes $i = f(E)$

En l'absence de courant circulant dans l'électrode de travail ($i = 0$), le potentiel de l'électrode est nommé **potentiel d'équilibre**, il s'agit du **POTENTIEL DE NERNST** :

$$E(i = 0) = E_{eq} = E_{Nernst}$$

et il se calcule via la relation de Nernst.

Si un courant circule dans l'électrode de travail ($i \neq 0$), une réaction électrochimique se déroule et le potentiel E de l'électrode de travail est différent du potentiel d'équilibre.

On définit le **SURPOTENTIEL** (aussi appelé *surtension*) :

$$\eta = E - E_{eq}$$

La valeur du surpotentiel dépend notamment de l'intensité qui traverse l'électrode de travail :

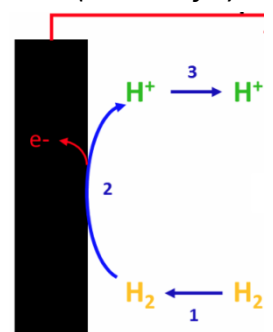
- ♦ $\eta > 0 \Leftrightarrow i \geq 0$, l'électrode de travail est une **anode**.
- ♦ $\eta < 0 \Leftrightarrow i \leq 0$, l'électrode de travail est une **cathode**.

La partie de la courbe correspondant à $i > 0$ (resp^t $i < 0$) est nommée **branche anodique** (resp^t **cathodique**).

Rq : Les deux branches sont de forme exponentielle au voisinage du potentiel d'équilibre (loi de Tafel).

Pour qu'une réaction électrochimique ait lieu à une électrode, une entité (réactif) doit d'abord s'en approcher (1), réagir (2) puis le produit de la réaction doit s'éloigner de l'électrode (3).

Ces divers mécanismes impactent la vitesse d'une réaction électrochimique et donc l'intensité du courant mesuré. Dans la suite, on fait le lien entre l'allure des courbes $i = f(E)$ et ces mécanismes.



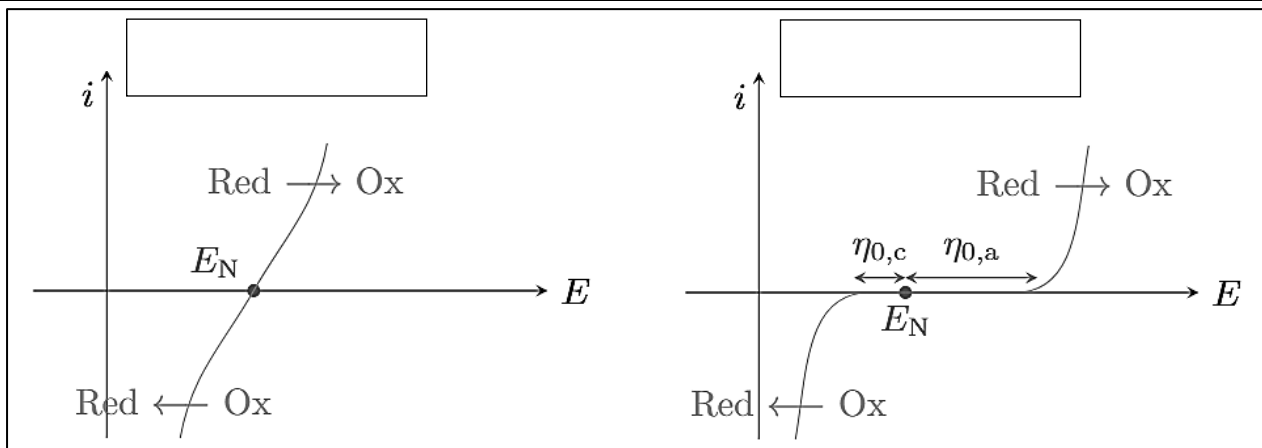
C) Analyse de l'allure des courbes $i = f(E)$

1) Système lent / rapide – surpotentiel à vide (transfert électronique dans l'électrode)

DEFINITIONS :

La différence entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'équilibre pour obtenir un courant anodique ou cathodique *notable* est appelé SURPOTENTIEL A VIDE ou SURPOTENTIEL DE SEUIL (anodique $\eta_{0,a} > 0$ ou cathodique $\eta_{0,c} < 0$).

Si ce surpotentiel est nul, le système est dit RAPIDE. Dans le cas contraire, il est qualifié de LENT.



	Système rapide	Système lent
$i > 0$	$E > E_{\text{éq}}$	$E > E_{\text{éq}} + \eta_{0,a}$
$i < 0$	$E < E_{\text{éq}}$	$E < E_{\text{éq}} + \eta_{0,c}$

NB : - Le terme « à vide / seuil » et l'indice 0 des surpotentiels sont souvent sous-entendus.
- Si le système est lent, la mesure du potentiel d'électrode à courant nul est imprécise.

Le surpotentiel est relié à la cinétique du transfert d'électrons à la surface de l'électrode.

Il faudra fournir plus d'énergie au système au travers d'un surpotentiel cathodique ou anodique afin de rendre possible le transfert d'électrons et de pouvoir mesurer un courant électrique non nul.

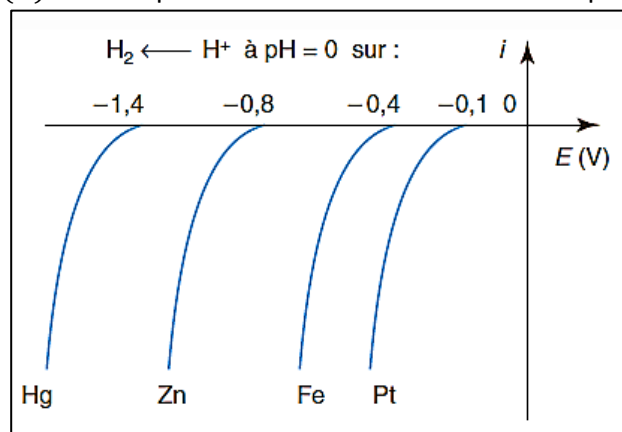
- ♦ Comparaison de deux systèmes : Plus la $\frac{1}{2}$ équation associée à un système redox est « compliquée », plus il est probable que le système soit lent ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ plus rapide que $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).
- ♦ La rapidité d'un système redox donné dépend de la nature chimique de l'électrode utilisée et de son état de surface.

Ex : Le graphique ci-contre rassemble les courbes $i = f(E)$ cathodiques d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol. L^{-1} ($E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$) :

- C.E. est en platine ;
- Réf est une électrode au calomel saturé ;
- on fait varier la nature de E.T. (Pt, Fe, Zn et Hg).

Le surpotentiel cathodique à vide sur le mercure ($\eta_c(\text{Hg})$) est plus important (en valeur absolue) que celle sur le zinc ($\eta_c(\text{Zn})$), sur le fer ($\eta_c(\text{Fe})$) et sur le platine ($\eta_c(\text{Pt})$).

Le transfert d'électrons est donc plus lent à s'opérer sur le mercure que sur le zinc ou le fer ou le platine.



2) Limitation en courant par diffusion (transfert ionique dans la solution)

L'expérience montre qu'il existe, dans la plupart des cas, pour une électrode de travail donnée, des **VALEURS LIMITES DE COURANTS** anodique et cathodique, cf figure 1.

Ce phénomène est lié à la **vitesse limite du transport de matière** entre la solution et l'électrode.

En effet, pour que les réactions (oxydation et/ou réduction) aient lieu à l'électrode, il faut que les **réactifs, présents dans la solution, migrent en direction de l'électrode**.

On a deux modes de transport de matière de la solution vers l'électrode : la convection (mouvement macroscopique du solvant par agitation de la solution) et la diffusion (due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution).

On parle de limitation par diffusion lorsque le **transport par diffusion est cinétiquement limitant**.

Les **COURANTS DE DIFFUSION LIMITES** i_D sont **proportionnels** aux **concentrations** des espèces électro-actives en solution et à la **surface immergée** de l'électrode.

Il n'y a **pas de courant de diffusion limite** pour les espèces ultra majoritaires telles que le **solvant** et le **métal** (i.e. si l'électrode joue le rôle du réducteur), cf figure 2.

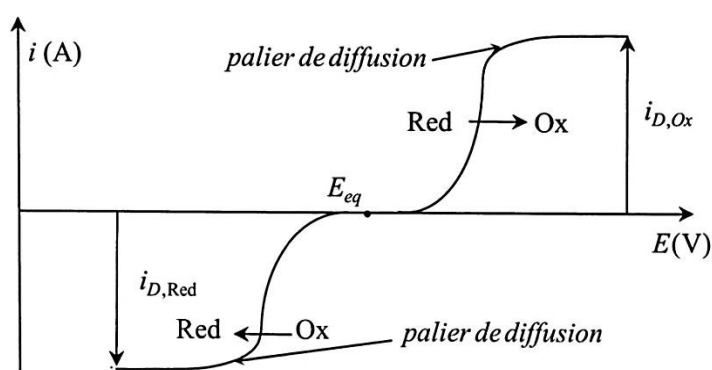


Figure 1 : Cas où red et ox sont des **solutés**

$i_{D,Ox}$ est proportionnel à $[red]$ en solution

$i_{D,Red}$ est proportionnel à $[ox]$ en solution

Rq : i_D est proportionnel à :

$[X]$ la concentration de l'espèce X électro-active ; S la surface active de l'électrode ; n le nombre d'électrons échangés et D le coefficient de diffusion de l'espèce X .

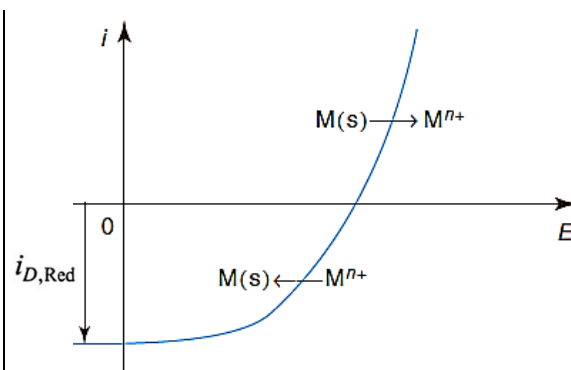
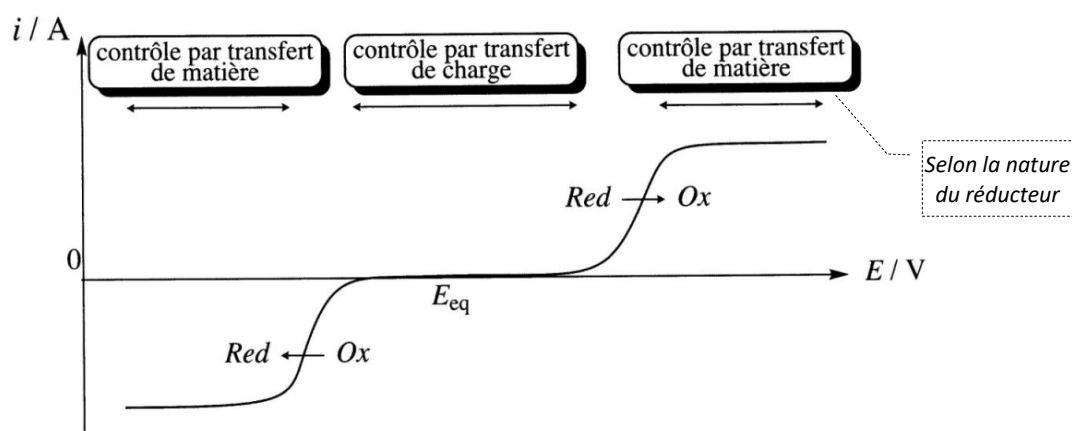


Figure 2 : Cas où ox est le soluté M^{n+} et red est le **métal** $M(s)$ constituant l'électrode
→ Pas de courant anodique limite

BILAN : contrôle cinétique → surpotentiels et courant(s) de diffusion limite



➡ **Exercice classique :** Le couple $Cu^{2+}/Cu(s)$ est un système rapide. Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potential avec $[Cu^{2+}] = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **Donnée :** $E^\circ(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34 \text{ V}$.

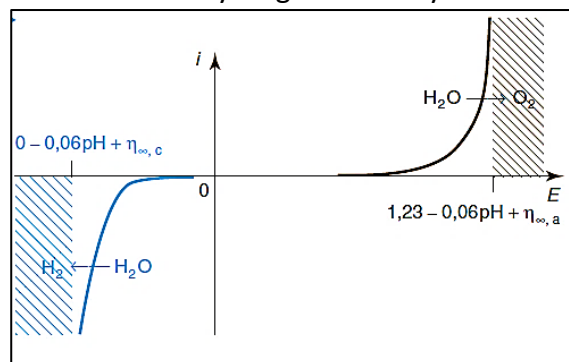
3) Domaine d'inertie électrochimique du solvant - Murs du solvant

Lorsque l'on considère une phase aqueuse, l'eau peut être réduite en dihydrogène ou oxydée en dioxygène.

DEFINITIONS :

Les courbes $i = f(E)$ des couples du solvant sont appelées **MURS DU SOLVANT**.

Ils encadrent le **DOMAINE D'INERTIE ELECTROCHIMIQUE** du solvant qui est l'intervalle de potentiel où le solvant peut être utilisé sans être oxydé ou réduit.



La position des murs du solvant dépend du pH et de la nature de l'électrode employée.

La **largeur** minimale du **domaine d'inertie électrochimique du solvant eau** est de **1,23V**. Il peut être **étendu** selon la **nature de l'électrode** du fait de surpotentiels, cf ci-dessous.

☞ Exercice classique : Justifier la valeur de la largeur minimale du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Variabilité du domaine d'inertie électrochimique de l'eau :

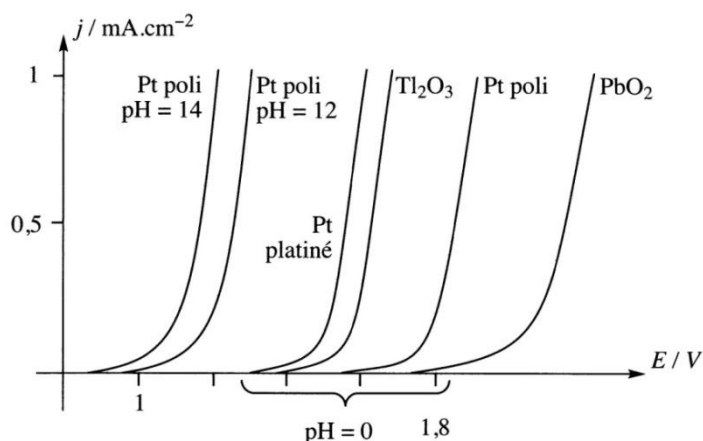
◆ Les documents ci-contre concernent l'oxydation de l'eau pour différents matériaux d'électrode et à différents pH.

Rappel : $E^\circ(O_2(g)/H_2O) = 1,23 \text{ V}$ à 25°C .

Rq : Pt platiné : platine métallique recouvert de platine finement divisé → grande surface d'échange.

◆ Pour la réduction de l'eau, cf courbes § C.1.

Matériau	Pt platiné	Pt poli	Tl ₂ O ₃	PbO ₂
Surtension / V	0,19	0,50	0,34	0,58



On ne peut pas observer l'oxydation ou la réduction d'une espèce dont la courbe $i = f(E)$ est située en dehors du domaine d'inertie électrochimique du solvant.

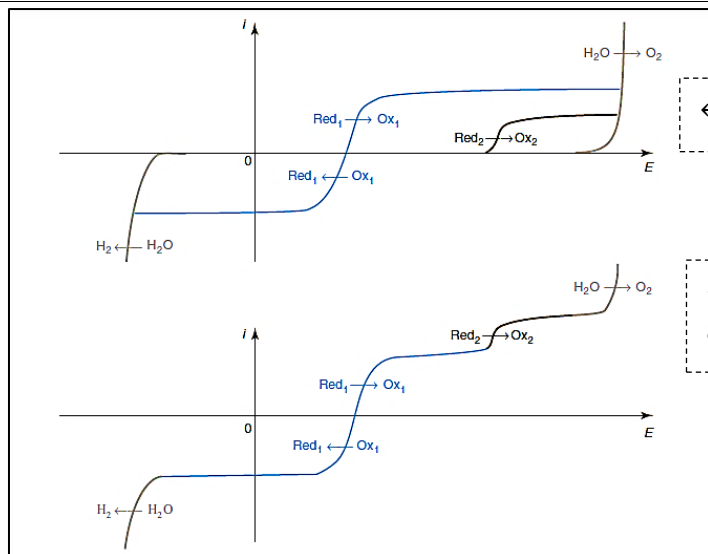
Soit un couple de potentiel de Nernst E

Si $E < E^\circ_{H_2O/H_2} - 0,06.pH + \eta_{0,c}$, l'oxydant du couple est électroinactif

Si $E > E^\circ_{O_2/H_2O} - 0,06.pH + \eta_{0,a}$, le réducteur du couple est électroinactif

4) Vagues successives

Si plusieurs couples redox sont présents au niveau d'une électrode, l'intensité mesurée, qui traverse l'électrode, est la **somme des intensités des différents couples** : on parle de **VAGUES** (d'oxydation ou de réduction) **SUCCESSIVES**.



← Courbes propres à chaque couple

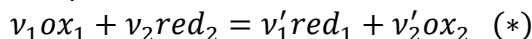
← Intensité mesurée : somme des intensités associées aux différents couples.

D) Exploitation des courbes $i = f(E)$: Réaction spontanée - Potentiel mixte

On présente ici l'intérêt des courbes $i = f(E)$ pour étudier une réaction d'oxydoréduction.

A $t = 0$, on met en présence l'oxydant d'un couple ox_1 et le réducteur d'un autre couple red_2 .

L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction est la suivante :



La réaction n'est spontanée que si $(E_{Nernst,1})_{t=0} > (E_{Nernst,2})_{t=0}$ (cf ChC3). Mais une réaction spontanée peut être bloquée cinétiquement.

L'étude de la **cinétique de la réaction** s'appuie sur l'**analyse de deux courbes $i = f(E)$** : la branche cathodique $ox_1 \rightarrow red_1$ et la branche anodique $red_2 \rightarrow ox_2$.

Le point de fonctionnement du système est tel que :

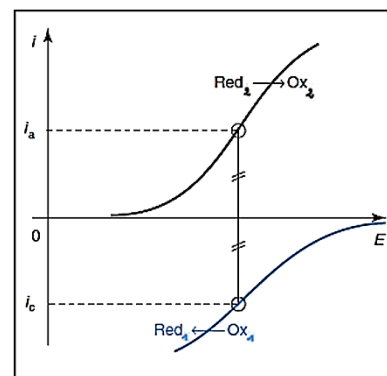
- Le potentiel d'oxydoréduction E prend une unique valeur, identique pour tous les couples mis en contact : on parle d'**unicité du potentiel d'oxydoréduction**.
- Les courants anodique et cathodique doivent être exactement opposés : $i_a = -i_c$. En effet, la charge ne pouvant s'accumuler, les électrons cédés par red_2 sont intégralement captés par ox_1 .

♦ On appelle **POTENTIEL MIXTE** la valeur du potentiel d'oxydoréduction $E_m = E_a = E_c$ telle que $i_a = -i_c = i$.

La réaction (*) est d'autant plus rapide que $i = i_a = -i_c$ est élevé.

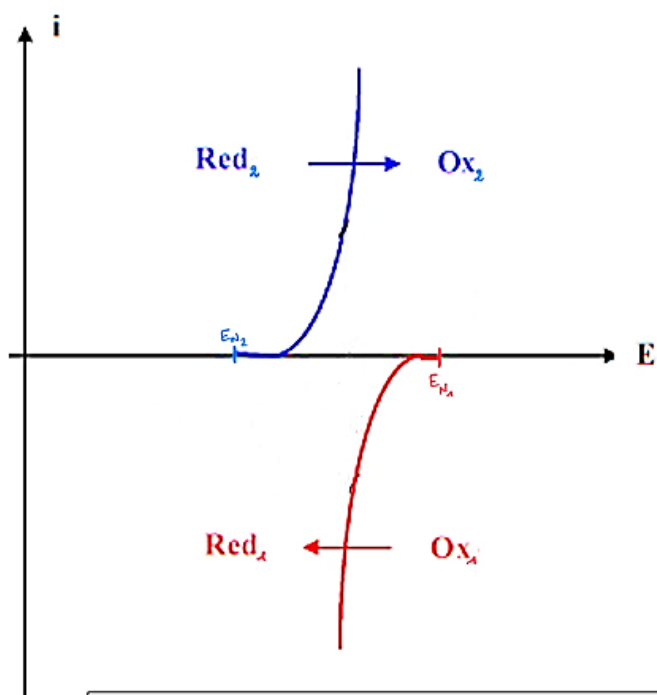
♦ Une réaction spontanée n'a réellement lieu que s'il existe un potentiel mixte, pour lequel $i_a = -i_c = i > 0$.

Dans le cas contraire, on dit qu'il y a **blocage cinétique**.



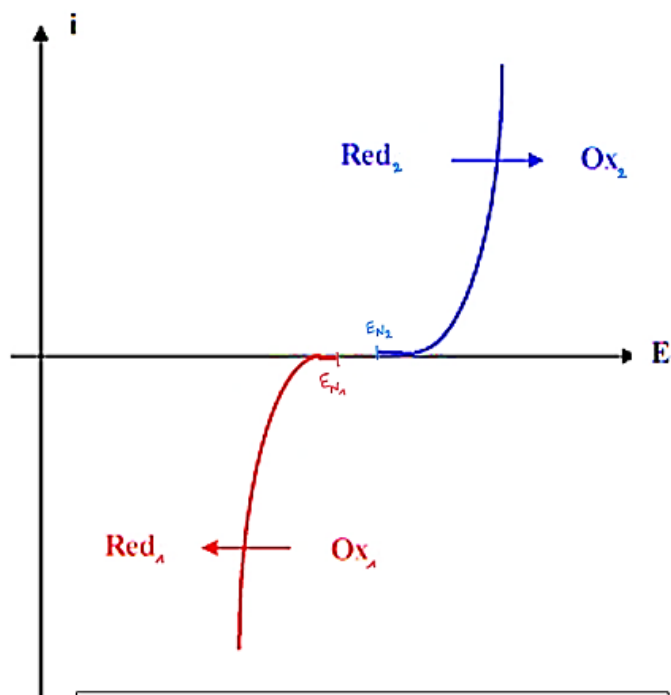
Lien allures de courbes $i = f(E)$ et aspects thermodynamiques (a) et cinétiques (b)

- Courbes $i = f(E)$ pour la réaction $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \longrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow 4$ situations différentes :



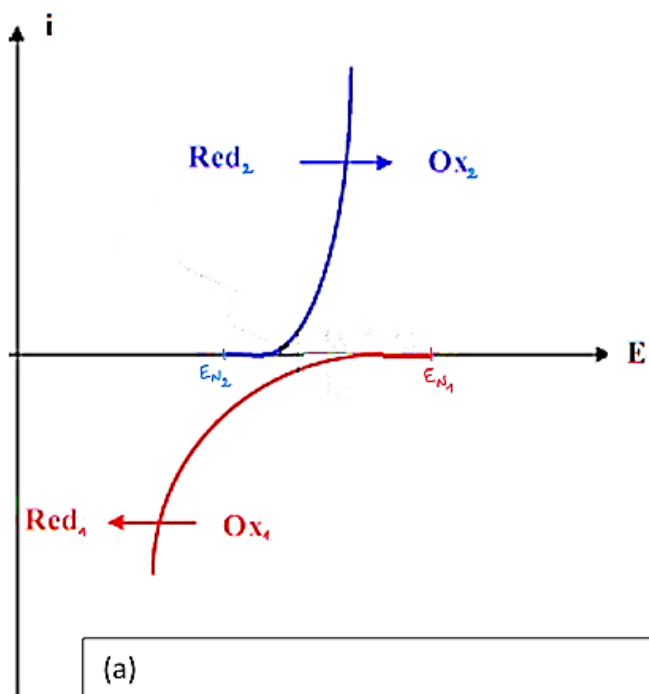
(a)

(b)



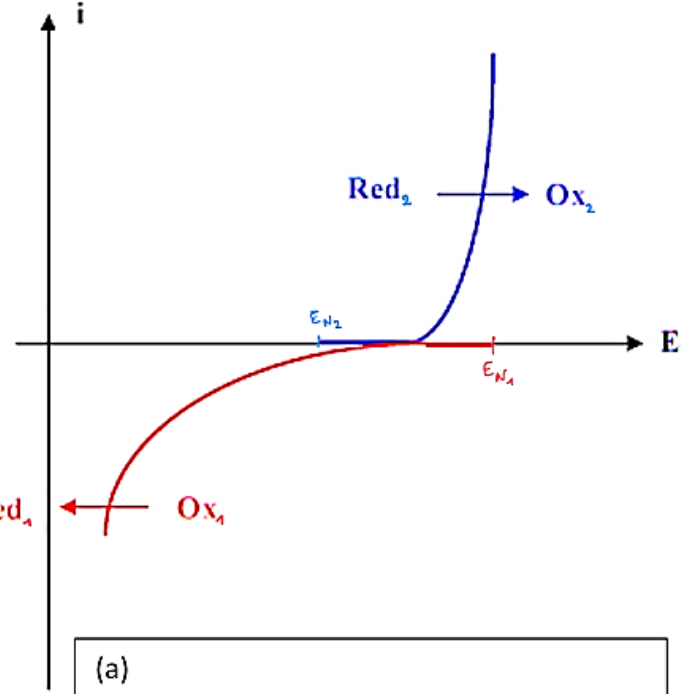
(a)

(b)



(a)

(b)



(a)

(b)

Annexe : Interprétation d'une courbe intensité-potentiel obtenue expérimentalement (cf TP9)

Etude du couple $Fe(+III)/Fe(+II)$

On trace la courbe $i = f(E)$ du couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ sur une électrode de travail de platine.

La contre-électrode est une électrode de graphite et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) : $E_{ECS} = 244 \text{ mV}$.

La solution électrolytique est réalisée à partir :

- d'une solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium ($4 K^+, Fe(CN)_6^{4-}$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- et d'une solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium ($3 K^+, Fe(CN)_6^{3-}$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1^e solution : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0$

Dans un bécher de 150 mL, on mélange 50 mL de chacune des solutions ci-dessus.

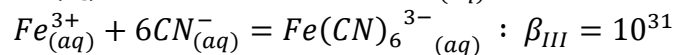
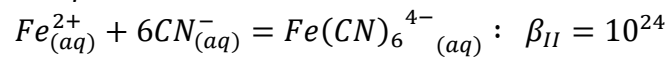
2^e solution : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0/2$

Dans un bécher de 250 mL, on dilue d'un facteur 2 la solution précédente.

Données :

$$E^\circ(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

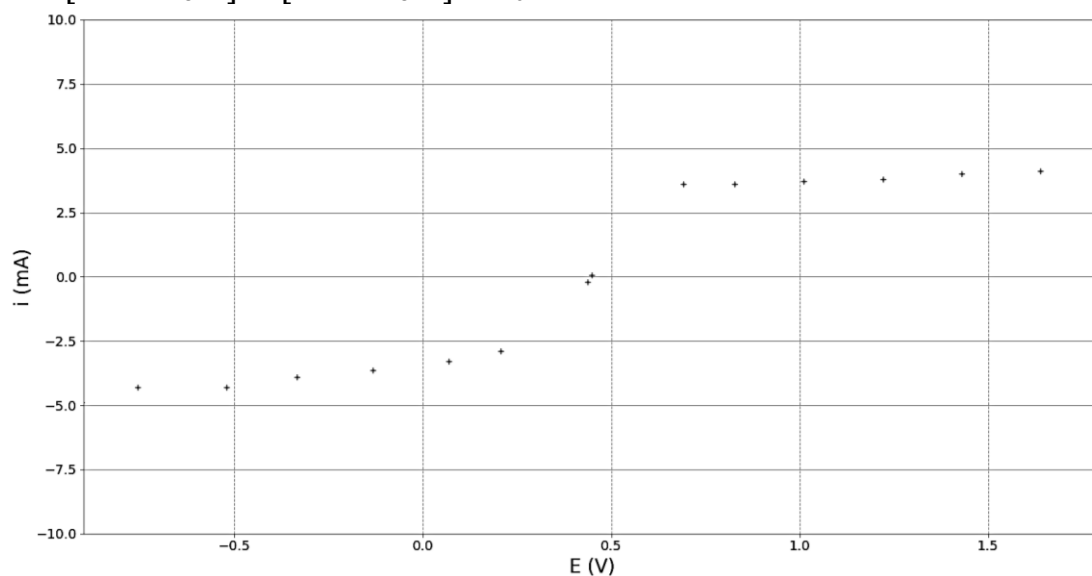
Constantes d'équilibre de complexation :



Courbes pour $E \in [-0,9 \text{ V}; 2,0 \text{ V}]$

→ § C.1

1^e solution : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0$



🔄 Analyse

Interpréter l'allure de la courbe obtenue en identifiant les oxydation ou réduction ayant lieu sur l'électrode de travail en fonction de la valeur du potentiel E .

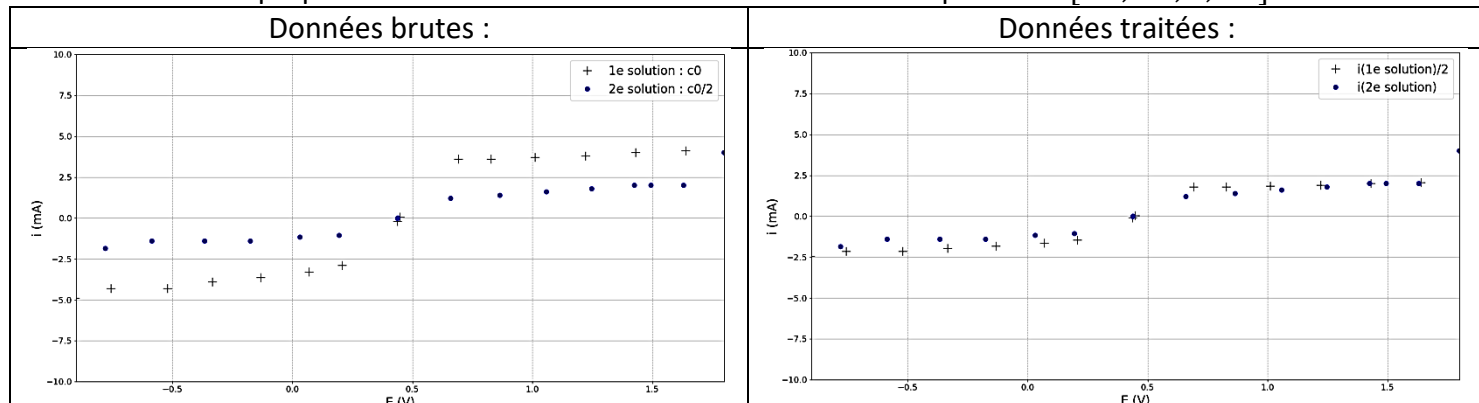
Le système $Fe(+III)/Fe(+II)$ sur Pt est-il rapide / lent ?

Déterminer la valeur théorique du potentiel d'équilibre du couple $Fe(+III)/Fe(+II)$. Commenter.

→ § C.2

2^e solution : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0/2$

Superposition des courbes des deux séries de mesures pour $E \in [-0,9 V; 2,0 V]$



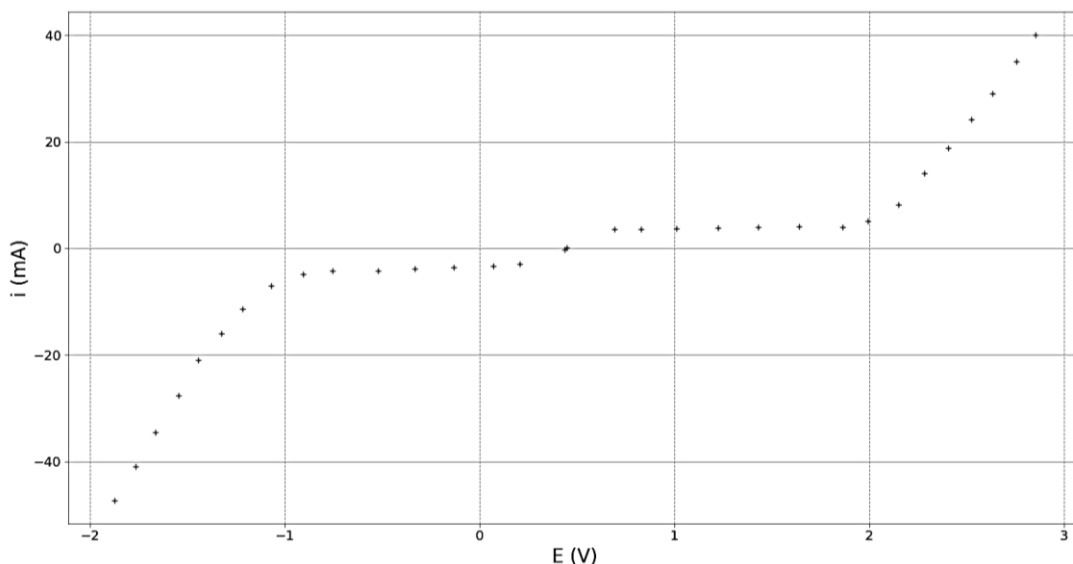
➡ Analyse

Comparer et interpréter les courbes obtenues.

Courbe pour $E \in [-2, 3 V; 3, 3 V]$

→ § C.3-C.4

1^e solution : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0$



➡ Analyse

Interpréter l'allure de la courbe obtenue en identifiant les oxydations ou réductions ayant lieu sur l'électrode de travail en fonction de la valeur du potentiel E .