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 thermodynamiquement favorisée 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, cf § A.2. 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 le phénomène de corrosion et les dispositifs électrochimiques (pile, électrolyseur, accumulateur).

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 redox.

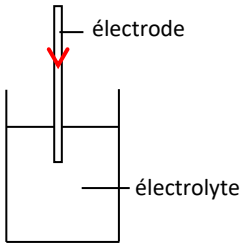
Prérequis :
MPSI : Cinétique chimique ; Electrocinétique
MP : C3 Thermodynamique de l'oxydo-réduction

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 ($\boldsymbol{i = f(E)}$) 2
1) Montage à trois électrodes 3
2) Allure générale des courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$ 3
C) Analyse / exploitation des courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$ 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) Réaction spontanée et courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$ – Potentiel mixte 7

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.
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 $\Longrightarrow i_a > 0$: **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 $\Longrightarrow i_c < 0$: **le courant cathodique est négatif.**

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

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

$$\boxed{\boldsymbol{i = n\mathcal{F}\mathrm{v}}}$$

Avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la ½ équation / réaction électrochimique
$\mathcal{F}$ la constante de Faraday : $\mathcal{F} = N_a e \approx 96500\ C.mol^{-1}$
Cette relation illustre le lien entre intensité électrique et cinétique d'une réaction.

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

(*) 💣On introduit ici la vitesse de réaction en mol.s^{-1} alors qu'en MPSI, on travaille généralement avec la vitesse *volumique* de réaction (grandeur intensive) en mol.L^{-1}.s^{-1}:

$$\mathrm{v} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

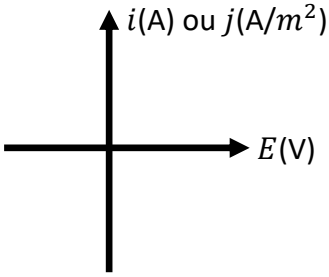
3) Potentiel d'électrode

La grandeur thermodynamique qui caractérise un couple d'oxydoréduction est son potentiel d'électrode ou potentiel d'oxydoréduction $\boldsymbol{E(Ox/Red)}$**,** 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 ($\boldsymbol{i = f(E)}$)

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

- **en abscisse, le potentiel** $\boldsymbol{E}$ **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** $\boldsymbol{i}$ **du courant** traversant l'électrode (**sens du courant correspondant à la convention** § A.2).

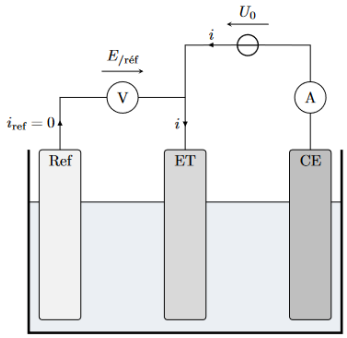


NB : On peut aussi tracer des courbes $j = f(E)$ avec j la **densité surfacique de courant** $\boldsymbol{j = \frac{i}{S}}$ en $A.m^{-2}$. j est une grandeur **intensive** qui permet de s'affranchir de la surface *active* S de l'électrode où se déroulent les réactions redox.

1) Montage à trois électrodes

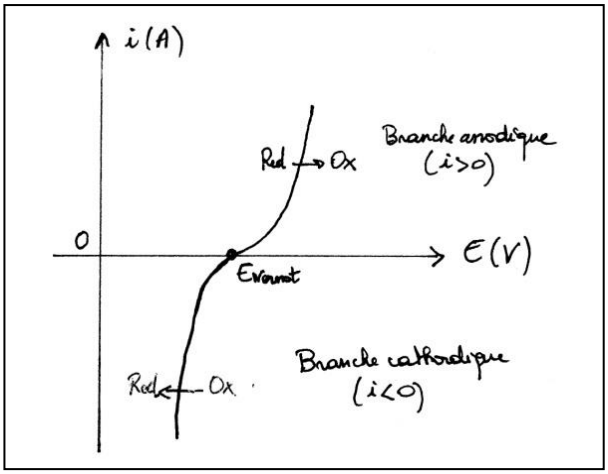
Les courbes $i = f(E)$ s'obtiennent par **un <u>MONTAGE EXPERIMENTAL à TROIS ELECTRODES</u> :**
- L'électrode de travail (E.T.);
- La contre-électrode (C.E.) **ou électrode auxiliaire, chimiquement inerte** (fil de Pt par exemple) ;
- L'électrode de référence (Réf)**, dont le potentiel est fixe $E_{réf}$** (= référence de potentiel).
Les trois électrodes sont en contact avec la même solution électrolytique.
Ce montage **permet de mesurer simultanément** :
- **<u>l'intensité i</u> circulant entre E.T. et C.E.** On forme une maille contenant C.E., un générateur, un ampèremètre, E.T. *et l'électrolyte*.
- la **<u>différence de potentiel</u> $U = E - E_{réf}$ 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).
Schéma du montage à 3 électrodes :



<u>NB</u> : Le montage à 3 électrodes donne accès à la tension U entre l'électrode de travail et l'électrode de référence $U = E - E_{ref}$.
Afin d'obtenir le **potentiel de l'électrode de travail E**, on calcule $\boldsymbol{E = U + E_{ref}}$.
Cf TP10 : Réf = électrode au calomel saturé ECS, on a $E_{ref} = 244\ mV$.

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



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

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

et il se calcule via la relation de Nernst.

<u>Si un courant circule dans l'électrode de travail</u> ($i \neq 0$), une réaction redox se déroule et le potentiel E de l'électrode de travail est, a priori, différent du potentiel d'équilibre.
On définit le **<u>SURPOTENTIEL</u>** (aussi appelé **surtension**) :

$$\boldsymbol{\eta = E - E_{éq}}$$

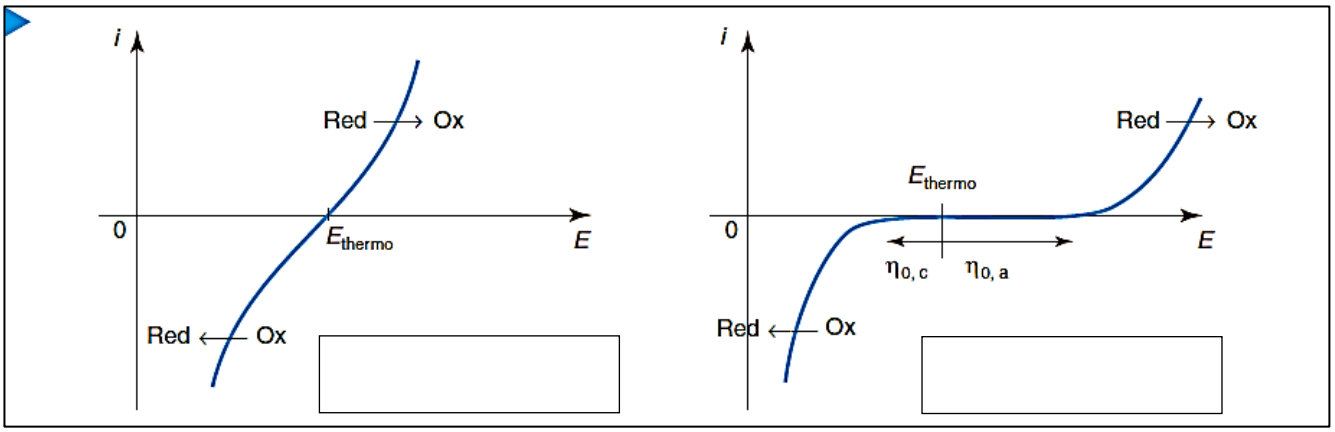
La valeur du surpotentiel dépend notamment de l'intensité qui traverse l'électrode de travail.
Si l'électrode de travail est une **anode** : on a $\boldsymbol{i > 0}$ (cf § A.2) et on mesure un **surpotentiel positif**.
Inversement, si l'électrode de travail est une **cathode** : on a $\boldsymbol{i < 0}$ (cf § A.2) et on mesure un **surpotentiel négatif**.
La partie de la courbe correspondant à $i > 0$ (resp^t $i < 0$) est nommée **branche anodique** (resp^t **cathodique**).

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

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

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.

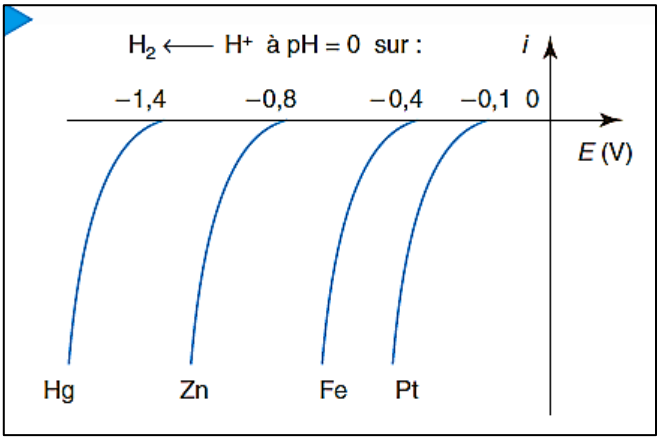
Le surpotentiel est relié à la cinétique du transfert d'électrons à la surface de l'électrode.
Il faudra fournir plus d'énergie au système au travers d'un surpotentiel cathodique ou anodique afin de rendre possible le transfert d'électrons et de pouvoir mesurer un courant électrique non nul.

- Comparaison de deux systèmes : **Plus la ½ équation associée à un système redox est « compliquée », plus il est probable que le système soit lent** (Fe^{3+}/Fe^{2+} plus rapide que O_2/H_2O).
- 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 $mol.L^{-1}$ ($E^{\circ}(H^+(aq)/H_2(g)) = 0\ V$) :
- 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 ($\eta_c(Hg)$) est plus important (en valeur absolue) que celle sur le zinc ($\eta_c(Zn)$), sur le fer ($\eta_c(Fe)$) et sur le platine ($\eta_c(Pt)$).

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.

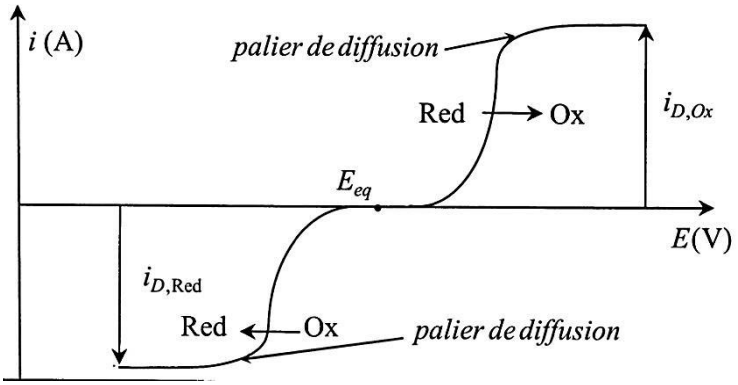


Figure 1 : Cas où red et ox sont des **solutés**
$i_{D,Ox}$ est proportionnel à $[red]$ en solution
$i_{D,Red}$ est proportionnel à $[ox]$ en solution

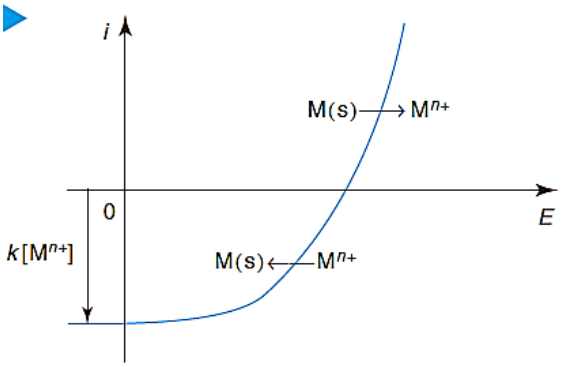
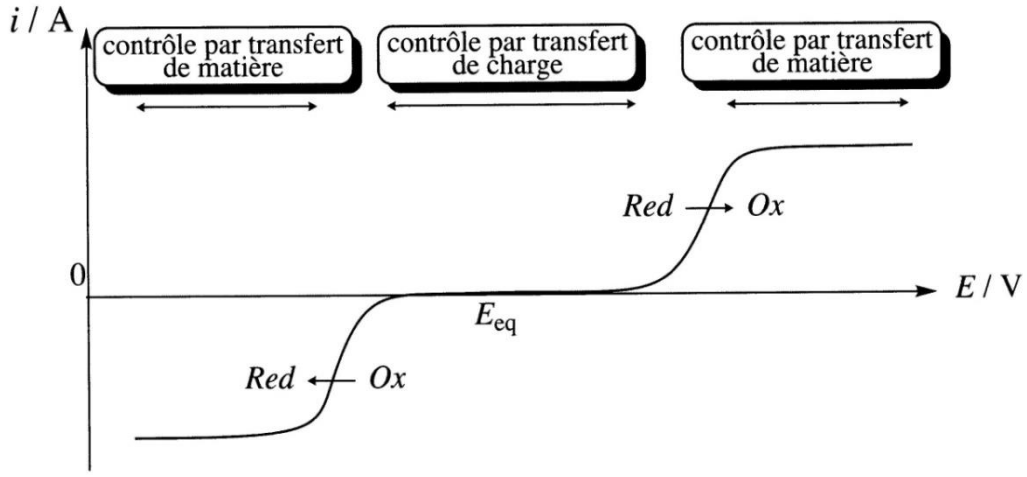


Figure 2 : Cas où ox est le soluté M^{n+} et red est le **métal** $M_{(s)}$ constituant l'électrode
→ Pas de courant anodique limite

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.
Au TP10, on vérifiera expérimentalement que i_D est proportionnel à $[X]$ la concentration de l'espèce X électro-active.

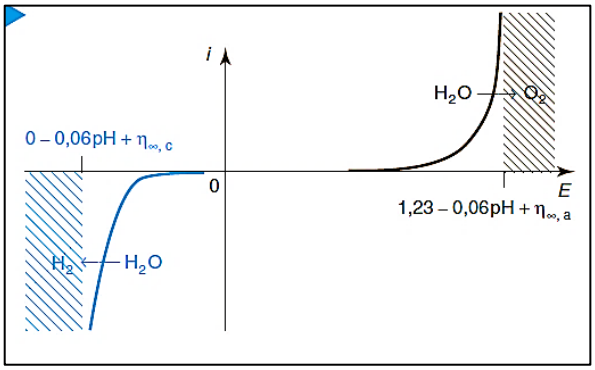
BILAN : contrôle cinétique – surpotentiel et courant de diffusion limite



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

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.**
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, cf § C.4.

Lorsque l'on considère une phase aqueuse, l'eau peut être réduite en dihydrogène ou oxydée en dioxygène.
La position des murs du solvant dépend du pH et de la nature de l'électrode employée.

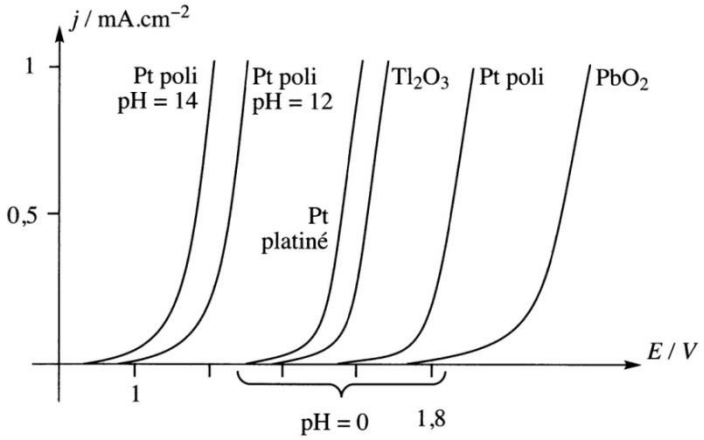


La **largeur** minimale du **domaine d'inertie électrochimique du solvant eau est de 1,23V**. Il peut être **étendu** selon la **nature de l'électrode** du fait de surpotentiels, cf ci-dessous.
➲ Exercice classique : Justifier la valeur de la largeur minimale du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

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

Matériau	Pt platiné	Pt poli	Tl_2O_3	PbO_2
Surtension / V	0,19	0,50	0,34	0,58

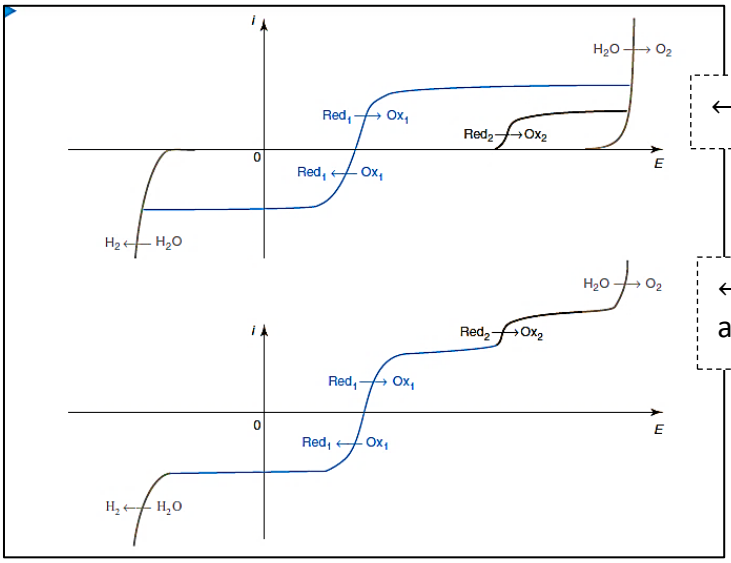


Rq : Pt platiné : platine métallique recouvert de platine finement divisé→ grande surface d'échange.

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

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 le réducteur d'un couple red_1 et l'oxydant d'un autre couple ox_2.
L'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction est la suivante :

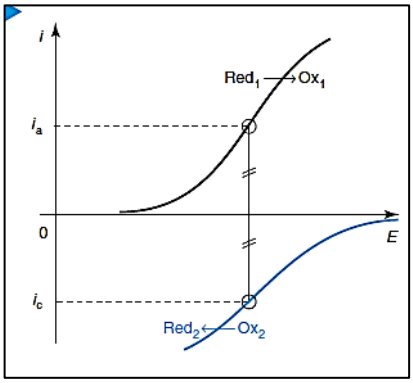
$$\nu_1 red_1 + \nu_2 ox_2 = \nu_1' ox_1 + \nu_2' red_2 \quad (*)$$

La réaction n'est **thermodynamiquement possible** que si $\left(\boldsymbol{E_{Nernst,2}}\right)_{\boldsymbol{t=0}} > \left(\boldsymbol{E_{Nernst,1}}\right)_{\boldsymbol{t=0}}$ (cf ChC3).
Mais une réaction thermodynamiquement possible peut être bloquée cinétiquement.
L'étude de la **cinétique de la réaction** s'appuie sur **l'analyse de deux courbes $\boldsymbol{i = f(E)}$** : la branche anodique $red_1 \rightarrow ox_1$ et la branche cathodique $ox_2 \rightarrow red_2$.

Le point de fonctionnement du système est tel que :

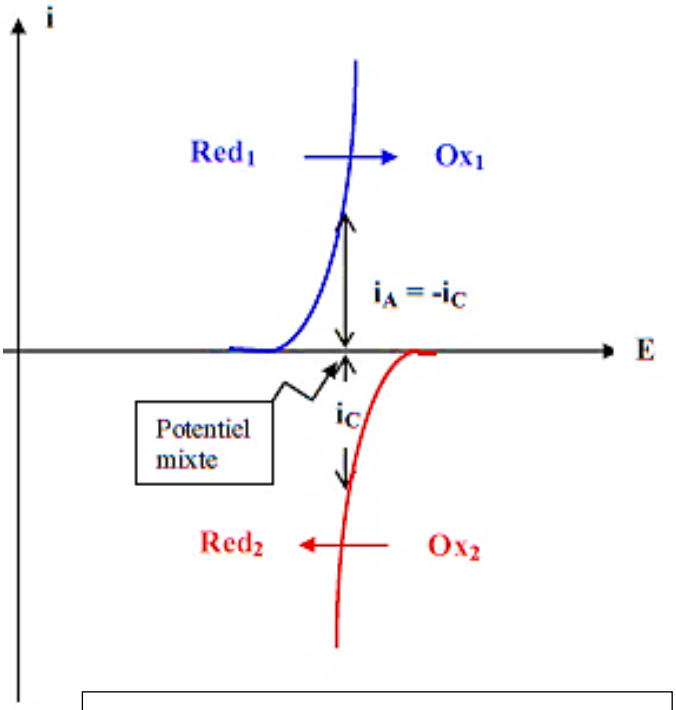
- Le potentiel d'oxydoréduction E prend une unique valeur, identique pour tous les couples mis en contact : on parle d'**unicité du potentiel d'oxydoréduction**.
- Les courants anodique et cathodique doivent être exactement opposés : $\boldsymbol{i_a = -i_c}$. En effet, la charge ne pouvant s'accumuler, les électrons cédés par red_1 sont intégralement captés par ox_2.

♦ 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 permise par la thermodynamique n'a réellement lieu que s'il existe un potentiel mixte, pour lequel $i_a = -i_c = \boldsymbol{i > 0}$.
Dans le cas contraire, on dit qu'il y a **blocage cinétique**.



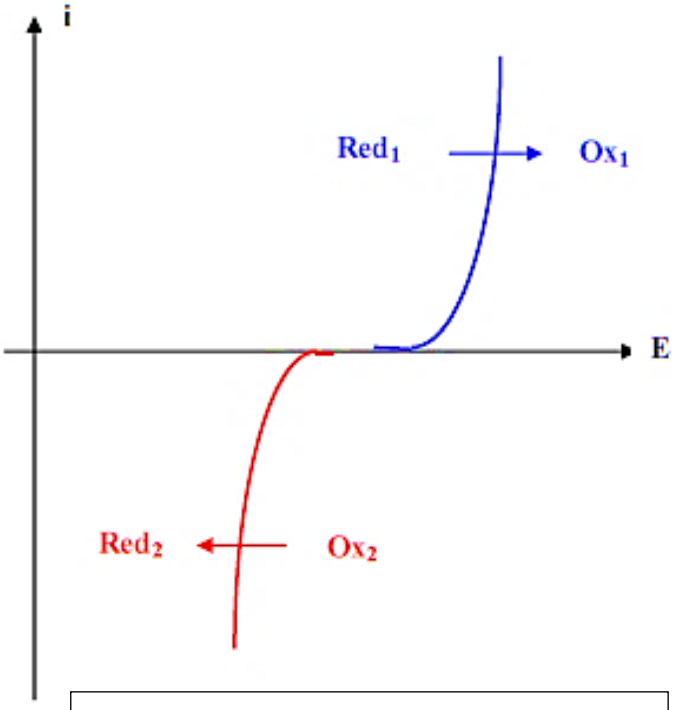
Lien allures de courbes $i = f(E)$ et *aspects thermodynamiques (a) et cinétiques (b)*

- Courbes i = f(E) pour la réaction $Ox_2 + Red_1 \longrightarrow Ox_1 + Red_2$ → 4 situations différentes :



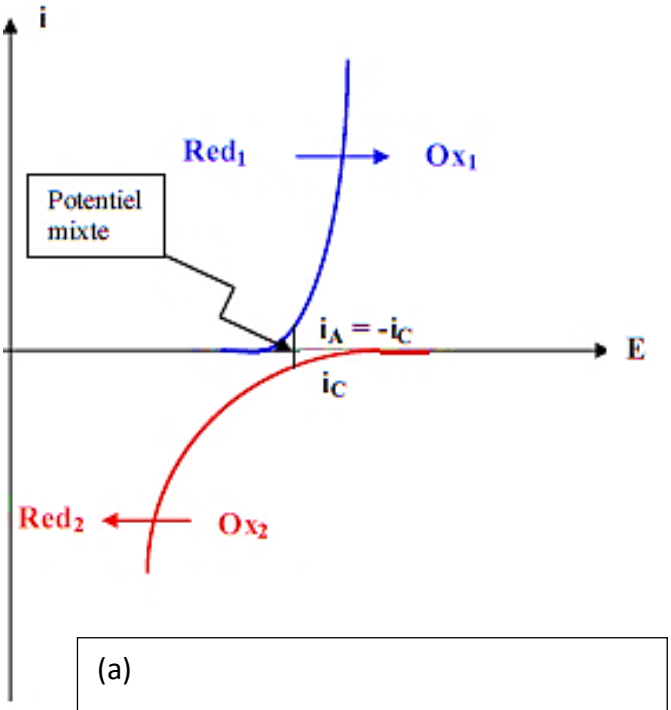
(a)

(b)



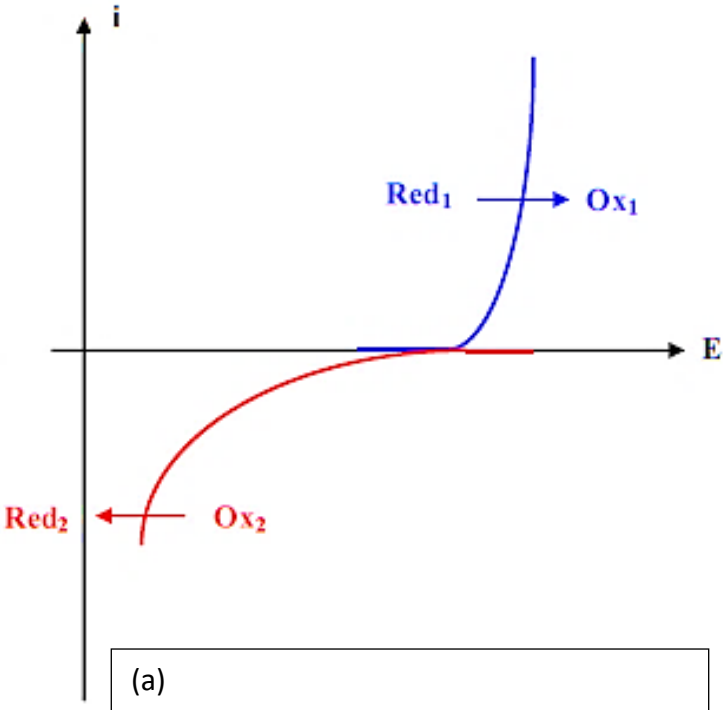
(a)

(b)



(a)

(b)



(a)

(b)