

TP cours : cinétique redox
Tracé expérimental d'une courbe intensité potentiel

But : aborder les aspects cinétiques des réactions d'oxydoréduction . La relation de Nernst ne s'applique que pour des systèmes qui sont à l'équilibre électrochimique ($i = 0$) .

Or le fonctionnement des générateurs se fait à courant non nul . Les courbes intensité potentiel vont nous permettre de décrire des systèmes électrochimiques qui échangent un travail électrique avec l'extérieur . Tracer expérimentalement la courbe intensité potentiel du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu cyanure et s'appuyer sur ce tracé pour mettre en évidence les différents phénomènes et les réactions survenant lors du tracé de cette courbe .

La partie I est à lire attentivement avant de venir en TP .

I Généralités sur la cinétique des réactions d'oxydo-réduction :

Il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule ; effectivement , la vitesse de la réaction peut être très lente et dans ce cas, il n'y a pas d'évolution observée sur une échelle de temps compatible avec la mise en œuvre d'une expérience. Cette constatation s'applique aussi aux réactions d'oxydoréduction, en particulier, celles qui se déroulent à la surface d'un solide. Cette situation présente un aspect nouveau par rapport aux réactions en phase homogène: elle se déroule à une interface. Comme nous étudions des réactions d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons lors du déroulement de la réaction.

1- Générateurs et récepteurs :

Nous étudierons des systèmes électrochimiques parcourus par des courants non nuls.

On distingue deux catégories .

Générateur électrochimique :

C'est la situation où le sens de circulation des charges n'est due qu'au système électrochimique , le passage du courant est spontané, sans apport d'énergie extérieur .

Ces dispositifs sont appelés piles. Lors de la circulation des électrons à l'extérieur de la pile, il y a conversion de leur énergie potentielle en une autre forme d'énergie (effet Joule, travail électromécanique) : les électrons se déplacent donc de l'électrode de plus bas potentiel électrique vers l'électrode de plus haut potentiel électrique. La réduction a lieu par définition à la cathode qui est ici le pôle positif. L'oxydation a lieu par définition à l'anode qui est ici le pôle négatif. Dans cette situation, il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique: les électrons sont les porteurs de l'énergie qui a été fournie par les réactions chimiques qui se déroulent aux électrodes.

Récepteur électrochimique :

C'est la situation où le dispositif électrochimique est connecté à une source extérieure qui impose la circulation des charges. C'est la force électromotrice du générateur extérieur qui fournit l'énergie nécessaire aux électrons. Le sens imposé n'a d'intérêt que s'il est inverse de celui qui serait observé lors d'un fonctionnement spontané. Ainsi les électrons partiront de la borne de plus haut potentiel et arriveront à l'électrode de plus bas potentiel .

Le dispositif électrochimique se comporte ici comme un récepteur qui reçoit de l'énergie du générateur extérieur. Cette énergie va être convertie en énergie chimique en réalisant aux électrodes des réactions chimiques qui nécessitent l'apport d'énergie extérieure. Ces dispositifs sont appelés batteries ou accumulateurs car ils peuvent être utilisés soit comme générateur (pour mettre en fonctionnement le moteur d'une voiture), soit comme récepteur (recharge de la batterie lorsque le moteur d'une voiture

fonctionne).

2- Phénomènes mis en jeu lors du passage du courant dans un système électrochimique :

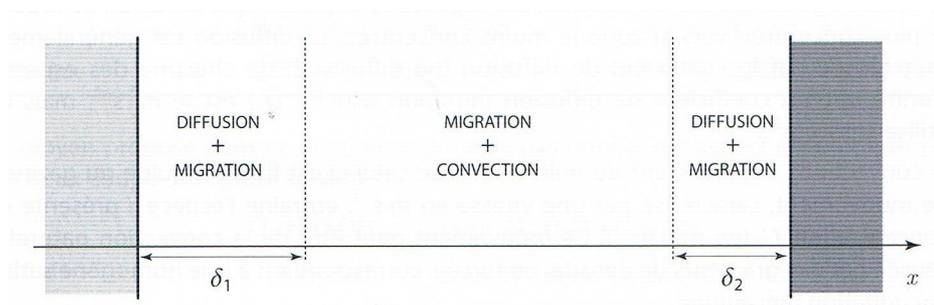
On classe en général les différents processus de déplacement de la matière en trois catégories :

→ la migration : déplacement d'espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique. La migration est généralement caractérisée par la concentration et la conductivité molaire de chacun des porteurs de charge.

→ la diffusion: déplacement d'espèces sous l'influence d'un gradient de concentration . Les espèces se déplacent par diffusion de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La diffusion est généralement caractérisée par le coefficient de diffusion (ou diffusivité) de chacune des espèces. L'unité SI d'un coefficient de diffusion (notation usuelle D) est le $m^2 s^{-1}$.

→ la convection: déplacement du milieu, lorsque celui-ci est fluide (liquide ou gazeux). Ce mouvement peut être de la convection naturelle, causée par des gradients de densité, ou forcée, correspondant à une homogénéisation par agitation mécanique.

Dans certaines conditions expérimentales , il peut exister des zones de l'électrolyte où les phénomènes de diffusion jouent un rôle négligeable devant les autres phénomènes de transport de matière, migration et convection. On définit alors la (les) zone(s) où la diffusion ne peut pas être négligée comme la(les) couche(s) de diffusion • Ainsi, la définition quantitative du volume de la couche de diffusion, et en particulier de son épaisseur, dépend de la précision à laquelle on choisit d'observer, de définir les phénomènes Dans une couche de diffusion, qui est généralement proche d'une interface, il peut y avoir également migration et convection.



Un exemple de ce type de conditions est rencontré lorsqu'un dispositif d'agitation mécanique (convection forcée) est utilisé pour homogénéiser l'électrolyte liquide (essentiellement en dehors des zones proches des interfaces). On peut définir une épaisseur de couche de diffusion (souvent notée δ) indépendante du temps. L'ordre de grandeur de δ est de quelques μm . Elle augmente avec la viscosité du milieu ou le coefficient de diffusion de l'espèce concernée et diminue avec l'efficacité de l'agitation forcée.

Le modèle de NERNST utilisé est fondé sur l'hypothèse simplificatrice que la convection est négligeable dans les couches de diffusion , au contraire, en dehors des deux couches de diffusion , l'existence de la convection forcée permet de négliger les phénomènes de diffusion. Ce modèle simplifié introduit donc une discontinuité des modes de transport au sortir des couches de diffusion.

Certaines conditions expérimentales peuvent avoir des conséquences sur les processus de transport c'est par exemple celui des solutions comprenant un électrolyte support, c'est-à-dire des porteurs de charge non-électroactifs en grande concentration devant les espèces électroactives dans ce cas , on peut négliger la migration des espèces électroactives devant leur déplacement par diffusion et convection. Par exemple, dans l'exemple de la convection forcée , les modes de transport des espèces électroactives sont, en présence d'électrolyte support, la diffusion dans les couches de diffusion et la convection à l'extérieur.

Phénomènes aux interfaces :

→ Exemple de l'interface électrochimique entre un métal et une solution. Les électrons libres qui assurent le passage du courant dans le métal n'existant pas en solution, il faut donc qu'un ou plusieurs phénomènes

assurent la transmission du courant aux porteurs ioniques. Le passage durable du courant à une telle interface met ainsi enjeu une réaction électrochimique.

Les interfaces réactives sont celles où l'on observe au moins une réaction chimique. Les réactions se produisant aux interfaces sont par nature des réactions hétérogènes. Les réactions électrochimiques aux électrodes sont toujours des exemples de ce type.

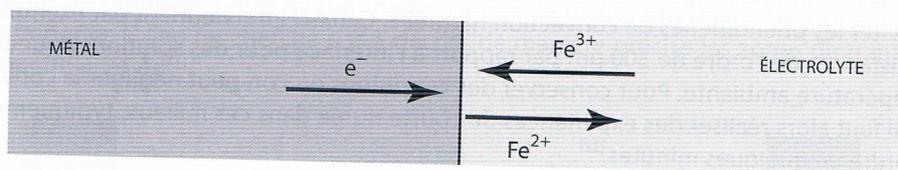


Schéma de la réduction de Fe^{3+} à une interface avec une électrode de platine

→ Lorsqu'un gaz est produit à une interface métal-électrolyte, le phénomène se déroule généralement en plusieurs étapes faisant intervenir des espèces adsorbées et l'espèce moléculaire produite à l'interface se dissout dans l'électrolyte. Dès que l'activité du gaz dissous en solution dépasse la valeur critique de solubilité, des bulles de gaz se forment.

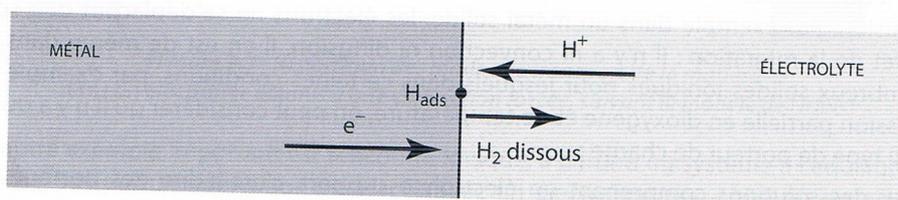
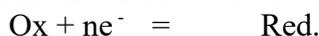


Schéma de la réduction de H^+ à une interface avec une électrode de platine

3- Lien entre intensité et vitesse de réaction d'oxydoréduction :

Considérons une électrode où se déroule une réaction d'oxydoréduction:



Si nous définissons la vitesse de réaction v par $v = \frac{d\xi}{dt}$ en notant q la charge traversant l'électrode

(sans se préoccuper pour l'instant du signe), nous avons: $i = \frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt}$ soit $i = nFv$

où est la constante de FARADAY (charge par mole d'électrons).

Il apparaît ainsi que la mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode est une mesure de la vitesse d'oxydoréduction se déroulant à l'électrode.

Une convention est choisie pour le signe du courant:

→ si la réaction se déroulant à l'électrode est une oxydation, le courant est par convention positif

→ si la réaction se déroulant à l'électrode est une réduction, le courant est par convention négatif.

Une grandeur fondamentale du processus électrochimique qui se déroule à une électrode est la densité de courant j parcourant cette électrode.

La densité de courant est définie comme le rapport de l'intensité traversant l'électrode par l'aire de la

surface active de l'électrode $j = \frac{I}{S}$.

Le comportement d'un système électrochimique est bien compris lorsque est établie la dépendance de la densité de courant avec le potentiel de l'électrode. Il est utile pour comprendre les phénomènes cinétiques à une électrode de tracer les courbes intensité- potentiel où on représente en abscisse le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence et en ordonnée la densité de courant ou l'intensité de courant traversant l'électrode.

Remarque : Intensité ou densité de courant

Quelle grandeur choisir en ordonnée lors du tracé et de l'utilisation d'une courbe intensité/potentiel? La densité de courant présente l'avantage de pas dépendre de la dimension du système (ici la surface active de l'électrode). Cependant cette aire n'est pas facile à déterminer: elle dépend de la géométrie tridimensionnelle exacte de celle-ci.

Il est très fréquent de choisir l'intensité au détriment de la densité de courant dans l'étude des dispositifs électrochimiques complets (et non l'étude d'une seule électrode). Cela permet de tenir compte d'une propriété essentielle du système : l'intensité est unique en tout point du circuit, elle est identique (en valeur absolue) à l'anode et à la cathode. Cela permet de visualiser le point de fonctionnement du système qui est tel que $i_{\text{anodique}} = -i_{\text{cathodique}}$ (alors que si les électrodes ont des surfaces actives différentes les densités de courant à l'anode et à la cathode ne sont pas opposées) .

II Courbes intensité-potentiel : montage, relevé expérimental :

But : savoir tracer et utiliser des allures de courbes intensité potentiel , il ne s'agit pas d'établir des expressions mathématiques précises ni de déterminer des valeurs de potentiels au mV près .

De manière générale ces caractéristiques dépendent du temps mais les étudierons en régime stationnaire (ou quasi-stationnaire) , les allures des courbes restant qualitativement valables à chaque instant .

1- Montage à trois électrodes :

On cherche à relever l'intensité parcourant une électrode au niveau de laquelle se déroule une demi équation rédox en fonction du potentiel de cette électrode .

On se base pour cela sur deux faits :

→ un courant ne peut traverser une électrode (et donc être mesuré) que si celle-ci est intégrée dans un circuit fermé, de résistance non infinie .

→ seules les différences de potentiels sont accessibles aux mesures .

Le tracé d'une courbe intensité-potentiel $i = f (E)$ nécessite donc **un montage à trois électrodes** .

Montage à trois électrodes :

→ L'électrode dont on étudie le comportement et qui nous sert à établir la courbe intensité potentiel est **l'électrode de travail ET ; elle se comporte soit en anode, soit en cathode** .

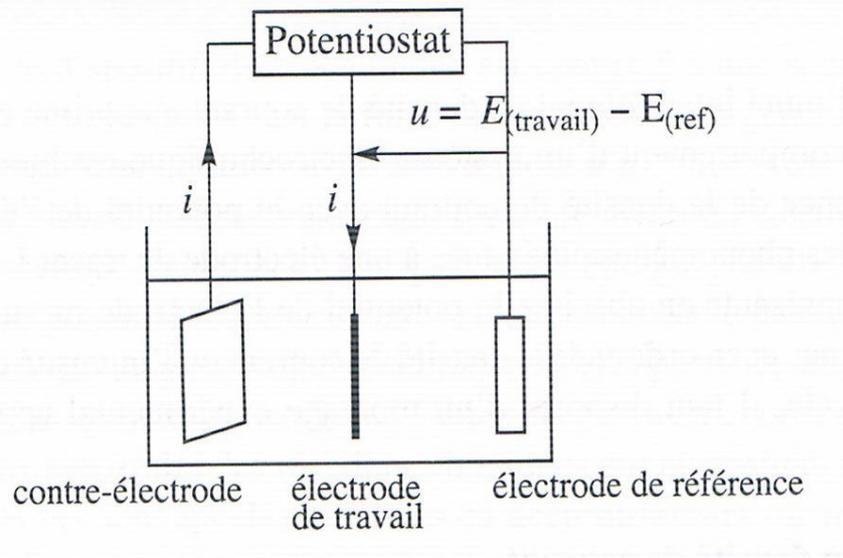
→ L'électrode qui sert à fermer le circuit est appelée **contre-électrode CE (ou électrode auxiliaire)** .

→ La troisième électrode est **l'électrode de référence ERef**: elle sert de référence pour la mesure du potentiel de l'électrode de travail (on mesure la ddp entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) , afin que son potentiel reste constant au cours du relevé , elle est connectée sur une entrée de haute impédance et n'est parcourue par aucun courant .

Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat .

Celui-ci inclut un générateur de tension variable permettant d'imposer une tension $V_{ET} - V_{CE}$ continue et stable .

L'opérateur affiche la ddp qu'il souhaite imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence . L'appareil impose une ddp entre l'électrode de travail et la contre-électrode jusqu'à obtention de la ddp souhaitée entre l'électrode de travail et la référence . Le relevé de l'intensité traversant le circuit (un ampèremètre est inclus dans le potentiostat) et de la ddp entre l'électrode de travail et l'électrode de référence permet de relever la courbe intensité potentiel du couple rédox qui nous intéresse .

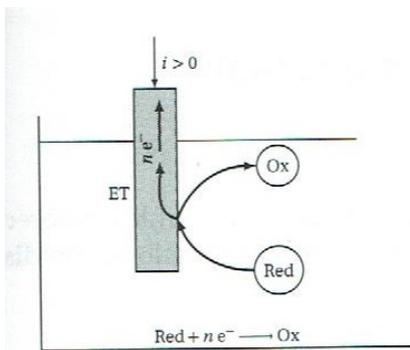


Remarque :

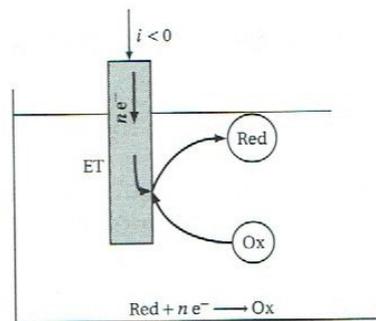
La tension mesurée expérimentalement inclut un terme de chute ohmique entre l'électrode considérée et l'électrode de référence dont on ne tiendra pas compte dans la description simplifiée ci-dessous .

Trois cas possibles :

- $V_{ET} - V_{CE} > 0$: le courant entre dans la solution par l'électrode de travail, les électrons circulent en sens inverse, il se produit une oxydation , l'ET fonctionne en anode . Par convention $i_{anodique} > 0$.
- $V_{ET} - V_{CE} < 0$: le courant circule de la solution vers l'électrode de travail, les électrons circulent en sens inverse, il se produit une réduction , l'ET fonctionne en cathode . Par convention $i_{cathodique} < 0$.



Oxydation à l'ET : anode



Réduction à l'ET : cathode

→ $V_{ET} - V_{CE} = 0$: l'électrode est abandonnée à elle-même et prend un état d'équilibre . Le courant qui la traverse est nul ce qui implique que le potentiel que prend l'électrode de travail correspond au potentiel du couple oxydoréducteur mis en jeu à l'électrode .

En pratique on mesure i et $u = E_{ET} - E_{Eref}$. On trace ensuite $i = f(E_{ET}) = f(u + E_{Eref})$.
Parfois on trace $i = g(u)$.

Vous disposez d'un potentiostat et de trois électrodes : l'électrode de travail ainsi que la contre-électrode sont en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) . Identifier les différents éléments du montage à trois électrodes et relier les électrodes aux bornes du potentiostat .

2- Relevé et étude expérimentale d'une courbe intensité-potentiel :

Solution utilisée :

La solution est constituée d'un mélange d'ions ferricyanure et d'ions ferrocyanure en présence d'un électrolyte support . Le pH est environ égal à 7 .

Concentration en ions ferrocyanure dans la solution $[Fe(CN)_6^{4-}] = 20 \text{ mmol.l}^{-1}$

Concentration en ion ferricyanure dans la solution $[Fe(CN)_6^{3-}] = 10 \text{ mmol.l}^{-1}$

Electrolyte support Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Données :

A $25^\circ C$:

$E(ECS) = 0,24 \text{ V}$

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

$Fe^{3+} + 6 CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-}$ constante d'équilibre $\beta_1 = 10^{31}$

$Fe^{2+} + 6 CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$ $\beta_2 = 10^{24}$.

$E^\circ (H^+ / H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$ $E^\circ (O_{2(g)} / H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Relevé de la courbe :

Le potentiostat vous permet de relever l'intensité I traversant les électrodes de Pt avec les conventions décrites dans le premier paragraphe et la différence de potentiel U entre l'électrode de travail et l'électrode de référence .

Au cours du relevé , on veille à maintenir une agitation importante .

Relever la courbe intensité potentiel . Observer d'éventuels phénomènes apparaissant au niveau des électrodes .

III- Exploitation de la courbe expérimentale :

1- Partie relative au couple Fe(III)/Fe(II) :

On ne se soucie pas pour l'instant des deux parties verticales figurant sur les parties gauche et droite de la courbe .

a- Potentiel d'équilibre :

Déterminer, à partir des données, l'expression et la valeur numérique du potentiel de Nernst E_{eq} du couple $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$.

Vérifier que ce potentiel correspond à la valeur du potentiel de l'électrode de travail lorsque le courant est nul .

Que se passe-t-il lorsque $U = E_{ET} - E_{ECS}$ est supérieure à $U(i=0) = E_{eq} - E_{ECS}$?

Que se passe-t-il lorsque $U = E_{ET} - E_{ECS}$ est inférieure à $U(i=0) = E_{eq} - E_{ECS}$?

b- Paliers de diffusion :

Observer sur la courbe la présence de deux paliers en intensité . Déterminer le rapport entre les hauteurs de ces deux paliers , comparer au rapport des concentrations en ions ferrocyanure et ferricyanure .

2- Intervention du solvant :

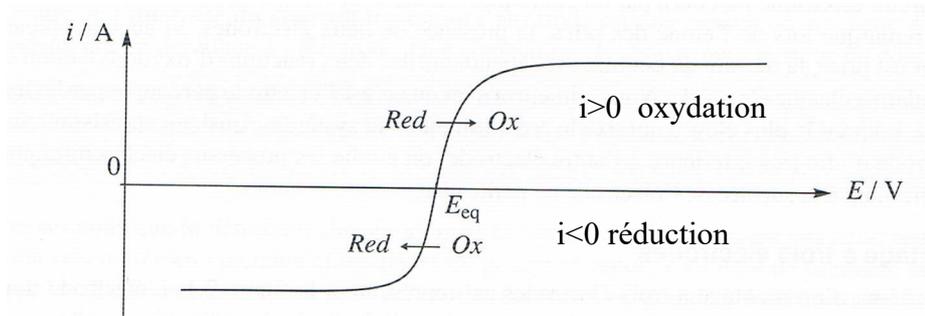
Les deux branches extrêmes verticales appelées murs du solvant, correspondent à l'électrolyse du solvant . Déterminer les demi-équations rédox caractérisant chacune des branches .

Déterminer, à partir des données, l'expression et le potentiel d'électrode des deux couples en présence (on prendra des pression des gaz égales à 1 bar et un pH égal à 7) . Comparer aux potentiels de début d'oxydation et de début de réduction de l'eau que vous pouvez lire sur votre courbe . Conclusion .

IV- Etude générale des courbes intensité-potentiel :

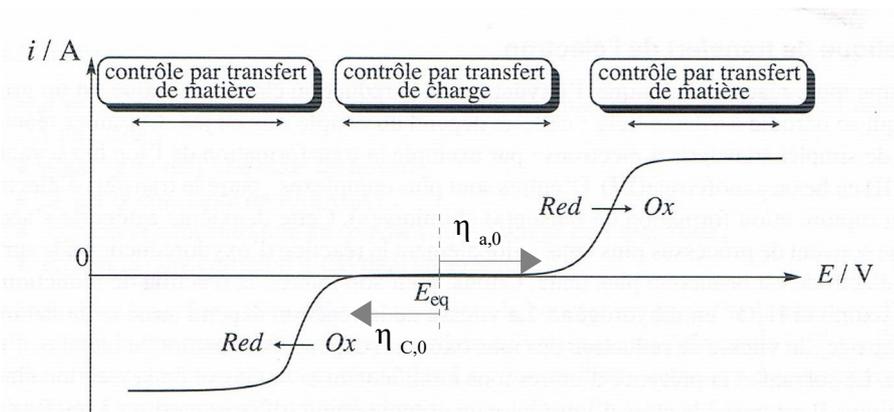
1- Allure des courbes intensité-potentiel dans le cas où les deux éléments du couple sont présents :
 Suivant le système étudié , lorsque sont présents dans le milieu à la fois l'oxydant et le réducteur du couple , on peut distinguer deux grands types de courbes .

→ Système rapide :



Le courant est nul uniquement pour une valeur de potentiel (le potentiel lorsque $i = 0$ est appelé potentiel à l'abandon) qui correspond au potentiel à l'équilibre E_{eq} défini par la relation de Nernst . Pour tout autre valeur de potentiel , l'intensité (et donc la vitesse de la réaction) est non nulle . Cas en général où les réactions ne font intervenir qu'un simple transfert d'électrons .

→ Système lent :



L'intensité ne s'annule pas pour une valeur bien définie de E . Le potentiel à l'équilibre n'est pas accessible expérimentalement mais calculable par la formule de Nernst . Il existe tout un domaine de potentiel pour lequel i donc la vitesse de la réaction est nulle , aucune réaction (ni oxydation , ni réduction) ne peut se produire . C'est le cas où les réactions sont plus complexes : transferts d'électrons , rupture et/ou formation de liaisons chimiques

→ Surpotentiels :

On appelle **surpotentiel** (anciennement appelé surtension) η la différence de potentiel entre un potentiel quelconque et le potentiel d'équilibre $\eta = E - E_{eq}$.

On peut définir les surpotentiels à vide qui correspondent à la surtension maximale possible , à courant nul , en oxydation (surpotentiel anodique $\eta_{a,0} > 0$) et en réduction (surpotentiel cathodique $\eta_{c,0}$)

On peut aussi , pour mesurer le caractère plus ou moins lent d'une réaction , définir les surpotentiels anodique et cathodique par l'écart entre le potentiel à atteindre (E'_a ou E'_c) pour avoir une intensité donnée (par exemple une fraction du courant limite) ou une densité de courant donnée et le potentiel d'équilibre .

Pour une réaction d'oxydation , le surpotentiel anodique sera définie par $\eta_a = E'_a - E_{eq} > 0$.

Pour une réaction de réduction , la surpotentiel cathodique sera définie par $\eta_c = E'_c - E_{eq} < 0$.

→ Facteurs influençant sur les courbes intensité-potentiel :

Les réactions rédox se déroulant au niveau de la surface des électrodes , la vitesse des réactions rédox et donc les courbes intensité-potentiel dépendent de la nature de l'électrode où se déroule la réaction et aussi de son état de surface : les valeurs des surpotentiels pour un même couple varient selon la nature de l'électrode . De plus le solvant ou la présence d'autres ions modifient aussi la vitesse de la réaction électrochimique .

$i = f (T , E , A , C , \text{matériau})$ $A = \text{surface de l'électrode}$ $C = \text{concentration en oxydant et réducteur en solution}$.

Ex : pour le couple H^+ / H_2 à $pH = 0$ pour $j = 1 \text{ mA/cm}^2$

électrode Pt platiné	$\eta_c = -0,01 \text{ V}$	rapide
électrode Pt poli	$\eta_c = -0,10 \text{ V}$	lent
électrode Fe	$\eta_c = -0,40 \text{ V}$	lent
électrode Hg	$\eta_c = -1,40 \text{ V}$	très lent

→ Courant limite de diffusion :

L'expérience montre qu'il existe , dans la plupart des cas , pour une électrode de travail donnée , des valeurs limites de courant d'oxydation et de courant de réduction . Ce phénomène est lié à la vitesse finie du transport de matière de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution .

Nous avons vu qu'il existait au voisinage des électrodes une couche de liquide immobile d'épaisseur δ (d'autant plus faible que le milieu est agité) appelée couche de Nernst dans laquelle se déroule le processus de diffusion qui est régi par la loi de Fick $\vec{j}_D = -D \vec{grad}(c)$ où \vec{j}_D est le vecteur densité de courant de matière , D le coefficient de diffusion de l'espèce et c sa concentration .

$[j_D] = \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ $[D] = \text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Dans le cas simple où on suppose un profil de concentration affine dans la couche de Nernst , on obtient une relation simple entre le courant traversant l'électrode et les concentrations .

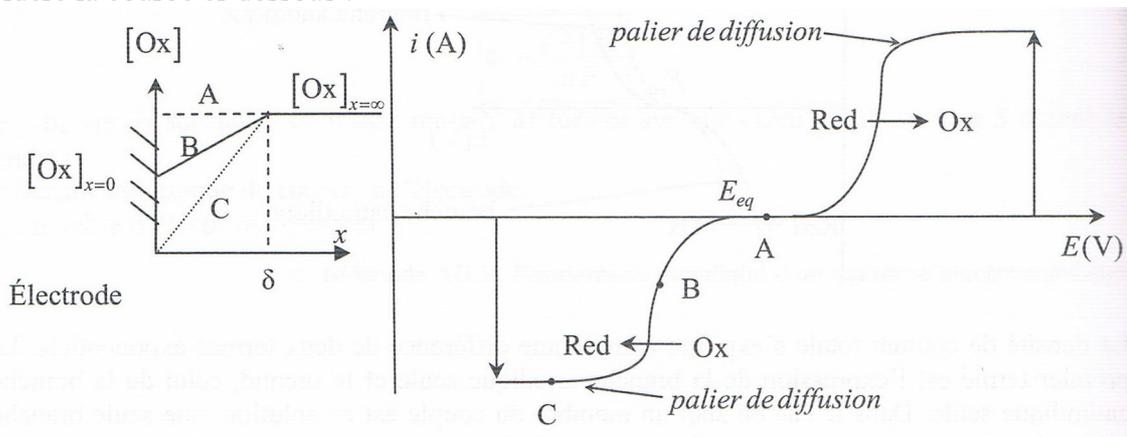
Prenons par exemple le cas de la réduction de Ox en Red à la cathode au cours de laquelle n mol d'électrons sont transférés par mol d'oxydant réagissant .

Alors $\vec{j}_{D_{Ox}} = -D_{Ox} \frac{d[Ox]}{dx} \vec{u}_x = -D_{Ox} \frac{[Ox]_{sol} - [Ox]_{elec}}{\delta} \vec{u}_x$ alors

$$i_{redu} = nFAj_{ox} = \frac{nFAD_{ox}([Ox]_{elec} - [Ox]_{sol})}{\delta}$$

$A = \text{aire de l'électrode de travail}$, $[Ox]_{elec}$ est la concentration en oxydant au voisinage de l'électrode , $[Ox]_{sol}$ est la concentration d'oxydant en solution .

Si on considère la courbe ci-dessous :



Dans la situation A , la concentration en oxydant est homogène dans tout le système , le système est à l'équilibre sans circulation de courant et au potentiel d'équilibre défini par la loi de Nernst .

Dans la situation B , un courant négatif circule , la réaction de réduction entraîne la diminution de la concentration en oxydant au voisinage de l'électrode .

Dans la situation C , le potentiel est tellement bas par rapport au potentiel à l'équilibre que dès qu'une

espèce arrive à l'interface métal-solution, celle-ci est immédiatement consommée ; la concentration interfaciale est nulle l'intensité du courant atteint une valeur limite fixée par la concentration en oxydant dans la solution .

Le courant limite de diffusion correspond donc à une concentration nulle en l'espèce qui réagit à l'électrode .

$$i_{\text{redu}} = \frac{-nFAD_{\text{ox}}[Ox]_{\text{sol}}}{\delta} \quad i_{\text{Dox}} = \frac{nFAD_{\text{redu}}([Redu]_{\text{sol}})}{\delta}$$

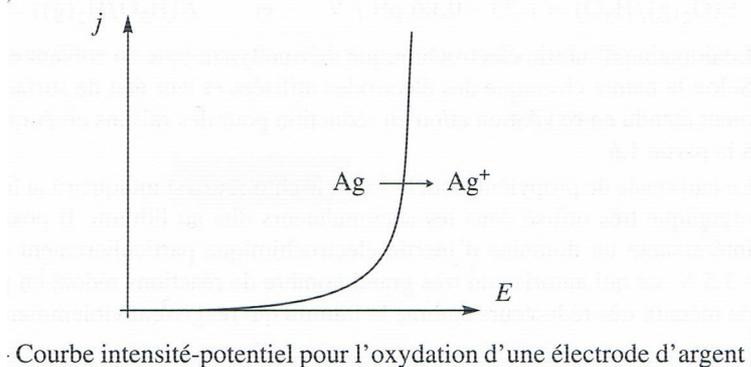
On retiendra $i_{\text{redu}} = -k_{\text{Dox}}[Ox]_{\text{sol}}$ $i_{\text{Ox}} = k_{\text{Dred}}[Redu]_{\text{sol}}$

Les courants limites de diffusion sont proportionnels aux concentrations des espèces électro-actives dissoutes, aux nombres d'électrons échangés et à l'aire de l'électrode à la surface de laquelle se fait la réaction .

Cas particuliers :

Dans certains cas, il n'existe pas de courants limites de diffusion. Ce sont les cas où la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode n'est pas un facteur limitant. Les deux cas les plus courants sont :

- le cas où l'électrode métallique elle-même participe au couple rédox et est un réactif, dans ce cas le réducteur est toujours présent à l'interface. C'est le cas par exemple de l'oxydation d'une électrode d'argent .



- Le solvant est l'espèce électroactive, il est toujours présent en grande quantité au voisinage des électrodes, donc la vitesse d'électrolyse et, par suite, l'intensité du courant peut a priori augmenter indéfiniment quand le potentiel est fortement augmenté (ou diminué).

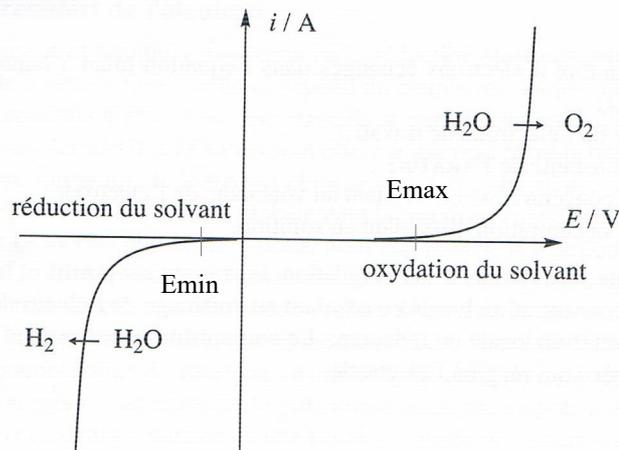
2- Murs du solvant :

Les courbes $i = f(E)$ pour le solvant, sont appelées **murs du solvant** et définissent le domaine pratique où il peut être utilisé sans être oxydé ou réduit électrochimiquement : c'est le **domaine d'inertie électrochimique du solvant** (encore appelé domaine d'électroactivité du solvant, cette terminologie n'étant pas vraiment adaptée) .

Ces courbes correspondent aux réaction d'oxydation et de réduction du solvant. Les potentiels d'équilibre dépendant du pH .

$$\text{A } 298 \text{ K, } E(O_2(g)/H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH (V)} \quad E(H_2O/H_2(g)) = 0,00 - 0,06 \text{ pH (V)}$$

Ces courbes dépendent, dans des conditions données, notamment de la nature et de l'état de surface de l'électrode. L'oxydation de l'eau est régulièrement lente. Le surpotentiel anodique observé η_a est de l'ordre de 0,6 V à 1 V, le surpotentiel anodique élargit fortement le domaine du solvant, du côté des potentiels élevés. La réduction de l'eau dépend fortement de la nature du métal utilisé comme électrode. Il n'y a pas de loi générale. Il convient donc de déterminer expérimentalement le comportement d'une électrode vis-à-vis de cette réaction avant toute application. **Le domaine d'inertie du solvant est donc en général beaucoup plus important que ce que peut prévoir la thermodynamique .**



Les valeurs E_{max} et E_{min} représentent l'ordre de grandeur des valeurs extrêmes que peut prendre le potentiel de l'électrode sans que le solvant n'intervienne dans les processus électrochimiques. Pour toute valeur de potentiel incluse dans ce domaine, l'intensité d'électrolyse du solvant est nulle, donc une courbe $i = f(E)$ enregistrée pour un couple donné représente bien la vitesse du processus électrochimique étudié.

Les murs du solvant correspondent à deux vagues infranchissables, toute espèce dont la courbe $i = f(E)$ est située à l'extérieur de la zone d'inertie du solvant est électro-inerte (c'est le cas des ions sulfate par exemple).

3- Construction et lecture de courbes intensité- potentiel :

A l'aide d'un nombre assez restreint de données, on peut réaliser une représentation semi-quantitative des courbes intensité-potential ; pour cela il faut pouvoir calculer par la formule de Nernst le potentiel à l'équilibre et connaître les surtensions traduisant le caractère plus ou moins lent du couple considéré sur l'électrode considérée.

→ Cas où le potentiel d'équilibre n'est pas défini :

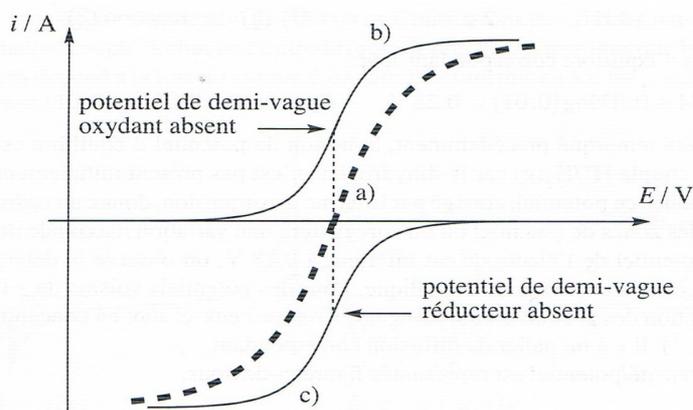
On rencontre cette situation lorsque le couple rédox est constitué de deux espèces solubles et qu'une seule de ces espèces est présente en solution. Il y aura consommation de l'espèce présente et formation de celle qui est absente.

Dans ce cas le potentiel à l'abandon ne peut pas être défini en ne considérant que la seule espèce présente ; l'activité d'une des espèces étant nulle, la loi de Nernst n'a plus de sens et ne définit pas de valeur de potentiel à l'équilibre.

On n'observe plus dans ce cas là qu'une seule branche de la courbe intensité-potential anodique ou cathodique suivant l'espèce présente.

Les courbes ci-dessous donnent l'exemple du couple $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ sur électrode de platine. La courbe (a) est relative au cas où les deux formes sont présentes en solution.

La courbe (b) où seul le réducteur est présent et la courbe (c) où seul l'oxydant est présent.



Courbes intensité/potential du couple $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ dans le cas a) d'un mélange équimolaire b) où seul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ est présent c) où seul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ est présent

Pour positionner la courbe intensité potentiel, dans le cas où une seule espèce est présente en solution, on peut introduire la notion de **potentiel de demi-vague** qui est défini comme le potentiel où le courant observé est la moitié du courant limite de diffusion. Dans le cas de systèmes rapides pour lesquels les coefficients de diffusion des deux espèces sont proches le potentiel de demi-vague est proche du potentiel standard du couple (après correction éventuelle due aux coefficients d'activité : pH, précipitation ...).

Pour les systèmes pour lesquels on ne pourra pas définir le potentiel de Nernst on prendra

$$E_{eq} \approx E^{\circ} .$$

Dans le cas des systèmes lents, il suffira de décaler le potentiel de demi-vague de la surtension correspondante (décalage vers les potentiels positifs dans le cas des réactions d'oxydation et vers les potentiels négatifs dans le cas des réactions de réduction).

→ Fonctionnement d'une électrode en présence de plusieurs couples : vagues successives :

Si dans la solution où plonge une électrode, se trouvent plusieurs espèces oxydables ou réductibles, à chaque valeur du potentiel de l'électrode correspond pour le premier couple une intensité i_1 et, pour le second, une intensité i_2 .

L'intensité globale est donc égale à la somme des deux intensités partielles, ce qui revient à dire que la courbe de polarisation électrochimique globale est la somme des deux courbes individuelles.

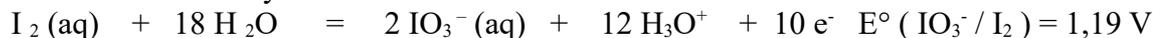
- Ex de vagues successives :

Les espèces générées au niveau d'une électrode lors d'une réaction électrochimique peuvent à leur tour dans certains subir des réactions électrochimiques.

On considère l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium dans un milieu à pH = 3 sur électrode de platine. Dans ces conditions, l'étude du diagramme potentiel de l'iode montre que l'on peut envisager deux réactions successives : l'ion iodure peut s'oxyder en diiode selon :

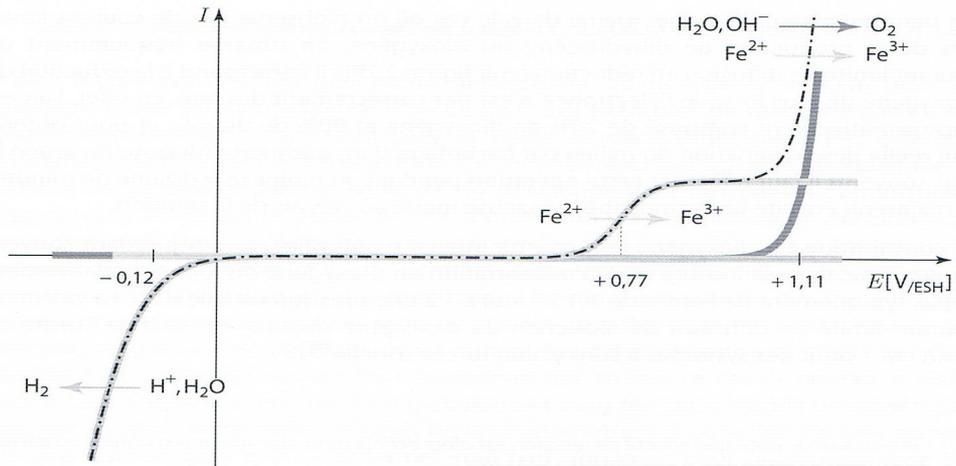


on peut avoir ensuite l'oxydation du diiode en ion iodate selon :



Lorsqu'on augmente le potentiel de l'électrode de platine on observe une première vague d'oxydation correspondant à l'oxydation des ions iodure, puis lorsque le potentiel devient suffisant une deuxième vague d'oxydation correspondant à l'oxydation du diiode. Le courant mesuré est la somme des courants dus aux deux réactions. Pour la première réaction il y a deux électrons échangés, pour la deuxième dix, la contribution de la deuxième réaction est donc environ cinq fois plus élevée que la première.

- Contribution des murs du solvant :



· Courbe intensité-potentiel d'une électrode de platine en présence d'une solution aqueuse acide contenant des ions Fe^{2+}

Dans tout système électrochimique, les courants dus aux contributions des murs du solvant viennent toujours s'ajouter aux autres phénomènes.

La figure ci-dessus représente l'allure de la courbe intensité-potentiel d'une électrode de platine en contact avec une solution acide de $pH = 2$ contenant des ions Fe^{2+} en concentration $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$. La courbe intensité-potentiel globale (trait mixte noir) est la somme des courbes correspondant aux ions Fe^{2+} et aux couples de l'eau.