

# E\_2 : CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

## VERSION ÉTUDIANTS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Introduction</b>  | <b>2</b>  |
| <b>I. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel</b>                              | <b>3</b>  |
| A. L'intensité, une mesure de la vitesse de la réaction électrochimique                         | 3         |
| 1. Convention sur le signe de l'intensité   | 3         |
| 2. Vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité $i = zFv$           | 3         |
| 3. Densité de courant $j = i/S$   | 4         |
| B. Courbe intensité-potentiel   | 4         |
| 1. Des courbes très dépendantes des conditions expérimentales                                   | 4         |
| 2. Contraintes de la mesure d'une courbe intensité-potentiel                                    | 4         |
| a. Imposer $E$ afin de mesurer $i$  | 4         |
| 3. Montage à trois électrodes   | 4         |
| 4. Rôle du potentiomètre  | 5         |
| <b>II. Allure des courbes intensité-potentiel</b>   | <b>5</b>  |
| A. Étapes élémentaires d'une transformation rédox   | 5         |
| B. Limitation par le transfert d'électrons : système rapide et système lent                     | 6         |
| 1. Système rapide   | 6         |
| a. Cas d'une solution équimolaire en oxydant et réducteur                                       | 6         |
| b. Cas d'une solution ne contenant que le réducteur   | 7         |
| c. Cas d'une solution ne contenant que l'oxydant  | 7         |
| 2. Système lent   | 7         |
| a. Caractérisation d'un système lent au niveau des courbes $i-E$                                | 7         |
| b. Surpotentiel seuil   | 8         |
| 3. Notion de système lent/rapide plutôt que de couple lent/rapide                               | 8         |
| 4. Bilan système lent et système rapide   | 8         |
| C. Limitation par le transfert de matière par diffusion   | 9         |
| 1. Phénomène palier de diffusion de courant sur une courbe $i-E$                                | 9         |
| 2. Expression du courant limite de diffusion dans le cas de la loi de Fick                      | 9         |
| 3. Cas des espèces ne présentant pas de palier de diffusion                                     | 10        |
| D. Domaine d'inertie électrochimique du solvant   | 10        |
| a. limites au delà desquelles il est impossible d'étudier les courbes $i-E$                     | 10        |
| b. Exemple de domaine d'inertie électrochimique   | 10        |
| c. Paramètres influençant le domaines d'électro-activité du solvant                             | 11        |
| E. Additivité du courant  | 11        |
| <b>III. Étude de transformations spontanées à une électrode</b>                                 | <b>12</b> |
| A. Identifier dans un premier temps si la réaction est thermodynamiquement favorable            | 12        |
| B. L'étude cinétique consiste en l'identification d'un possible potentiel mixte                 | 13        |
| 1. Définition du potentiel mixte  | 13        |
| 2. Exemple de réaction cinétiquement possible   | 13        |
| 3. Exemple de réaction infiniment lente   | 13        |
| 4. Une réaction infiniment lente peut devenir cinétiquement possible par changement d'électrode | 14        |
| C. Application à l'étude de la corrosion  | 14        |

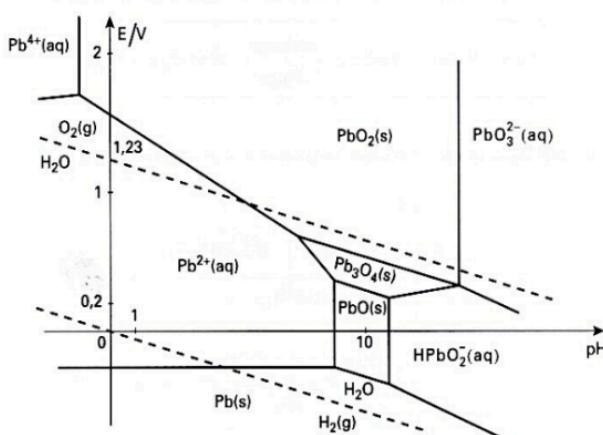
## Introduction

- Le chapitre précédent a été l'occasion de décrire la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction. Les résultats obtenus ne sont valables que pour des **équilibres thermodynamiques**. De plus, il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement : la **réaction peut être très lente**. Ce phénomène a notamment été observé lors de l'étude des diagrammes E-pH : certaines espèces ne sont thermodynamiquement pas stables dans l'eau mais la réaction est cinétiquement bloquée (par exemple l'ion permanganate).

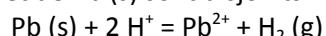
Le but de ce chapitre est donc de s'intéresser à la **cinétique des réactions d'oxydoréduction**.

- Les processus qui nous intéressent ici sont les réactions d'oxydoréduction qui mettent en jeu un transfert d'électrons à la surface d'une électrode. On parle de **réaction electrochimique**, et leur **cinétique est hétérogène**. Les concepts développés seront donc différents de ce qui a été étudié en PCSI.

- Expérience introductory :



Le plomb est un métal dont la thermodynamique prévoit qu'il est attaqué en milieu acide ( $\text{pH} = 0$ ), puisqu'à ce pH les domaines de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Pb}(\text{s})$  sont disjoints :



- Cette réaction est thermodynamiquement favorable.
- Qu'en est-il cinétiquement ? Cette réaction a-t-elle lieu ? Est-elle lente ou rapide ? De quels paramètres cela dépend-il ?

La cinétique d'une réaction electrochimique dépend :

- De la **nature du conducteur métallique** à la surface de laquelle se déroule le processus electrochimique et de son état de surface
- De la **surface du conducteur métallique** en contact avec l'électrolyte
- De la **concentration** des espèces en solution, et notamment du **pH**
- De la **température**

### Objectifs :

- Relier vitesse de réaction electrochimique et intensité du courant
- Prévoir et/ou justifier l'allure d'une courbe intensité-potentiel
- Utiliser les courbes intensité-potentiel pour étudier des transformations d'oxydoréduction spontanées

# I. Cinétique électrochimique et courbes intensité-potentiel

## A. L'intensité, une mesure de la vitesse de la réaction électrochimique

### 1. Convention sur le signe de l'intensité

Considérons une réaction électrochimique (avec transfert d'électron à la surface d'une électrode). Il peut se produire :

- Une oxydation :  $\text{Red} = \text{Ox} + z e^-$
- Une réduction :  $\text{Ox} + z e^- = \text{Red}$

Mesurer la vitesse d'un processus électrochimique consiste à **déterminer le nombre d'électrons qui sont captés ou qui sont relâchés par unité de temps** entre Ox et Red.

Par convention, on mesure toujours le **courant entrant sur l'électrode étudiée** :

- Si l'électrode est siège d'une oxydation :  $i_a > 0$ . On parle de **courant anodique**.
- Si l'électrode est siège d'une réduction :  $i_c < 0$ . On parle de **courant cathodique**.

**C'est à vous !** Dessiner une cathode puis une anode en montrant le sens de déplacement des électrons, le sens du courant et son signe



Pour des raisons historiques, les anglo-saxons utilisent plutôt la convention inverse et comptent positivement le courant de réduction. Tout ceci n'est bien qu'une convention !

### 2. Vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité $i = zFv$

La **vitesse globale de la réaction** est définie par :  $v = \frac{d\xi}{dt}$

Contrairement au calcul du travail électrique (E1) où on considère le nombre d'électrons échangées  $dN$  de manière positive quoi qu'il arrive.

La convention (choisie arbitrairement) nous impose ici de regarder plus précisément au niveau de l'électrode et d'associer un signe positif si les électrons arrivent sur celle-ci et négatif si les électrons partent de celle-ci.

- Dans le cas de l'électrode associée à l'oxydation (anode). On a un départ des électrons donc  $dN_{\text{électrons, anode}} = - z N_A d\xi$
- Dans le cas de l'électrode associée à la réduction (cathode). On a une arrivé des électrons donc un signe positif  $dN_{\text{électrons, cathode}} = + z N_A d\xi$

avec  $z$  le nombre d'électrons échangés au cours de la transformation d'oxydoréduction.

- Ainsi, dans le cas de l'oxydation :  $dq = q_e \times dN = - e \times (- z N_A d\xi) = z F d\xi > 0$
- Ainsi, dans le cas de la réduction :  $dq = q_e \times dN = - e \times (z N_A d\xi) = - z F d\xi < 0$

donc :

- Dans le cas de l'oxydation  $i = \frac{dq}{dt} = zF \frac{d\xi}{dt} = zF v$
- Dans le cas de la réduction  $i = \frac{dq}{dt} = - zF \frac{d\xi}{dt} = - zF v$

Ainsi, l'intensité du courant traversant l'électrode est une **mesure de la vitesse de la réaction électrochimique**.

**C'est à vous !** Savoir refaire la démonstration précédente

### 3. Densité de courant $j = i/S$

Le processus électrochimique se déroulant à une **interface métal/solution**, on définit parfois la **densité de courant j**, en  $\text{A.m}^{-2}$  parcourant l'électrode :

$$j = \frac{i}{S}$$

Il existe alors un lien entre la densité de courant et la **vitesse globale surfacique du processus** :

$$j = zFv_S \quad \text{avec } v_S = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

La densité de courant présente l'avantage de ne pas dépendre de la dimension du système. Cependant, la surface d'une électrode n'est pas une grandeur facile à déterminer expérimentalement.

## B. Courbe intensité-potentiel

Un système électrochimique est bien compris lorsque l'on **établit la dépendance de l'intensité (ou de la densité de courant) en fonction du potentiel de l'électrode**.

**Courbes intensité-potentiel** : représentation graphique du courant d'intensité  $i$  en fonction du potentiel d'électrode  $E$  appliquée.

### 1. Des courbes très dépendantes des conditions expérimentales

Pour étudier des courbes intensité-potentiel, il est important de préciser les conditions expérimentales (température, concentration, nature de l'électrode). En effet, tous ces paramètres influencent la cinétique de la réaction électrochimique, comme discuté dans l'introduction.

Cela explique pourquoi on trouve très peu de courbe intensité-potentiel dans la littérature...

### 2. Contraintes de la mesure d'une courbe intensité-potentiel

#### a. Imposer $E$ afin de mesurer $i$

Le tracé de courbe intensité-potentiel nécessite **d'imposer un potentiel électrique connu** au conducteur métallique et en même temps de **mesurer l'intensité qui circule dans le circuit**, afin de connaître la vitesse du processus électrochimique.

#### b. Impossibilité de le réaliser avec deux électrodes

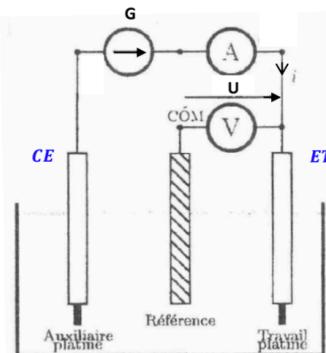
Ces deux actions ne sont pas réalisables en même temps avec deux électrodes. En effet, dès l'apparition du courant, le potentiel sera modifié dans la deuxième électrode et le couple de valeur ( $i, E$ ) obtenu sera erroné.

#### c. Nécessité d'une troisième électrode dite de référence

Pour mesurer un potentiel électrique, il faut une **électrode de référence** (cf chapitre E\_1) dont le potentiel n'est constant que si elle n'est pas traversée par un courant électrique.

### 3. Montage à trois électrodes

Pour obtenir expérimentalement une courbe intensité-potentiel, on utilise un **montage à trois électrodes**.



Les trois électrodes sont :

- **Électrode de travail (ET)** : l'électrode où se déroule la ou les réactions électrochimiques étudiées.
- **Électrode de référence** (comme une ECS par exemple) : électrode de potentiel constant
- **Contre-électrode** ou électrode auxiliaire (CE) : permet la circulation du courant. L'intensité dans ce circuit est mesurée par un ampèremètre.

**C'est à vous !** Savoir refaire le montage à 3 électrodes.

**!** La contre-électrode est essentielle dans ce montage. En effet, pour qu'un courant circule dans l'électrode de travail, il faut que le système soit fermé et aucun courant ne doit traverser l'électrode de référence pour que son potentiel reste constant. Le courant circule donc dans la contre-électrode, qui est siège d'une oxydation ou d'une réduction. Son rôle est **passif** : seule la réaction se produisant à l'électrode de travail est étudiée.

- Un **électrolyte support** est souvent ajouté à la solution étudiée. Il s'agit d'une solution concentrée composée d'anions et de cations qui ne sont pas électroactifs (qui ne réagiront pas à l'électrode). Leur rôle est **d'assurer la conduction du courant électrique** en solution et de négliger la migration des espèces électroactives.

De plus, la solution est placée sous agitation, pour assurer son homogénéité.

#### 4. Rôle du potentiostat

Les trois électrodes sont en réalité reliées à un **potentiostat** (circuit de contrôle automatique) qui a plusieurs rôles.

- L'opérateur souhaite imposer un potentiel d'électrode  $E$ . Le potentiostat, par un système de rétroaction impose donc une différence de potentiel connue entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.
- En réponse, une intensité  $i$  traverse l'électrode de travail polarisée et l'électrode auxiliaire. Cette intensité est mesurée par le potentiostat.
- En faisant varier lentement la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, on peut donc tracer la courbe intensité-potentiel.

Remarque : Le tracé d'une courbe intensité-potentiel se fait en condition de micro-électrolyse. Le courant qui circule est suffisamment faible pour que la composition du système soit peu modifiée par la transformation électrochimique étudiée. Cette technique d'analyse peut être considérée comme non-destructive.

#### Bilan

- Le courant électrique est une mesure directe de la vitesse d'une réaction électrochimique :  $i = zFv$
- Le sens du courant est opposé à celui du déplacement des électrons et CRAO (cathode réduction anode oxydation) imposent que :
  - Réduction : arrivée d'électrons à l'électrode (cathode), courant cathodique  $i < 0$
  - Oxydation : départ d'électrons de l'électrode (anode), courant anodique  $i > 0$
- Une courbe intensité-potentiel ( $i-E$ ) décrit la cinétique électrochimique du système
- La mesure fiable d'une courbe  $i-E$  nécessite un montage à trois électrodes :
  - **Électrode de travail (ET)** : siège de la réaction électrochimique étudiée
  - **Électrode de référence (ER)** : potentiel constant, non traversée par le courant
  - **Contre-électrode (CE)** : assure la circulation du courant et ferme le circuit
- Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, tandis que le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence
- La densité de courant  $j = i/S$  permet de s'affranchir de la taille de l'électrode

- Les courbes i-E dépendent fortement des conditions expérimentales (nature de l'électrode, concentration, température)
- Le potentiostat impose le potentiel ET/ER et mesure le courant en conditions de micro-électrolyse

**QCM**

**1.** Le courant électrique dans une réaction électrochimique est lié à la vitesse de la réaction par :

- A)  $i=Fv$
- B)  $i=z/Fv$
- C)  $i=v/F$
- D)  $i=zFv$

**2.** L'électrode siège d'une réaction de réduction est :

- A) cathodique et  $i < 0$
- B) anodique et  $i > 0$
- C) anodique et  $i < 0$
- D) cathodique et  $i > 0$

**3.** Le sens du courant électrique est :

- A) Dans le même sens que les électrons
- B) Opposé au sens des électrons
- C) Indépendant du sens des électrons
- D) Toujours dirigé vers l'électrode de référence

**4.** Dans un montage à trois électrodes, le rôle principal de la contre-électrode est :

- A) Fournir un potentiel de référence stable
- B) Mesurer l'intensité exacte
- C) Assurer la circulation du courant et fermer le circuit
- D) Maintenir la solution homogène

**5.** Le potentiel de l'électrode de travail reste constant lors de la circulation du courant grâce à :

- A) La nature inerte de l'électrode
- B) La polarisation anodique spontanée
- C) L'action du potentiostat par rapport à l'électrode de référence
- D) L'agitation de la solution

**6.** La densité de courant  $j=i/S$  permet de :

- A) Mesurer la concentration des ions
- B) S'affranchir de la taille de l'électrode
- C) Contrôler le potentiel appliqué
- D) Déterminer la température du système

**7.** Une courbe intensité-potentiel (i-E) :

- A) Décrit la cinétique électrochimique d'un système
- B) Décrit uniquement le potentiel d'équilibre d'un couple rédox
- C) Est indépendante de la nature de l'électrode
- D) Ne peut être tracée qu'avec deux électrodes

**8.** Pour qu'une électrode de référence reste fiable :

- A) Elle doit laisser passer un courant faible
- B) Elle doit être traversée par le courant de travail
- C) Son potentiel doit rester constant et aucun courant ne doit la traverser
- D) Son potentiel varie proportionnellement à l'intensité

**9.** Le courant positif correspond à :

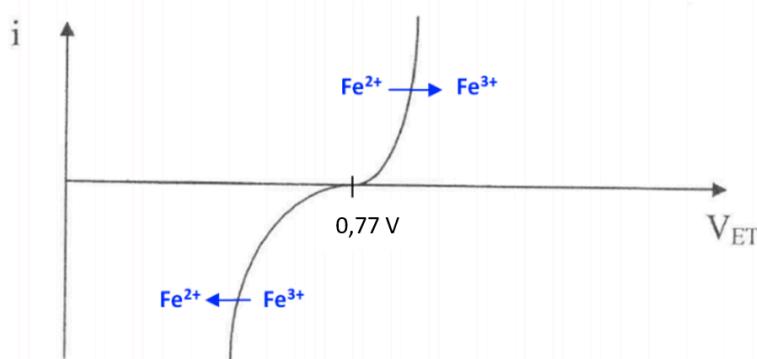
- A) Une réduction
- B) Une oxydation
- C) Un état d'équilibre
- D) Une densité de courant nulle

**10.** Les courbes i-E dépendent fortement de :

- A) La nature de l'électrode, la concentration des ions et la température
- B) La surface de l'électrode uniquement
- C) L'électrode de référence uniquement
- D) La densité de courant uniquement

## II. Allure des courbes intensité-potentiel

- Exemple du tracé d'une courbe i-E: Électrode de platine plongeant dans une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$  en milieu acide.



## A. Étapes élémentaires d'une transformation rédox

Pour qu'une transformation rédox ait lieu, il faut que les **espèces électroactives** soient **transportées à proximité du conducteur métallique** car le transfert d'électrons a lieu uniquement à l'interface solution/métal.

Une telle transformation peut donc être décomposée en trois étapes :

- L'approche des réactifs
- Le transfert d'électron au niveau de l'électrode
- Le départ des produits

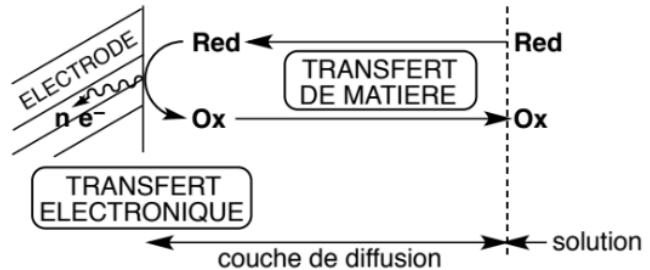
Le **transfert d'électrons** ne peut se produire que si les espèces électroactives sont à proximité du métal. Plus le potentiel imposé à l'électrode est grand, plus ce transfert est rapide.

Le **transfert de matière** de la solution vers l'électrode et de l'électrode vers la solution est assuré par :

- **Convection** : due à un mouvement macroscopique du solvant sous l'effet de l'agitation magnétique
- **Diffusion** : due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode où les espèces chimiques sont consommées et la solution
- **Migration** : due à l'existence d'un champ électrique sur les ions en solution. Ce phénomène est rendu négligeable par l'ajout de l'électrolyte support dont le rôle est d'assurer le transport du courant en solution.

Dans les conditions du tracé de courbe i-E, le **transfert de matière** est limité par le **phénomène de diffusion**. Le système électrochimique peut être divisé en 3 zones :

- Le conducteur métallique où a lieu le transfert d'électrons
- La solution qui contient les espèces électroactives et l'électrolyte support et qui est mécaniquement agitée
- La zone de diffusion pure, appelée **couche de diffusion** d'épaisseur notée  $\delta$  (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ), dans laquelle la viscosité du solvant assure l'immobilité du fluide.



**A retenir :** L'étape cinétiquement déterminante peut donc être soit le **transfert d'électrons** soit le **transfert de matière**.

| Différence de potentiel      | Phénomène cinétiquement déterminant |
|------------------------------|-------------------------------------|
| $ E - E_{\text{éq}} $ faible | Transfert de charge                 |
| $ E - E_{\text{éq}} $ grand  | Transfert de matière                |

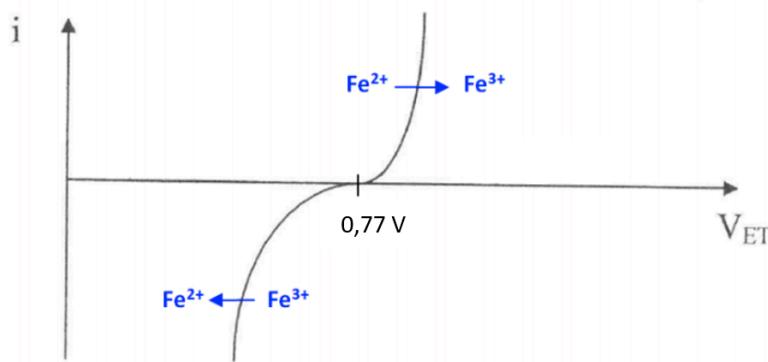
## B. Limitation par le transfert d'électrons : système rapide et système lent

### 1. Système rapide

#### a. Cas d'une solution équimolaire en oxydant et réducteur

Exemple de système rapide : Électrode de platine plongeant dans une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $c_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  en milieu acide

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

Courbe i-E obtenue :Observations :

- Si  $E_{ET} = E_{eq}$  alors  $i = 0$ . Pas de réaction électrochimique, le système est à l'**équilibre**.

**Le potentiel de la solution à l'équilibre est donné par la formule de Nernst :**

$$E_{eq} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

- Si  $E_{ET} > E_{eq}$  alors  $i > 0$ . On observe une **oxydation** :  $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$ . L'électrode est une anode.
- Si  $E_{ET} < E_{eq}$  alors  $i < 0$ . On observe une **réduction** :  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ . L'électrode est une cathode.

On observe que lorsque le potentiel de l'électrode de travail s'éloigne du potentiel d'équilibre, l'intensité augmente fortement : le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est appelé un **couple rapide**.

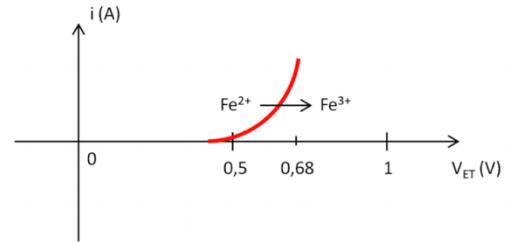
Les couples rapides correspondent à des réactions redox avec des changements de structure faible.



La courbe i-E varie avec les concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution.

*b. Cas d'une solution ne contenant que le réducteur*

- Si la solution contient des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = 1,0 \text{ mol/L}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  (en milieu acide sulfurique) :

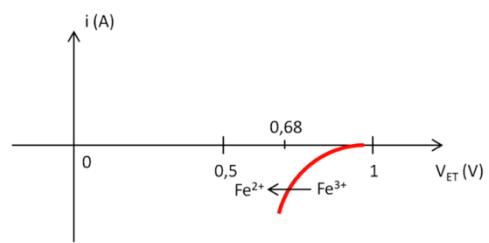


$$E_{eq} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,77 - 0,12 = 0,65 \text{ V}$$

- Si la solution ne contient que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la concentration  $c_0$  : pas de vague de réduction car il n'y a pas d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  à réduire !

*c. Cas d'une solution ne contenant que l'oxydant*

Si la solution ne contient que des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $c_0$  : pas de vague d'oxydation car il n'y a pas d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  à oxyder !



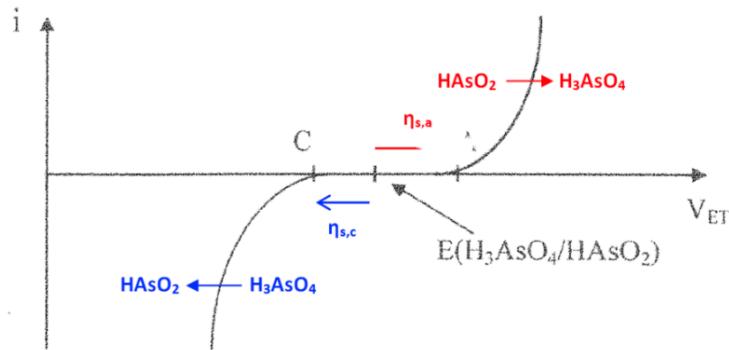
Remarque : Dans ce cas, la formule de Nernst ne s'applique pas. Pour donner un ordre de grandeur de  $E$  pour laquelle le courant est non nul, on utilise parfois le potentiel standard.

## 2. Système lent

### a. Caractérisation d'un système lent au niveau des courbes $i-E$

Exemple de système lent : Solution d'acide arsénique  $H_3AsO_4$  et d'acide arsénieux  $HAsO_2$ , sur électrode de platine.

Courbe  $i-E$  obtenue :



On constate que lorsque le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre, l'intensité  $i$  reste nulle : il s'agit d'un **couple lent**. Lorsque le potentiel s'écarte de plus en plus du potentiel d'équilibre, la vitesse de la réaction devient suffisante et le courant croît.

Les couples lents correspondent le plus souvent à des réactions redox avec des changements de structure importants.

### b. Surpotentiel seuil

Pour les systèmes lents, la vitesse de réaction augmente « rapidement » en voisinage d'une certaine valeur de potentiel (en oxydation et en réduction). On appelle **surpotentiel seuil** ou **surpotentiel à vide** les surpotentiels à appliquer pour qu'un courant « significatif » traverse l'électrode de travail :

$$\eta_{a,0} = E_a(i \neq 0) - E_{eq}$$

$$\eta_{c,0} = E_c(i \neq 0) - E_{eq}$$



Cette notion n'est absolument pas rigoureuse ! Il faudrait préciser le « seuil d'intensité » à partir de laquelle on considère que la courbe décolle. Mais comme elle est explicitement au programme, on l'utilisera quand même...

## 3. Notion de système lent/rapide plutôt que de couple lent/rapide

Il faut éviter de parler de couple lent ou de couple rapide !



En effet, la **nature du matériau conducteur** a une influence non négligeable sur la nature lente ou rapide du système électrochimique, en particulier le **type de matériau conducteur** et son **état de surface**.

Exemple pour le couple  $H^+/H_2(g)$  à  $pH = 0$  :

Pour atteindre une densité de courant  $j = 1,00 \text{ mA.cm}^{-2}$ , il faut appliquer les valeurs de surpotentiels cathodiques fournies dans le tableau suivant. Ici, la densité de courant a été utilisée pour pouvoir comparer différents matériaux conducteurs dont la surface varie.

| Métal    | Pt platiné | Pt poli | Fe     | C      | Zn     | Hg        |
|----------|------------|---------|--------|--------|--------|-----------|
| $\eta_c$ | - 0,01     | - 0,10  | - 0,40 | - 0,50 | - 0,75 | - 1,40    |
| type     | rapide     | lent    | lent   | lent   | lent   | très lent |

Le couple étudié peut donc être **rapide, lent ou infiniment lent en fonction de la nature de l'électrode utilisée**.

#### 4. Bilan : système lent / rapide

|  | <b>Système rapide</b>             | <b>Système lent</b>                                    |
|--|-----------------------------------|--|
| <i>Potentiel d'équilibre (à courant nul)</i> | $E_{eq} = E_{Nernst} = E (i = 0)$ | Il y a des fluctuations importantes de E lorsque i = 0 |
| <i>Surpotentiel seuil</i>                    | Négligeables                      | Importantes ( $> 0,1 \text{ V}$ )                      |
| <i>Vitesse de réaction électrochimique</i>   | Rapide dès que $\eta \neq 0$      | Quasi-nulle si $\eta \approx 0$                        |

### C. Limitation par le transfert de matière par diffusion

#### 1. Phénomène palier de diffusion de courant sur une courbe i-E

- Pour des potentiels suffisamment éloignés du potentiel d'équilibre, le transfert de matière par diffusion devient l'étape cinétiquement déterminante.

Quand le transfert de matière est limitant, on observe un palier de diffusion de courant, appelé **courant limite de diffusion**.

**C'est à vous!** Dessiner les deux cas possibles de courbe i-E lorsqu'il y a limitation par le transfert de matière

#### 2. Expression du courant limite de diffusion dans le cas de la loi de Fick

##### • Epaisseur $\delta$ de la couche de diffusion

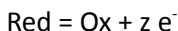
Il existe au voisinage de toute surface solide une couche de liquide immobile où le transport est assuré par diffusion. On note  $\delta$  l'épaisseur de la couche immobile au voisinage de l'électrode (ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de diffusion : dizaine de micromètre).

Au-delà de cette couche, la concentration en réducteur est celle de la solution (homogénéisée par convection). Au contact de l'électrode, le réducteur est consommé et sa concentration diminue. On suppose un profil linéaire de concentration et on se place en régime stationnaire.

**C'est à vous !** Tracer l'évolution de la concentration du réducteur en fonction de la distance à l'électrode.

On supposera que le vecteur unitaire  $\vec{u}_X$  est orienté de l'électrode vers la solution. La distance entre l'électrode et un point quelconque de la solution sera notée  $x$

- Démonstration de l'expression du courant limite de diffusion dans le cas d'une oxydation (hors-programme) :



On part de la relation déjà démontrée :  $dq = + zFd\xi$  (le signe + étant due à la convention choisie pour l'anode)

En divisant par l'unité de temps  $dt$ , on obtient :  $\frac{dq}{dt} = zF \frac{d\xi}{dt}$  soit  $i = zF v$

En divisant par la surface de l'électrode, on obtient :  $\frac{i}{S} = zF \frac{v}{S}$  soit  $j = zF v_S$  où

- $j$  est le courant électrique par unité de surface de l'électrode
- $v_S$  est le nombre de moles d'espèce électroactive qui arrivent à l'électrode par diffusion par unité de temps et de surface. C'est donc la densité de courant de matière de l'espèce électroactive vers l'électrode :  $v_S = j_D$

On obtient donc  $j = zFj_D$

La cinétique du transfert électronique est supposée rapide donc le flux de matière à l'électrode est proportionnel à la densité de courant  $j$  (en  $A.m^{-2}$ ) résultant de la réaction électrochimique

**Loi de Fick pour la diffusion :**  $\vec{j}_D = - D_{\text{Red}} \vec{\text{grad}}[\text{Red}]$

avec  $D_{\text{Red}}$  le coefficient de diffusion du réducteur et  $\vec{j}_D$  la densité de courant de matière (en  $\text{mol}.m^{-2}.s^{-1}$ ).

Le mouvement du réducteur est selon  $\vec{u}_X$  donc  $\vec{j}_D = - D_{\text{Red}} \frac{d[\text{Red}]}{dx} \vec{u}_X$  et  $j_D = |\vec{j}_D| = D_{\text{Red}} \frac{[Red]_{\text{sol}} - [Red]_{\text{elec}}}{\delta}$

donc :

$$j = zFD_{\text{Red}} \frac{[Red]_{\text{sol}} - [Red]_{\text{elec}}}{\delta}$$

$$i = jS = zFS D_{\text{Red}} \frac{[Red]_{\text{sol}} - [Red]_{\text{elec}}}{\delta}$$

Or, l'intensité maximale est obtenue lorsque la concentration en réducteur est nulle à l'électrode c'est-à-dire lorsque que  $E$  est suffisamment éloigné de  $E_{\text{eq}}$  pour que la réaction électrochimique consomme le réducteur dès qu'il arrive.

On obtient ainsi le courant limite de diffusion :  $i_{\text{lim,ox}} = zFS D_{\text{Red}} \frac{[Red]_{\text{sol}}}{\delta}$

Remarque : un résultat similaire peut être obtenu pour une réduction (avec un signe - due à la convention choisir pour la cathode)

**A retenir : Courant limite de diffusion**

L'intensité du courant limite de diffusion  $i_{lim}$  est proportionnelle :

- à la **surface de l'électrode S**
- au **nombre d'électrons échangés**  $z$  dans la demi-équation rédox (avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le réducteur)
- à la **concentration de l'espèce électro-active** en solution  $[Red]_{sol}$
- au **coefficient de diffusion de l'espèce électro-active** : ODG  $D_{Red} \sim 10^{-9} m^2.s^{-1}$

**3. Cas des espèces ne présentant pas de palier de diffusion**

Certaines espèces électroactives ne présentent pas de palier de diffusion sur la courbe i-E. Cela s'explique par le fait que leur réaction électrochimique ne nécessite pas leur transport par diffusion depuis la solution jusqu'à l'électrode. C'est le cas si le l'espèce électroactive est :

- Le **métal** constituant l'électrode
- Le **solvant** lui-même (voire un ion en très grande concentration)

**D. Domaine d'inertie électrochimique du solvant***a. Limites au delà desquelles il est impossible d'étudier les courbes i-E*

Pour le solvant, il n'y a donc pas de palier de diffusion. Ainsi, dès que le potentiel de l'électrode atteint la valeur nécessaire à l'oxydation ou à la réduction du solvant, le courant peut **augmenter très rapidement et atteindre des valeurs élevées**.

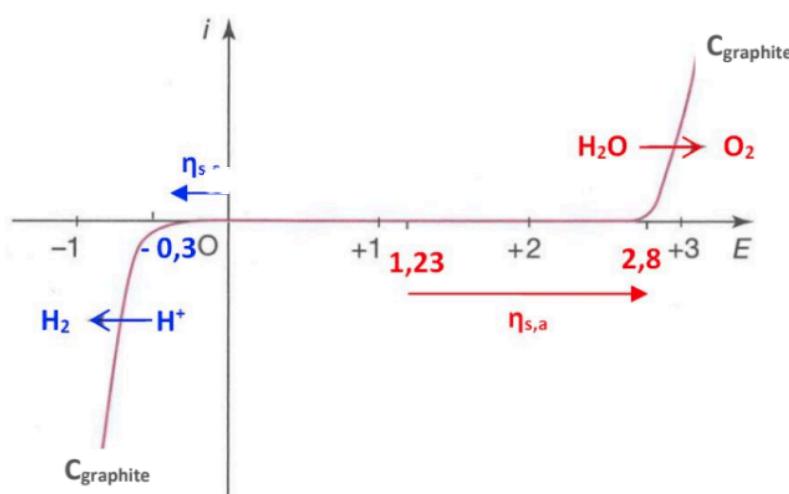
Les **vagues** observées sur la courbe intensité-potentiel, correspondant aux réactions d'oxydation et de réduction du solvant (le plus souvent l'eau), sont appelées « **murs du solvant** ». Elles marquent les limites de potentiel au-delà desquelles il n'est plus possible d'étudier les courbes i-E des autres couples d'oxydoréduction.

L'intervalle de potentiel situé entre ces deux murs constitue le **domaine d'inertie électrochimique du solvant**.

*b. Exemple de domaine d'inertie électrochimique*

Exemple : Courbe i-E d'une cellule électrochimique constituée d'une électrode en graphite plongeant dans une solution d'eau à pH = 0.

Couples rédox :  $E^\circ(H^+/H_2) = 0 V$  et  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 V$



Calcul des surpotentiels seuils : on considère généralement que la vague de réaction commence lorsque le gaz produit se met à former des bulles dans la solution, la pression de ce gaz étant alors  $p^\circ=1$  bar.

Ainsi :

$$\eta_{a,0} = 2,8 - 1,23 = 1,6 V$$

$$\eta_{c,0} = -0,3 - 0 = -0,3 V$$

Tout composé nécessitant un potentiel supérieur à 3 V pour s'oxyder **ne pourra pas l'être**, car l'eau s'oxydera avant, produisant une vague de courant sans palier. De même, un composé dont le potentiel est inférieur à environ -0,4 V **ne peut pas être réduit**, car la réduction de l'eau se produira en priorité.

Remarque : Le domaine d'inertie électrochimique du solvant est en réalité plus large que ce que la thermodynamique prédit, ce qui permet à certaines espèces chimiques d'être métastables.

### c. Paramètres influençant le domaines d'électro-activité du solvant

- **Le matériau de l'électrode** : le domaine d'électro-activité du solvant est d'autant plus étendu que les surpotentiels seuils anodique et cathodique sont importants.
- **Le pH** : le pH influence le potentiel d'équilibre pour chacun des deux couples de l'eau (calculable à l'aide de la relation de Nernst) et il a une légère influence sur les surpotentiels anodique et cathodique également.

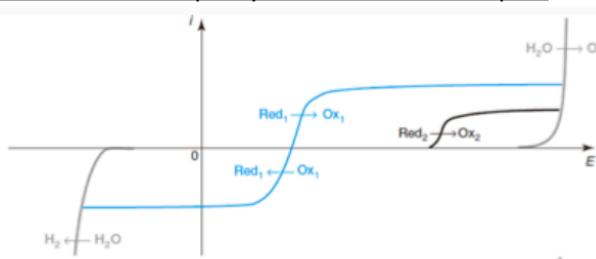
## E. Additivité du courant

- Si plusieurs espèces électroactives sont présentes en solution alors le courant mesuré est la somme des courants dus aux différentes transformations électrochimiques

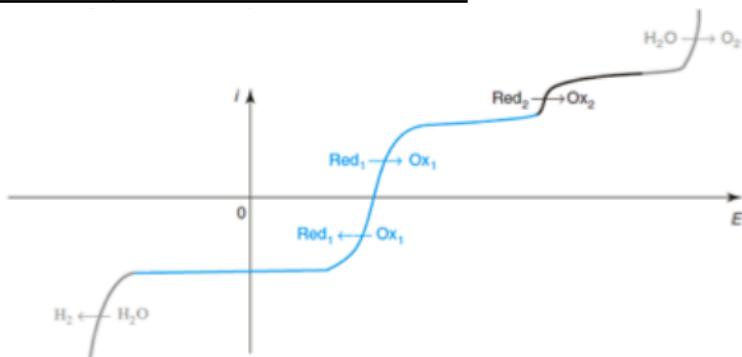
### Méthode générale pour tracer une courbe i-E pour un système électrochimique complexe :

1. Identifier les espèces présentes et les couples d'oxydoréduction associés
2. Prédire le potentiel d'équilibre par application de la formule de Nernst pour chaque couple
3. Déterminer le caractère rapide ou lent du système électrochimique via la donnée d'éventuels surpotentiels seuils et les prendre en compte pour déterminer le potentiel à partir duquel le courant devient notable
4. En fonction des espèces électro-actives, réfléchir à la présence d'un palier de diffusion
5. Tracer les courbes i-E associées à chaque système électrochimique
6. Appliquer l'additivité des courants pour en déduire la courbe i-E finale

### Exemple de tracé des courbes i-E associées à chaque système électrochimique :



### Application de l'additivité des courants pour obtenir la courbe i-E finale :



Bilan

- **Étapes d'une réaction électrochimique au niveau de l'électrode :** transport des réactifs → transfert d'électrons → départ des produits.
- **Transport des espèces jusqu'à l'électrode :** Convection (assurée par l'agitation mécanique), migration (négligée grâce à l'électrolyte support : les ions de l'électrolyte support écrivent le champ électrique dans la solution) diffusion (limitante)
- Au voisinage immédiat de l'électrode, il existe une **couche de fluide quasi immobile** (épaisseur ~ quelques  $\mu\text{m}$ ). Dans cette **zone limite**, les ions ne peuvent pas être transportés par convection, **seul le mécanisme de diffusion agit**. C'est dans cette couche que **se joue la limitation de diffusion**.
- **Système rapide** : courant non nul dès  $E \neq E_{\text{eq}}$ , petit surpotentiel, réaction quasi instantanée.
- **Système lent** : courant quasi nul près de  $E_{\text{eq}}$ , surpotentiel seuil important, réaction retardée.
- **Effet du potentiel** :  $E > E_{\text{eq}} \rightarrow$  oxydation ( $i > 0$ ),  $E < E_{\text{eq}} \rightarrow$  réduction ( $i < 0$ )
- **Courant limité par diffusion** : intensité maximale  $i_{\text{lim}} \propto zFSD[\text{Red}]_{\text{solution}}$
- **Surpotentiel seuil** : potentiel à dépasser pour observer un courant significatif dans un système lent.
- **Domaine d'inertie du solvant** : intervalle de potentiel où le solvant reste stable, limité par ses réactions redox.
- **Additivité des courants** : si plusieurs espèces électroactives, le courant total est la somme des contributions individuelles.

**QCM**

- 1.** Dans un système rapide, que se passe-t-il lorsque  $E \neq E_{\text{eq}}$  ?
  - A) Le courant devient immédiatement non nul
  - B) Le courant reste nul
  - C) Un surpotentiel important est nécessaire
  - D) La réaction ne peut pas se produire
- 2.** Pourquoi la migration des ions électroactifs est souvent négligée ?
  - A) Les ions se déplacent uniquement par convection
  - B) L'électrolyte support écrante le champ électrique
  - C) La diffusion est toujours plus rapide que la migration
  - D) Les électrodes empêchent la migration
- 3.** Quelle est la condition pour atteindre le courant limite de diffusion ?
  - A) La concentration de réducteur à l'électrode est maximale
  - B) Le potentiel est exactement  $E_{\text{eq}}$
  - C) La migration est dominante
  - D) La concentration de réducteur à l'électrode est nulle
- 4.** Dans un système lent, que se passe-t-il lorsque  $E$  commence tout juste à être différent de  $E_{\text{eq}}$  ?
  - A) Le courant reste nul
  - B) Le courant devient immédiatement non nul
  - C) Un surpotentiel important est nécessaire
  - D) La réaction ne peut pas se produire
- 5.** Dans un système lent, qu'est-ce qui caractérise le surpotentiel seuil ?
  - A) Le potentiel à partir duquel le courant commence à croître de manière significative
  - B) La différence de potentiel minimale nécessaire pour initier la réaction redox mesurable
  - C) Le potentiel exact à l'équilibre  $E = E_{\text{eq}}$
  - D) Il n'existe pas

**6.** Quelle est l'épaisseur  $\delta$  typique de la couche limite où seule la diffusion agit ?

- A) Quelques  $\mu\text{m}$
- B) 1 mm
- C) Quelques cm
- D) 1 nm

**7.** Que représente le domaine d'inertie électrochimique du solvant ?

- A) Intervalle de potentiel où l'électrode est inerte
- B) Intervalle de potentiel où le solvant reste stable et ne réagit pas
- C) Zone où le courant est maximal
- D) Zone où la diffusion est négligeable

**8.** Si plusieurs espèces électroactives sont présentes dans la solution, que vaut le courant total ?

- A) Le maximum des courants individuels
- B) La moyenne des courants
- C) Le courant du couple le plus rapide uniquement
- D) La somme des courants individuels

**9.** Pour une oxydation sur l'électrode :

- A)  $i > 0$
- B)  $i < 0$
- C)  $i = 0$
- D) Le courant peut être positif ou négatif

**10.** À quoi n'est pas proportionnel le courant limite de diffusion ?

- A) À la surface de l'électrode  $S$
- B) Au nombre d'électrons échangés  $z$
- C) À la densité de courant  $j$
- D) À la concentration de l'espèce électroactive  $[\text{Red}]_{\text{sol}}$
- E) Au coefficient de diffusion  $D$

### III. Étude de transformations spontanées à une électrode

#### A. Identifier dans un premier temps si la réaction est thermodynamiquement favorable

Dans cette partie, nous étudions des réactions électrochimiques en solution pour lesquelles les réactifs sont directement mis en contact dans le même bêcher. L'objectif est de prédire si une réaction se produit ou non.

##### Méthode :

- **Étude thermodynamique** : on vérifie si la réaction est thermodynamiquement possible en calculant une valeur de  $K^\circ$  ou en utilisant un diagramme E-pH
- Si la réaction est thermodynamique favorable, **étude cinétique** : en utilisant les courbes i-E, on vérifie que la réaction n'est pas cinétiquement bloquée. C'est sur ce point que l'on va se concentrer

Pour illustrer, nous allons revenir sur l'exemple présenté en introduction en nous intéressant à l'action d'une solution acide sur les métaux.

**C'est à vous ! Question** : Pour chaque exemple ci dessous, déterminer si la réaction est thermodynamiquement favorable et en déduire la nécessité d'une étude cinétique.

**Exemple 1 : Cas de l'argent** On plonge une lame d'argent dans une solution molaire d'acide sulfurique. On donne :  $E^\circ (Ag^+ / Ag) = 0,80 V$

Étude thermodynamique :

- Calcul du  $K^\circ$  :
- La réaction est-elle favorable ? Est-il utile de réaliser une étude cinétique en complément ?

**Exemple 2 : Cas du magnésium.** On plonge une lame de magnésium dans une solution molaire d'acide sulfurique. On donne :  $E^\circ (Mg^{2+} / Mg) = -2,51 V$

Étude thermodynamique :

- Calcul du  $K^\circ$  :
- La réaction est-elle favorable ? Est-il utile de réaliser une étude cinétique en complément ?

## B. L'étude cinétique consiste en l'identification d'un possible potentiel mixte

### 1. Définition du potentiel mixte

- Étude cinétique :** On peut prévoir si une réaction est cinétiquement possible en **superposant les courbes i-E obtenues avec chacun des couples rédox seuls en solution.**

Le potentiel à courant nul pour l'électrode siège de réactions électrochimiques impliquant des couples d'oxydoréduction différents est appelé **potentiel mixte**, noté  $E_m$ .

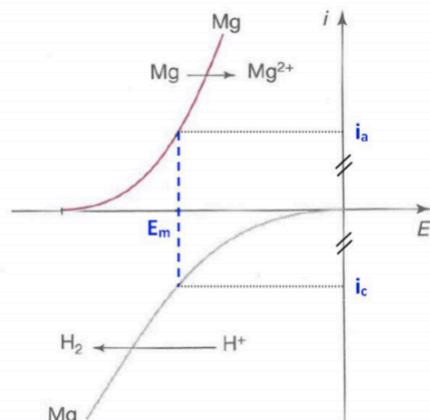
Il est différent du potentiel d'équilibre, et il correspond au **potentiel tel que  $i_a = |i_c|$** .

### 2. Exemple de réaction cinétiquement possible

On donne les courbes i-E pour les transformations  $Mg \rightarrow Mg^{2+}$  et  $H^+ \rightarrow H_2$  sur une électrode de magnésium.

On voit dans ce cas en superposant les courbes i-E qu'il existe un **potentiel mixte**  $E_m$  tel que  $i_a = |i_c| \neq 0$ . La réaction étudiée est donc **rapide**.

C'est ce que l'on constate expérimentalement : si l'on plonge du magnésium dans une solution acide, le magnésium est attaqué et un dégagement de dihydrogène est observé.



### 3. Exemple de réaction infiniment lente

#### Exemple : Cas du plomb

On plonge une lame de plomb dans une solution molaire d'acide sulfurique.

On donne :  $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13\text{ V}$

Étude thermodynamique : L'étude du diagramme E-pH du plomb en introduction a montré que cette réaction est thermodynamiquement favorable.

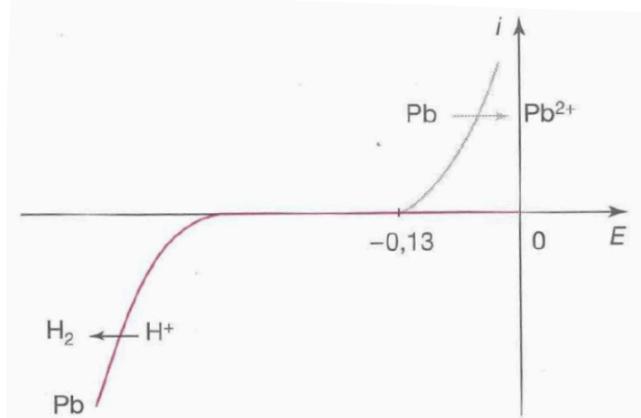
#### Étude cinétique :

On donne les courbes i-E pour les transformations  $Pb \rightarrow Pb^{2+}$  et  $H^+ \rightarrow H_2$  sur une électrode de plomb.

On voit dans ce cas en superposant les courbes i-E qu'il n'existe pas de **potentiel mixte**  $E_m$  tel que  $i_a = |i_c| \neq 0$ . La réaction étudiée est donc **infiniment lente**.

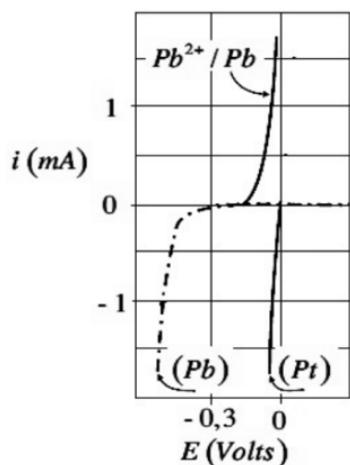
De plus, le potentiel mixte est mal défini : la zone de potentiel où il y a  $i_a = |i_c| = 0$  est étendue.

Si l'on essaie de mesurer la valeur du potentiel à l'aide d'un voltmètre et d'une électrode de référence, on obtiendrait une valeur changeante.



#### 4. Une réaction infiniment lente peut devenir cinétiquement possible par changement d'électrode

Et en présence de platine ?



Deux métaux en contact électrique ont en première approximation le même potentiel électrique.

Ainsi : Une réaction infiniment lente sur le plomb seul ne démarre pas car le surpotentiel nécessaire pour réduire l'eau sur le plomb est trop élevé. En mettant le plomb en contact avec du platine, les deux métaux **partagent le même potentiel électrique** (le potentiel mixte), ce qui permet au plomb d'atteindre un potentiel où la réduction de l'eau sur le platine devient possible.

Le surpotentiel cathodique seuil pour le couple  $H^+/H_2(g)$  est bien moins important sur Pt (-0,1 V) que sur plomb. Ainsi, il existe un **potentiel mixte**  $E_m$  tel que  $i_a = |i_c| \neq 0$ .

→ La réaction étudiée (oxydation du plomb et réduction de l'eau sur platine) est **rapide**.

### C. Application à l'étude de la corrosion

- La **corrosion** est le phénomène par lequel les métaux (et les alliages) subissent de la part de leur environnement une oxydation en ions métalliques (éventuellement complexés).

- Corrosion du zinc :**

Comme précédemment, pour étudier ce phénomène, on commence par en étudier la thermodynamique avant de passer à l'étude cinétique à l'aide des courbes i-E.

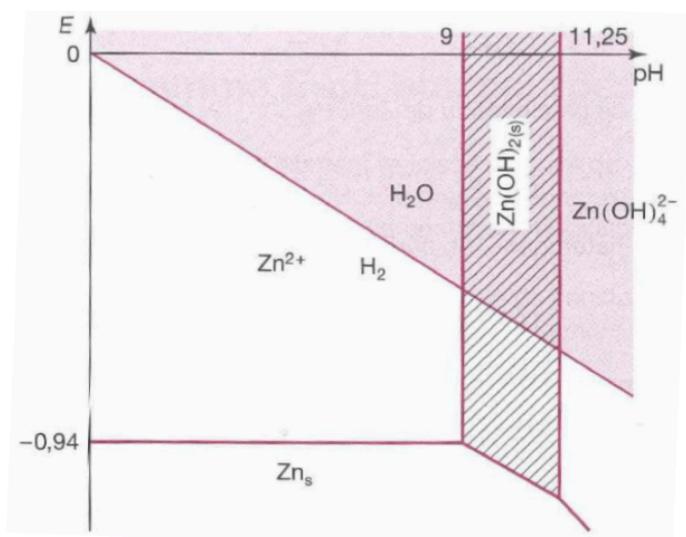
Étude thermodynamique : Pour se faire, on utilise comme outil les **diagrammes E-pH**. Quelques conventions importantes dans le cas de l'étude de la corrosion :

- La concentration de travail est prise très faible : de l'ordre de  $10^{-6}$  mol/L
- Les phases solides envisagées doivent être très stables

Diagramme E-pH du zinc avec une concentration de travail :  $c_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Ce diagramme fait apparaître trois zones :

- Une zone où le métal est thermodynamiquement stable : c'est la **zone d'immunité**.
- Une zone où l'élément métallique considéré prédomine sous forme soluble : c'est la **zone de corrosion**.
- Une zone où l'élément métallique considéré existe à l'état d'oxydes ou de composés insolubles : c'est la **zone de passivation**.



**C'est à vous ! Questions :**

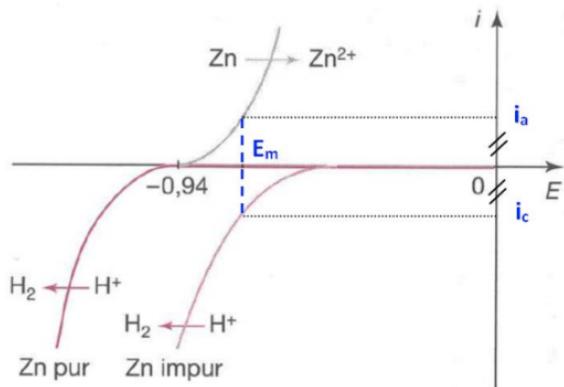
- Quelle est la zone d'immunité ?
- Quelle est la zone de passivation ?
- Quelle est la zone de corrosion ?
- La réaction de l'eau à pH=0 sur le Zn(s) est-elle thermodynamiquement favorable ?
- S'agit-il d'une réaction de corrosion ?
- Est-il utile de compléter l'étude thermodynamique par une étude cinétique ?

**Étude cinétique de l'action d'une solution d'acide chlorhydrique molaire (pH = 0) sur le zinc :**

Le surpotentiel pour le couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> sur zinc varie en fonction de la pureté du métal.

Dans le cas du zinc pur, il n'existe pas de  $E_m$  tel que  $i_a = |i_c| \neq 0$  : la transformation est infiniment lente.

Dans le cas du zinc impur, il existe un  $E_m$  tel que  $i_a = |i_c| \neq 0$  : corrosion du zinc. On peut définir la **vitesse de corrosion d'un métal** :  $v_{corr} = \frac{i_a}{zFS}$

**Action d'une solution d'une eau désaérée (pH = 7) sur le zinc :**

- o Étude thermodynamique : Domaines disjoints → Réaction favorisée.
- o Étude cinétique :

Il faut recalculer le potentiel seuil pour la vague H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub> car ce potentiel dépend du pH. On suppose que les surpotentiels cathodiques valent toujours -0,5 V sur zinc impur et -1,0 V sur zinc pur.

$$\begin{aligned} \text{Dans ce cas : } E_{eq} &= 0 - 0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V} \quad \text{à pH = 7} \\ E_{seuil, Zn \text{ impur}} &= E_{eq} + \eta_{c,0} = -0,42 - 0,5 = -0,92 \text{ V} \end{aligned}$$

La réaction est très lente : le zinc ne se corrode a priori pas dans une eau désaérée à pH = 7.

**• Protection contre la corrosion :**

La corrosion est un phénomène très important à l'échelle industrielle. Chaque seconde, on estime que cinq tonnes d'acier (alliage de fer et de carbone) sont transformées en oxyde de fer par corrosion. Le coût de ce phénomène (lutte contre la corrosion, remplacement des pièces...) est estimé à 3,4 % du produit brut mondial...

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. Parmi les mesures mises en place, on peut citer :

- Utilisation de revêtements

Il est possible d'appliquer sur le métal un dépôt protecteur étanche (peinture, vernis, polymères...). C'est ce qui est fait pour protéger notamment la Tour Eiffel, qui a dû être repeinte 17 fois depuis sa fabrication en 1889.

Des dépôts métalliques sont couramment employés, notamment pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique.

- Méthode de l'anode sacrificielle

Il est également possible de relier la pièce métallique que l'on souhaite protéger à un métal plus réducteur comme le zinc. Celui-ci jouera le rôle d'anode dans la micropile constituée par le contact des deux métaux, il se fera donc oxyder à la place du métal d'intérêt.

Cette technique est très utilisée pour protéger de grandes surfaces métalliques qu'on ne peut pas recouvrir d'un dépôt protecteur comme la coque des bateaux par exemple. Il faut cependant régulièrement changer l'anode sacrificielle ce qui a un coût.

**Expérience – Corrosion et protection contre la corrosion :** Dans une boîte de Pétri contenant le gel d'agar agar (limitant la diffusion) contenant du ferricyanure  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ainsi que du rouge de phénol, on dispose un clou seul, un clou entouré de magnésium, un clou entouré de cuivre, un clou entouré de zinc, un clou entouré d'argent.

#### Données :

- Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réagissent avec les ions ferricyanure :
 
$$3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$$
 (bleu de Turnbull)
- Le rouge de phénol est un indicateur coloré. Sa zone de virage est située entre un pH de 6,6 et de 8,4. En milieu basique, il est rouge tandis qu'il est jaune en milieu acide.

### Bilan : Étude des transformations spontanées à une électrode

1. **Vérification thermodynamique** : On commence par déterminer si la réaction est favorable en calculant  $K^\circ$  ou en utilisant un diagramme E-pH. Si  $K^\circ \ll 1$ , la réaction n'est pas favorable et aucune étude cinétique n'est nécessaire.
2. **Étude cinétique** : Si la réaction est thermodynamiquement favorable, on vérifie sa faisabilité cinétique à l'aide de courbes intensité-potentiel ( $i-E$ ) pour identifier un éventuel potentiel mixte  $E_m$ .
  - **Potentiel mixte  $E_m$**  : Potentiel où le courant anodique et cathodique s'équilibrent  $i_a = |i_c|$ , différent du potentiel d'équilibre. Sa présence indique que la réaction peut se produire rapidement.
  - **Réaction rapide vs infiniment lente** :
    - Rapide : il existe un  $E_m$  bien défini, la réaction démarre immédiatement ( $i \neq 0$ )
    - Infiniment lente :  $E_m$  mal défini, courant quasi nul + près de  $E_{eq}$ .
  - **Influence de l'électrode** : Une réaction infiniment lente sur un métal peut devenir rapide en utilisant une électrode inerte comme le platine, car le surpotentiel cathodique est réduit.
- **Application à la corrosion** : La corrosion correspond à l'oxydation d'un métal par son environnement. Son étude commence par la thermodynamique (diagramme E-pH) puis se complète par l'étude cinétique.
  - **Diagrammes E-pH** : Permettent de définir trois zones pour un métal :
    - **Immunité** : métal stable
    - **Corrosion** : métal soluble
    - **Passivation** : formation d'oxydes ou composés insolubles
  - **Influence du pH et pureté du métal** : Le surpotentiel cathodique varie selon le métal et son état (pur ou impur), modifiant la vitesse de corrosion et l'existence de  $E_m$ .
  - **Protection contre la corrosion** :
    - Revêtements étanches : peinture, vernis, dépôts métalliques
    - **Anode sacrificielle** : métal plus réducteur (ex. zinc) connecté à la pièce pour se corroder à sa place.

### QCM

1. Que permet de déterminer la vérification thermodynamique d'une réaction électrochimique ?
  - A) Si la réaction nécessite un électrolyte support
  - B) Si la réaction démarre immédiatement
  - C) Si la réaction est thermodynamiquement favorable
  - D) Si le courant est limité par diffusion
2. Que signifie un potentiel mixte  $E_m$  ?
  - A) Le potentiel pour lequel le courant est maximal
  - B) Le potentiel où le courant anodique et cathodique s'équilibrent ( $i_a = |i_c|$ )
  - C) Le potentiel d'équilibre Nernst
  - D) Le potentiel où la réaction est infiniment lente

3. Quelle caractéristique est vraie pour une réaction infiniment lente ?
  - A) Elle démarre immédiatement
  - B) Elle a un  $E_m$  bien défini
  - C) Le courant est maximal dès que  $E \neq E_{eq}$
  - D) Le courant reste quasi nul et le  $E_m$  est mal défini
4. Pourquoi une réaction infiniment lente sur un métal peut-elle devenir rapide avec une électrode inerte comme le platine ?
  - A) Le métal se dissout complètement
  - B) Le métal devient passivé
  - C) Le potentiel d'équilibre du métal change

D) Le surpotentiel cathodique nécessaire pour la réduction diminue

**5. Quelle est la définition de la corrosion ?**

- A) L'oxydation d'un métal par son environnement
- B) La réduction d'un métal par son environnement
- C) L'attaque du métal uniquement par les acides concentrés
- D) La formation d'un potentiel mixte

**6. Quelles sont les trois zones principales dans un diagramme E-pH pour un métal ?**

- A) Oxydation, réduction, équilibre
- B) Surpotentiel, courant limite, diffusion
- C) Immunité, corrosion, passivation
- D) Cathodique, anodique, neutre

**7. Comment le pH et la pureté du métal influencent-ils la corrosion ?**

- A) Ils n'ont aucun effet
- B) Ils changent le surpotentiel cathodique et donc la vitesse de corrosion
- C) Ils empêchent la formation de passivation
- D) Ils modifient le potentiel d'équilibre mais pas la cinétique

\$

**Correction des QCM :**

- **Partie I : 1D 2A 3B 4C 5C 6B 7A 8C 9B 10A**
- **Partie II : 1A 2B 3D 4A 5AB 6A 7B 8D 9A 10C**
- **Partie III : 1C 2B 3D 4D 5A 6C 7B 8A 9B 10D**

**8. Quel est le rôle d'un revêtement étanche pour protéger un métal ?**

- A) Limiter le contact du métal avec l'environnement
- B) Accélérer la corrosion
- C) Modifier le potentiel mixte du métal
- D) Favoriser la formation d'ions métalliques

**9. Quel est le principe de l'anode sacrificielle ?**

- A) Protéger un métal en le recouvrant de peinture
- B) Utiliser un métal plus réducteur qui se corrode à la place du métal protégé
- C) Passiver le métal protégé par dépôt d'oxydes
- D) Augmenter le surpotentiel du métal

**10. Après avoir vérifié qu'une réaction est thermodynamiquement favorable, que permet de déterminer l'étude cinétique à l'aide des courbes intensité-potentiel ( $i-E$ ) ?**

- A) La densité du métal
- B) La concentration de l'électrolyte support
- C) Le pH exact de la solution
- D) Si la réaction peut réellement se produire et à quelle vitesse