

Cinétique électrochimique

Courbes courant-potentiel

I - Réaction électrochimique

- **Réaction électrochimique** = transfert d'électrons entre un métal et une solution ionique

↪ **A**node = l'électrode est le lieu d'une oxyd**A**tion ; **C**athode = l'électrode est le lieu d'une rédu**C**tion.

Ne pas confondre réaction électrochimique et demi-équation redox : les électrons existent dans le métal.

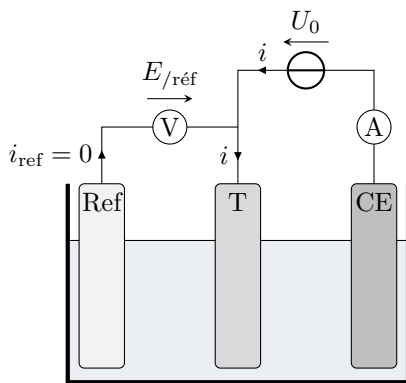
- **Vitesse d'une réaction électrochimique** : directement proportionnelle à l'intensité, avec comme convention $i > 0$ si le courant entre réellement dans l'électrode (= des électrons en sortent)

▷ $i > 0 \iff$ des électrons sont produits au niveau de l'électrode \iff c'est une anode ;

▷ $i < 0 \iff$ des électrons sont consommés au niveau de l'électrode \iff c'est une cathode.

Densité de courant : $j = i/S$ (intérêt : grandeur intensive).

- **Montage à trois électrodes** : électrode d'intérêt = électrode de travail.



▷ Contre-électrode : nécessaire pour préserver l'électroneutralité de la solution et compenser la production/consommation d'ions à l'ET en consommant/produisant d'autres ions. Doit être de grande surface pour ne pas affecter le comportement du système.

▷ Électrode de référence : potentiel redox du système = tension entre l'ET et une référence absolue (ESH), à laquelle on accède indirectement via une électrode de référence connue.

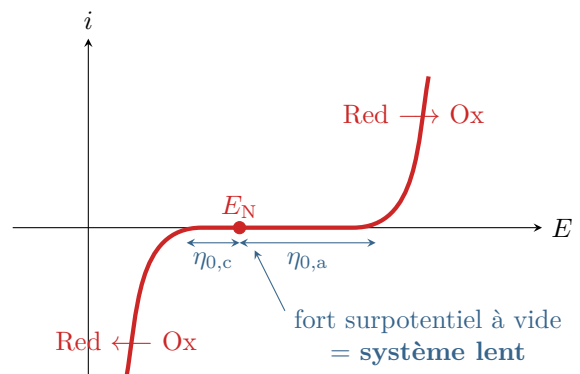
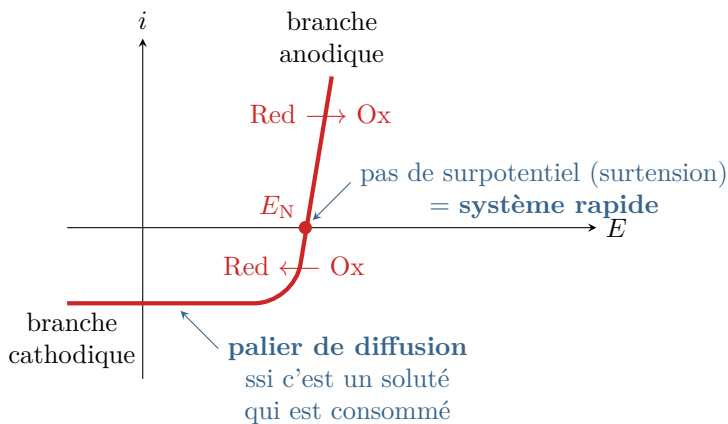
▷ Voltmètre : placé entre l'ET et la référence, ce qui permet en plus d'assurer qu'aucun courant ne passe dans l'électrode de référence.

▷ Ampèremètre : à cause de l'électroneutralité, le même courant traverse la CE et l'ET, on le place donc où on veut entre les deux.

▷ Générateur : impose une tension entre l'ET et la CE, et donc indirectement le potentiel redox de l'ET.

II - Courbe courant-potentiel d'un couple redox

- **Allure générale** :



- **Lien aux diagrammes de stabilité** :

▷ tant que $E < E_N + \eta_{0,a}$, le réducteur ne s'oxyde pas : domaine de stabilité apparent du réducteur (thermodynamique jusqu'à E_N puis élargissement cinétique à cause du surpotentiel) ;

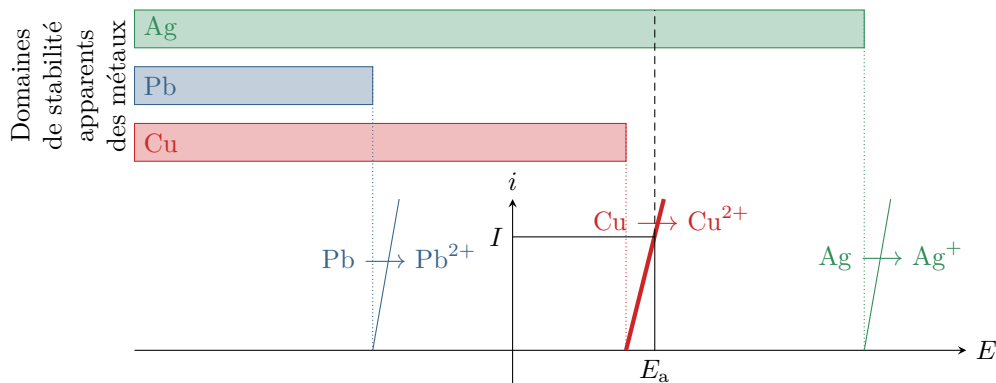
▷ tant que $E > E_N - \eta_{0,c}$, l'oxydant ne se réduit pas : domaine de stabilité apparent de l'oxydant (thermodynamique jusqu'à E_N puis élargissement cinétique à cause du surpotentiel).

III - Diagrammes courant-potentiel en présence de plusieurs couples redox

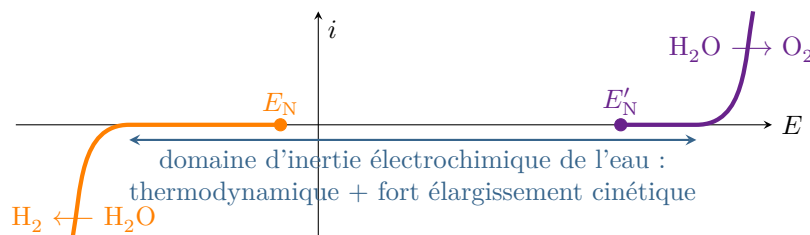
- **Espèces en quantités comparables** : les courants dus à chaque réaction électrochimique s'ajoutent.
 - ↪ simple superposition des courbes, allure en vagues successives.
- **Une espèce largement majoritaire** :
 - ▷ pour un potentiel donné (resp. un courant donné), le courant (resp. le potentiel) se lit en considérant uniquement la courbe i - E de l'espèce en large excès ;
 - ▷ les autres réactions électrochimiques contribuent de manière négligeable au courant total, donc les autres courbes i - E se lisent simplement comme des diagrammes de prédominance.

Exemple : dissolution d'un échantillon de cuivre impur par oxydation (type électrolyse à anode soluble).

- ▷ pour un potentiel d'anode E_a imposé on en déduit I (ou réciproquement) uniquement avec la courbe du cuivre ;
- ▷ pour ce potentiel, on est dans le domaine de stabilité apparent de l'argent mais pas du plomb : les impuretés de plomb s'oxydent en Pb^{2+} et se dissolvent, celles d'argent ne s'oxydent pas et tombent sous forme solide.



- **Murs du solvant** : les couples de l'eau présentent des surpotentiel très élevés, qui dépendent fortement de la nature de l'électrode.

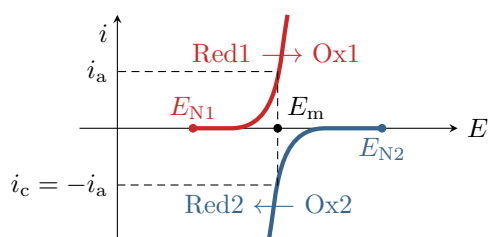


Impossible de réaliser des réactions à un potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau : la réduction ou l'oxydation de l'eau serait alors le processus dominant.

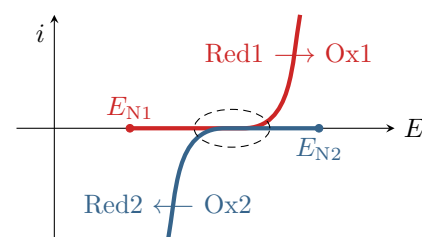
↪ tous les paliers de diffusion se terminent sur les murs du solvant.

IV - Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction

- **Deux conditions à vérifier** : unicité du potentiel redox + égalité (en valeur absolue) des courants anodique et cathodique (pas d'accumulation d'électrons).
- **Traduction graphique** : potentiel mixte = potentiel pour lequel les courants anodique et cathodique sont opposés.



existence d'un potentiel mixte :
la réaction entre Red1 et Ox2 a bien lieu.



pas de potentiel mixte :
bien que thermodynamiquement possible,
la réaction est bloquée par la cinétique.