

# Cinétique électrochimique

## Courbes courant-potentiel

### Plan du cours

<b>I Réaction électrochimique</b>	<b>2</b>
I.A Définition . . . . .	2
I.B Vitesse d'une réaction électrochimique . . . . .	3
I.C Étude expérimentale : montage à trois électrodes . . . . .	4
<b>II Courbe courant-potentiel d'un couple redox</b>	<b>5</b>
II.A Oxydation, réduction et potentiel . . . . .	5
II.B Allure des courbes courant-potentiel. . . . .	7
II.C Lien qualitatif avec les diagrammes de prédominance . . . . .	9
<b>III Diagrammes courant-potentiel en présence de plusieurs couples</b>	<b>10</b>
III.A Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives . . . . .	10
III.B Une espèce en large excès : exemple d'un métal impur . . . . .	11
III.C Une espèce en large excès : mur du solvant. . . . .	12
<b>IV Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction</b>	<b>14</b>
IV.A Rappel de PTSI : aspect thermodynamique . . . . .	14
IV.B Prise en compte de la cinétique . . . . .	14

### Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 2 « Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel ».

Cette partie se fonde sur les acquis de cinétique chimique de première année et les prolonge par le tracé et l'exploitation de courbes courant-potentiel. Ces courbes sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques. L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Courbe courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire. ▷ surpotentiel ; ▷ systèmes rapides et systèmes lents ; ▷ nature de l'électrode ; ▷ courant de diffusion limite ; ▷ vagues successives ; ▷ domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel, de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies de potentiels standard, concentrations et surpotentiels. <b>Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.</b>

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

## Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2022, 2023 et 2024.
- ▷ Oral : de temps en temps.

L'**électrochimie** est le domaine à l'interface entre l'électricité et la chimie. Il s'agit d'un domaine dont les applications sont d'importance cruciales : piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi tout ce qui a trait à la métallurgie (purification des métaux, protection contre la corrosion, etc.).

## I - Réaction électrochimique

### I.A - Définition



On appelle **réaction électrochimique** un transfert d'électrons entre un métal appelé **électrode** et une solution ionique appelée **électrolyte**.

↪ il s'agit d'une réaction **hétérogène** entre une phase solide et une phase liquide, qui a lieu à l'**interface** entre l'électrode et l'électrolyte.

***Remarque :** Le métal fait souvent partie d'un couple redox commun avec un des ions de l'électrolyte, mais ce n'est pas toujours le cas.*

Les réactions électrochimiques se modélisent par des équations de réaction électrochimique, dans lesquelles apparaissent les électrons libérés ou consommés à partir de l'électrode.

**Attention !** Les équations de réaction électrochimiques ont le goût, l'odeur, la couleur des demi-équations d'oxydoréduction mais ce n'en sont pas !

- ▷ demi-équation d'oxydoréduction : les électrons sont formels et ne sont là que pour indiquer des variations de nombre d'oxydation ;
- ▷ équation de réaction électrochimique : les électrons sont bien réels et circulent dans l'électrode métallique sous forme d'un courant électrique.

Si une réaction électrochimique transforme

- ▷ un oxydant en un réducteur :

il s'agit d'une **réduction**, l'électrode est appelée **cathode**, il y a consommation d'électrons

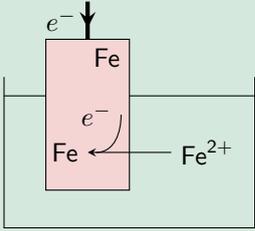
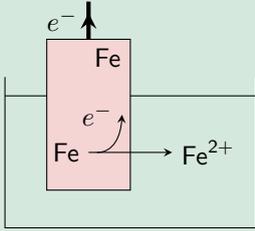
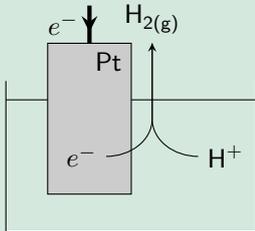
*Espace 1*

- ▷ un réducteur en un oxydant :

il s'agit d'une **oxydation**, l'électrode est appelée **anode**, il y a libération d'électrons.

*Espace 2*

## Application 1 : Nature d'une réaction électrochimique

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
	Solution contenant $\text{Fe}^{2+}$ et lame de fer solide, un dispositif extérieur apporte des électrons.	Même situation, mais le dispositif extérieur capte des électrons.	Solution acide et électrode inerte en platine, un dispositif extérieur apporte des électrons.
			
Équation de réaction électrochimique	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Fe}$	$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	$\text{H}^+ + 2 e^- \longrightarrow \text{H}_2$
Réaction d'oxydation ou réduction ?	Réduction	Oxydation	Réduction
Électrode agit en anode ou cathode ?	Cathode	Anode	Cathode

## I.B - Vitesse d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons à l'interface entre l'électrode et la solution. Sa vitesse est donc directement reliée à la vitesse à laquelle les électrons sont échangés. Comme un métal doit rester constamment neutre, chaque électron consommé par la réaction électrochimique doit être immédiatement compensé par l'arrivée d'un autre électron au sein de l'électrode via le circuit extérieur. Ainsi, la vitesse de la réaction électrochimique est directement reliée au nombre d'électrons qui entrent ou sortent de l'électrode par unité de temps, c'est-à-dire l'intensité du courant.



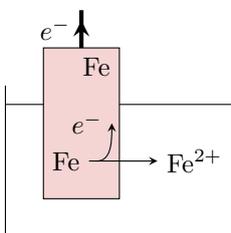
La vitesse d'une réaction électrochimique à une électrode est proportionnelle à l'intensité  $i$  traversant l'électrode.



Pour se ramener à une grandeur intensive, on utilise parfois l'intensité par unité de surface de l'électrode  $j = i/S$ , nommée **densité de courant** par analogie avec l'électromagnétisme.



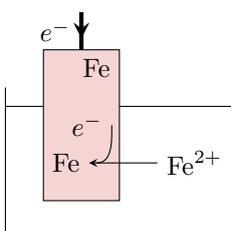
En électrochimie, le courant est compté positivement lorsqu'il est orienté du circuit extérieur vers l'électrode de travail.



▷ Si l'électrode est le lieu d'une oxydation (anode) :

des électrons quittent l'électrode, donc sens réel du courant entrant dans l'électrode, donc  $i > 0$ .

Espace 3



▷ Si l'électrode est le lieu d'une réduction (cathode) :

des électrons arrivent à l'électrode où ils sont consommés, donc sens réel du courant sortant de l'électrode, donc  $i < 0$ .

Espace 4



La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de nombreux facteurs cinétiques. Outre la traditionnelle température, éventuellement la pression si des gaz sont impliqués, la vitesse d'une réaction électrochimique est fortement affectée par l'état de surface de l'électrode (polissage, porosité, impuretés en surface, etc.). Le potentiel électrique auquel est portée l'électrode joue également un rôle prépondérant : c'est tout l'enjeu de ce cours. Enfin, le pH du milieu joue aussi un rôle important.

► **Pour approfondir** : Établissons le lien exact entre vitesse de réaction et intensité. En premier lieu, il est important de noter qu'une réaction électrochimique a lieu à la surface de l'électrode et non pas dans tout le volume de la solution. Il est donc pertinent de ramener la vitesse de réaction à la surface active  $S$  de l'électrode, c'est-à-dire sa surface réellement en contact avec la solution (« surface mouillée »). On l'appelle vitesse spécifique de la réaction, définie par

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt},$$

Pour une réaction électrochimique associée à l'échange de  $\nu_e$  électrons (nombre stœchiométrique algébrique), la quantité de matière  $dn_e$  d'électrons libérée dans l'électrode pendant une durée  $dt$  est directement relié à l'avancement  $d\xi$  de la réaction par

$$dn_e = \nu_e d\xi.$$

Procédons maintenant à un bilan de charge électrique pour l'électrode entre deux instants  $t$  et  $t + dt$ . À l'interface avec la solution, la réaction électrochimique apporte une charge algébrique

$$\delta q_{\text{sol}} = -eN_A dn_e = -eN_A \nu_e d\xi,$$

alors que la charge électrique algébrique entrant dans l'électrode par le circuit extérieur vaut simplement

$$\delta q_{\text{circ}} = i dt.$$

L'électrode devant rester constamment neutre, ces deux charges se compensent,

$$\delta q_{\text{sol}} + \delta q_{\text{circ}} = 0 \quad \text{soit} \quad i dt - eN_A \nu_e d\xi = 0 \quad \text{donc} \quad i = eN_A \nu_e \frac{d\xi}{dt}.$$

Il vient ainsi

$$\frac{d\xi}{dt} = S v_s \quad \text{d'où} \quad v_s = \frac{i}{eN_A \nu_e S}.$$

On montre ainsi que l'intensité entrant dans l'électrode est une bonne mesure de la vitesse spécifique de la réaction électrochimique. ■

## I.C - Étude expérimentale : montage à trois électrodes

**Objectif** : étudier expérimentalement la cinétique d'une réaction électrochimique à une électrode d'intérêt, appelée **électrode de travail**, en particulier l'influence du potentiel  $E$ , c'est-à-dire mesurer  $i$  en fonction de  $E$ .

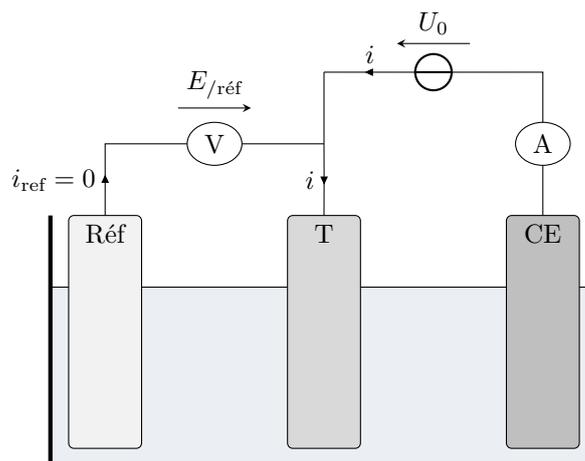


Figure 1 – Montage à trois électrodes.

### • Contre-électrode ou électrode auxiliaire

L'électrode doit rester globalement neutre, et il en est de même pour la solution : il ne peut pas y avoir formation ni consommation d'ions à une électrode s'il n'y a pas apport d'autres ions dans la solution pour compenser : ces ions sont nécessairement formés en surface d'une deuxième électrode. En plus de l'électrode de travail, on ajoute donc une **contre-électrode**, qui est là pour garantir l'électroneutralité et « fermer le circuit ». Ces deux électrodes sont reliées par un générateur de fém réglable, et d'un ampèremètre pour mesurer l'intensité.

La conservation de l'électronéutralité de la solution impose que l'électrode de travail et la contre-électrode soient parcourues des courants  $i$  opposés : il y a donc une deuxième réaction électrochimique qui a lieu à la surface de la contre-électrode. Celle-ci ne doit pas affecter le comportement du système : on ne veut étudier que l'électrode de travail. C'est généralement l'électrode pour laquelle  $j$  est le plus élevé qui impose son comportement à l'ensemble.

$$|i_T| = |i_{CE}| \quad \text{alors} \quad |j_T| S_T = |j_{CE}| S_{CE} \quad \text{donc} \quad \left| \frac{j_T}{j_{CE}} \right| = \frac{S_{CE}}{S_T} \gg 1$$

↪ on choisit une contre-électrode de grande surface, par exemple en forme de demi-cylindre alors que l'électrode de travail est un fil.

### • Electrode de référence

Le générateur impose une tension  $U_0$  entre l'électrode de travail et la contre-électrode ... mais cette tension n'est pas facilement reliable aux caractéristiques du couple redox. Pour accéder au potentiel redox du couple, il faut mesurer la tension entre l'électrode de travail et, théoriquement, l'ESH (électrode standard à hydrogène, électrode fictive), ou en pratique entre l'électrode de travail et une électrode de référence, dont le potentiel est parfaitement connu.

Pour que son potentiel soit connu, une électrode de référence doit être à l'équilibre thermodynamique, donc parcourue par aucun courant : on place donc un simple voltmètre (impédance d'entrée infinie donc aucun courant ne le traverse) entre les deux.

### • En pratique

La mesure de courbes intensité-potentiel se fait grâce à un potentiostat : l'utilisateur indique un potentiel  $E$ , et l'appareil ajuste la tension  $U_0$  jusqu'à ce que ce potentiel soit atteint grâce à un circuit électronique fait de comparateurs et de rétroactions. Il mesure et affiche alors l'intensité.

↪ même si ce n'est pas tout à fait exact, on dit que le potentiel est « imposé » et l'intensité « mesurée ».

## II - Courbe courant-potentiel d'un couple redox

Une courbe courant-potentiel représente l'intensité  $i$  d'une réaction électrochimique en fonction du potentiel  $E$  du couple qui réagit à une électrode. On utilise selon les cas des courbes  $i - E$  ou des courbes  $j - E$ . Ce sont des courbes fondamentalement expérimentales (contrairement à des diagrammes potentiel-pH), qu'il est impossible à notre niveau de prédire théoriquement : on se contentera de prévoir leur allure ou d'interpréter des courbes données.

↪ une courbe intensité-potentiel n'a de pertinence que dans un contexte donné, qui tient compte notamment de toutes les autres espèces présentes (ou absentes) de la solution.

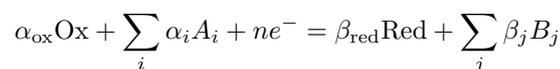
### II.A - Oxydation, réduction et potentiel

#### • Rappel : potentiel d'oxydoréduction à l'équilibre thermodynamique, loi de Nernst

La loi de Nernst donne le potentiel d'oxydoréduction d'un couple lorsque l'équilibre chimique est atteint.

Elle ne s'applique pas lorsqu'une réaction est en cours, et n'est donc plus valable dès lors que l'électrode est parcourue par un courant non-nul.

Le potentiel de Nernst d'un couple décrit par la demi-équation



est donné par

$$E_N = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}} \simeq E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \prod_i a_i^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{red}}} \prod_j a_j^{\beta_j}}$$

(approximation numérique valable à 298 K pour  $E$  exprimé en volts)

Le **potentiel standard**  $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$  est une grandeur thermodynamique tabulée.

⚠ **Attention !** Par convention, les potentiels standard sont tabulés à pH = 0 : la loi de Nernst doit toujours être écrite à partir d'une équation équilibrée avec  $\text{H}^+$ , jamais avec  $\text{HO}^-$ .

M!

## Application 2 : Loi de Nernst

Écrire la loi de Nernst relative aux couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

Exemple 1 :  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,77 \text{ V}.$$

Exemple 2 :  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 0,34 \text{ V}.$$

Exemple 3 :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (ion dichromate)

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times 1^7} \quad \text{avec} \quad E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

Espace 5

- Conséquences pour les courbes intensité-potentiel : un exemple pour comprendre

Raisonnons sur le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,

$$E_N = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Supposons partir d'un état initial d'équilibre au potentiel  $E_1$ , puis à l'aide d'un montage à trois électrodes, on impose au système un potentiel  $E_2 \neq E_1$ . Comment le couple redox réagit-il ?

État initial : état d'équilibre, donc  $E_1 = E_{N,i}$ .

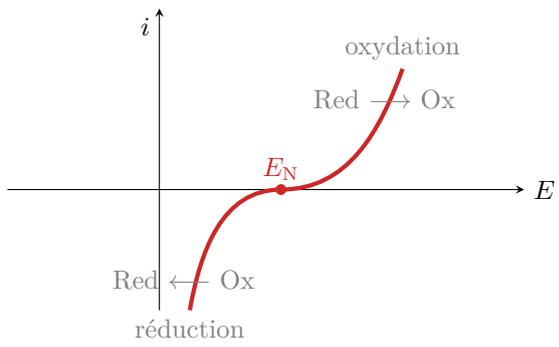
État final : le système cherche à évoluer vers un nouvel état d'équilibre tel que  $E_{N,f} = E_2 \neq E_{N,i}$ .

Sens de la transformation :

- ▷ si  $E_2 > E_1$  alors le rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  doit augmenter, il y a donc une oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  c'est-à-dire que l'électrode est parcourue par un courant  $i > 0$ .
- ▷ réciproquement, si  $E_2 < E_1$  alors la transformation est une réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ .

Espace 6

• Généralisation



oxydation  
Red → Ox

$E_N$

Red ← Ox  
réduction

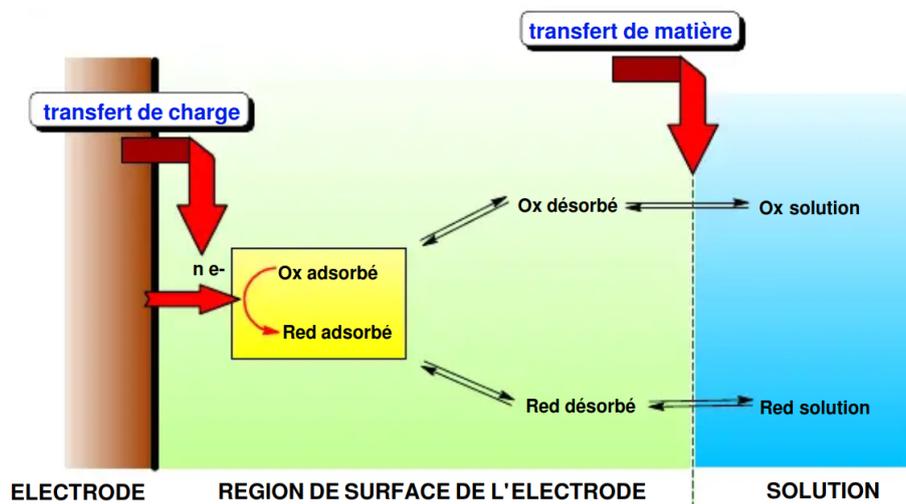
La différence entre le potentiel à imposer pour obtenir un courant  $i$  dans l'électrode et le potentiel de Nernst est appelée **surpotentiel** ou **surtension**, notée  $\eta$  :

$$\eta(i) = |E(i) - E_N|$$

▷  $E = E_{Nernst} \iff i = 0$ , système à l'équilibre  
Espace 7  
 ▷  $E > E_{Nernst} \iff i \geq 0$ , le couple agit en oxydation ;  
Espace 8  
 ▷  $E < E_{Nernst} \iff i \leq 0$ , le couple agit en réduction.  
Espace 9

II.B - Allure des courbes courant-potentiel

Pour qu'une molécule ou un ion réagisse à une électrode, elle doit d'abord s'en approcher, puis être adsorbée (« se coller ») à la surface, réagir à proprement parler, et enfin s'éloigner de l'électrode. Ces divers mécanismes impactent la vitesse d'une réaction électrochimique.



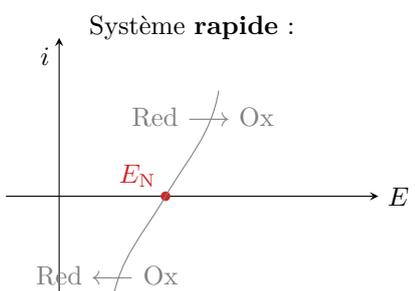
• Allure à faible courant : systèmes rapides et lents

Tant que le courant est faible, la réaction électrochimique est limitée par le transfert de charge entre la solution et le métal. Deux comportements sont possibles :

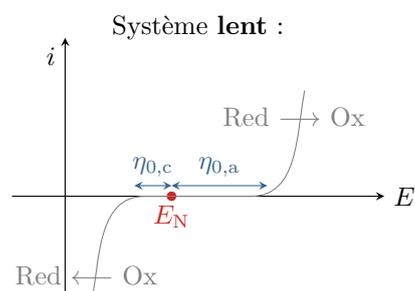
- ▷ pour certains systèmes (électrode + couple redox), le transfert de charge se fait facilement et l'intensité devient non négligeable pour des très faibles écarts de potentiel par rapport au potentiel de Nernst : le système est alors dit **rapide** ;
- ▷ pour d'autres systèmes, le transfert de charge est plus difficile et l'intensité ne devient conséquente que lorsque le potentiel est nettement éloigné du potentiel de Nernst : le système est alors dit **lent**.

On appelle **surpotentiel** (surtension) à vide ou **surpotentiel à courant nul** la différence de potentiel à imposer par rapport au potentiel Nernst pour que l'intensité devienne non nulle en oxydation (réduction). On distingue le **surpotentiel anodique** et le **surpotentiel cathodique**.

Système rapide :



Système lent :



- ▷ Les surpotentiels peuvent dépendre de la nature de l'électrode utilisée, c'est pourquoi ils caractérisent le *système* couple redox + électrode, et pas seulement le couple. Par exemple, le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  en réduction présente un surpotentiel de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.
- ▷ Les surpotentiels peuvent être différents en oxydation et en réduction, en revanche un système lent dans un sens l'est généralement dans l'autre également. On dit qu'un système rapide « ne présente pas de surpotentiel ».

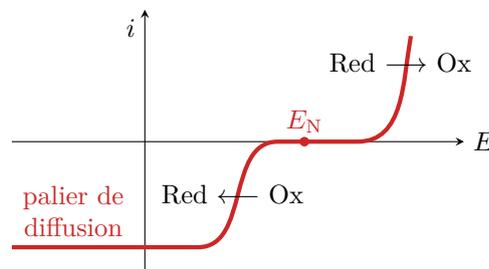
**Remarque :** Le critère «  $i$  devient non négligeable » ne être qu'un critère approximatif, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés : il nous suffira cette année, mais il existe des définitions plus rigoureuses.

### • Allure à courant plus élevé : palier de diffusion

Lorsque le courant est plus élevé, c'est-à-dire lorsque le transfert de charge est rapide, la vitesse de la réaction électrochimique peut être limitée par le transfert de matière, c'est-à-dire schématiquement par le temps mis par le réactif pour atteindre l'électrode. Ce temps de transport de matière est contrôlé par les caractéristiques de la solution (interactions intermoléculaires dans la phase liquide), et il est indépendant du potentiel de l'électrode.

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Ce ne peut être le cas que si l'espèce consommée est un soluté. Le transfert de matière n'est jamais limitant lorsque c'est le métal de l'électrode qui est lui-même consommé ni lorsque c'est le solvant qui réagit.

Lorsque l'espèce consommée est un soluté,  
le courant tend vers une valeur indépendante du potentiel appelée **courant limite de diffusion**.  
La courbe intensité-potentiel atteint alors un **palier de diffusion**.

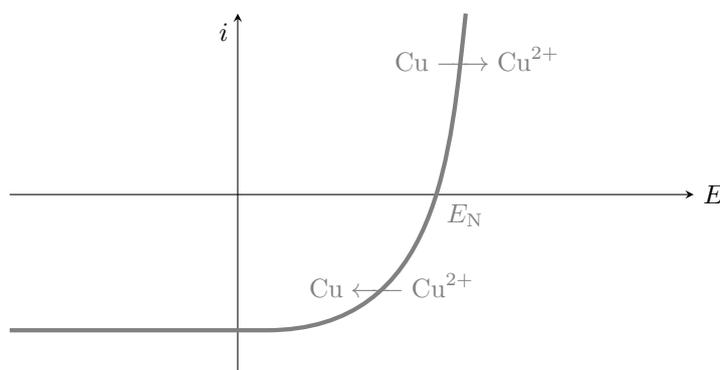


Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement diffusif et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté. Agiter la solution permet d'accélérer le transfert de matière et donc d'augmenter le courant limite de diffusion, c'est pourquoi certains montages à trois électrodes utilisent une électrode tournante. De plus, dans une solution donnée, le courant limite de diffusion est généralement proportionnel à la charge de l'ion qui diffuse.

### • Mise en pratique

#### Application 3 : Courbe intensité-potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est un système rapide. Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potentiel pour une concentration  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On donne  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$



Il faut indiquer les valeurs numériques sur l'axe des abscisses mais pas l'axe des ordonnées.

❶ Potentiel à courant nul déduit de la loi de Nernst,

$$E_N = E^\circ + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,28 \text{ V}.$$

❷ Système rapide

❸ Pas de palier de diffusion en oxydation mais en réduction seulement.

... et on peut alors faire le tracé!

**Remarque :** en pratique, le palier de diffusion ne peut pas se poursuivre « à l'infini » et se finit sur le mur du solvant, discuté au paragraphe III.C.

## II.C - Lien qualitatif avec les diagrammes de prédominance

### • Rappel de PTSI : diagramme de prédominance redox

Un diagramme de prédominance est traditionnellement un diagramme horizontal, dont l'abscisse est le potentiel redox de la solution. Il indique l'espèce prédominante au sein du couple en fonction du potentiel lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

🔥🔥🔥 **Attention !** Il s'agit du potentiel d'oxydoréduction  $E$ , à ne pas confondre avec le potentiel standard  $E^\circ$ .

#### Application 4 : Diagramme de prédominance

Construire le diagramme de prédominance du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,77\text{ V}$ ).

(M)

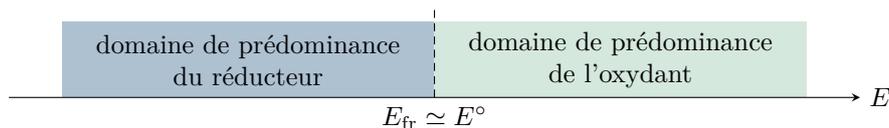
\_\_\_\_\_ →  $E$

Équilibre donc potentiel donné par la loi de Nernst :  $E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

Conséquence : si  $[\text{Fe}^{3+}] > [\text{Fe}^{2+}]$  alors  $E > E^\circ$  et réciproquement.

Espace 10

**Généralisation :** Comme dans un diagramme potentiel-pH, il est parfois nécessaire de choisir des conventions de tracé, en particulier quand le réducteur est un métal, mais le potentiel frontière est toujours de l'ordre du potentiel standard. En outre, c'est toujours l'oxydant qui est prédominant pour les potentiels élevés.



(R)

### • Interprétation en termes de stabilité

Si on impose au réducteur un potentiel correspondant au domaine de prédominance de l'oxydant, il va réagir et se transformer jusqu'à devenir minoritaire : il est alors instable.

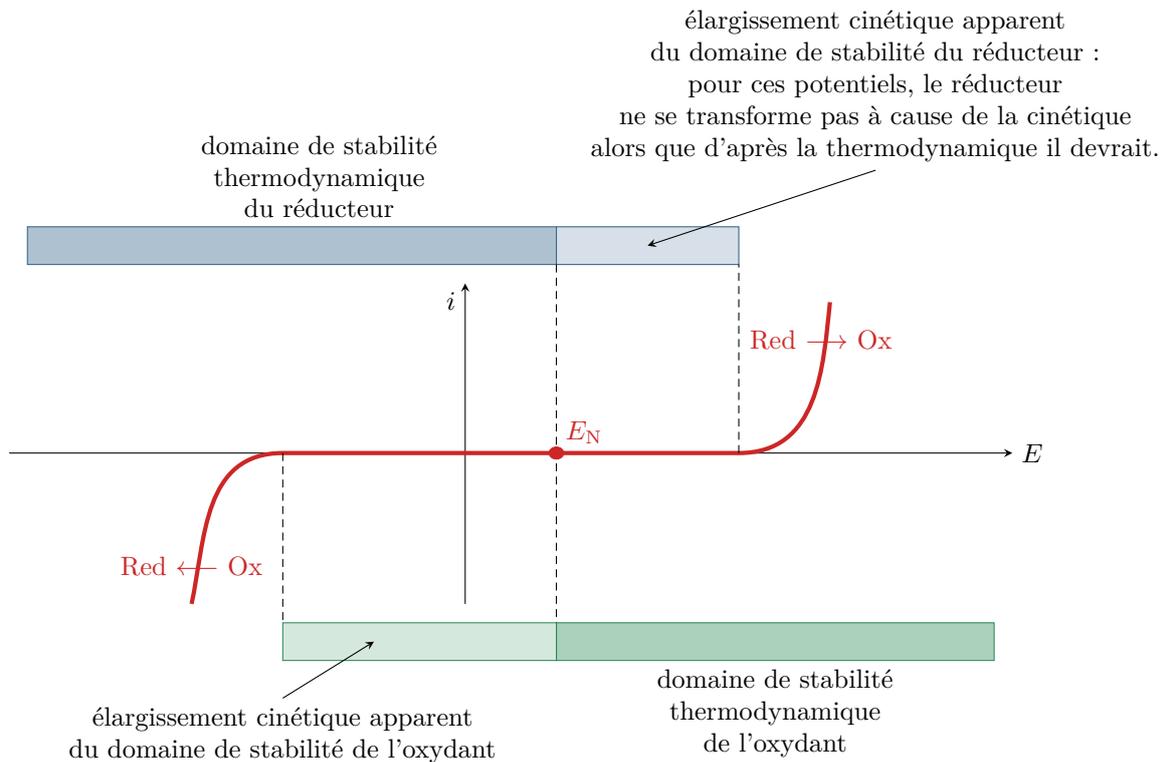


Les diagrammes de prédominance s'interprètent comme des diagrammes de stabilité en fonction du potentiel redox.

### • Les courbes intensité-potentiel vues comme des diagrammes de stabilité apparents

La courbe intensité-potentiel d'un couple, voir figure page suivante, peut s'interpréter d'une façon analogue. La partie supérieure de la courbe ( $i > 0$ ) renseigne sur le comportement en oxydation : elle s'interprète comme le diagramme de stabilité du réducteur uniquement. Réciproquement, la partie inférieure de la courbe renseigne sur le comportement en réduction et s'interprète comme le diagramme de stabilité de l'oxydant uniquement. Les surpotentiels à vide entraînent un élargissement apparent des domaines de stabilité : la cinétique bloque un processus thermodynamiquement possible.

Q!



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

#### III.A - Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives



Lorsque plusieurs couples peuvent réagir à une même électrode et que les espèces impliquées sont présentes dans des quantités comparables, alors les intensités de chaque réaction électrochimique s'ajoutent.

M

#### Application 5 : Courbe courant-potentiel en présence de plusieurs ions

À l'aide d'un montage à trois électrodes dont l'électrode de travail est en platine, on trace successivement les trois courbes intensité-potentiel de la figure 2, correspondant à trois solutions contenant un même anion inerte et respectivement uniquement des ions  $\text{Fe}^{2+}$ , uniquement des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et uniquement des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Données :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,34 \text{ V}$  et  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ .

- 1 - Affecter chaque courbe au processus électrochimique correspondant.
- 2 - Pourquoi les deux courbes correspondant aux ions du fer ne coupent-elles pas l'axe des abscisses au même potentiel ?
- 3 - Pourquoi la courbe du cuivre ne présente-t-elle pas de branche d'oxydation, comme celle de l'application 3 ?
- 4 - On réalise dans un second temps le tracé pour une solution contenant un mélange des trois cations aux mêmes concentrations que précédemment. Tracer la courbe  $i$ - $E$  obtenue.

1 Affectation des courbes à partir des potentiels de Nernst, supposés pas très différents des potentiels standard :  
①  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$  ; ③  $\text{Fe}^{2+} \longleftarrow \text{Fe}^{3+}$  et ②  $\text{Cu} \longleftarrow \text{Cu}^{2+}$ .

2 Une solution contient uniquement  $\text{Fe}^{2+}$  et (presque) pas  $\text{Fe}^{3+}$ , l'autre contient uniquement  $\text{Fe}^{3+}$  et (presque) pas  $\text{Fe}^{2+}$ , les potentiels de Nernst sont donc différents.

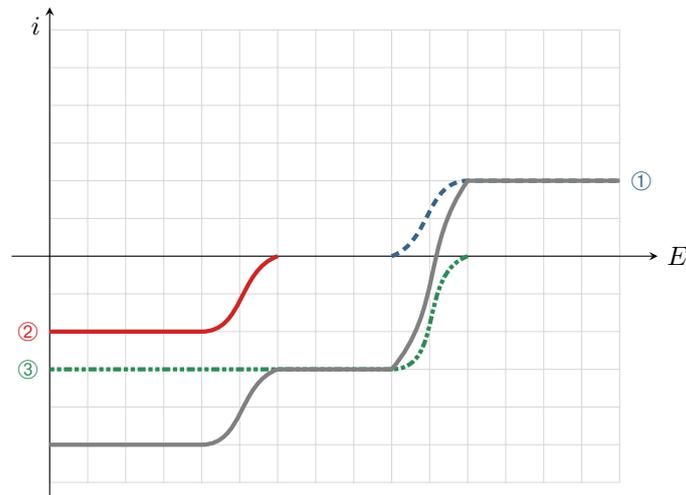


Figure 2 – Courbes courant-potentiel en présence de plusieurs ions en concentrations comparables.

- 3 La solution contient uniquement  $\text{Cu}^{2+}$ , et pas  $\text{Cu}$ .
- 4 La courbe totale s'obtient simplement en construisant graphiquement la somme.

Espace 11

**Généralisation :** allure en **vagues successives** d'oxydation et/ou de réduction.

### III.B - Une espèce en large excès : exemple d'un métal impur



Lorsqu'une espèce chimique en large excès est active à une électrode, alors c'est elle seule qui fixe le courant et/ou le potentiel de l'électrode. Les courbes  $i$ - $E$  des autres couples se lisent uniquement comme des diagrammes de prédominance.

**Interprétation qualitative :** Les impuretés sont présentes en quantités tellement faibles par rapport à l'espèce en excès que lorsqu'une impureté se trouve en contact avec la solution la réaction se fait instantanément, avec une densité surfacique de courant localement très élevée, mais sur une surface tellement faible que le courant global est à peine modifié.

#### Application 6 : Oxydation d'une électrode de cuivre impur

Considérons l'oxydation d'une électrode de cuivre contenant des impuretés de plomb et d'argent, le courant  $I$  étant imposé par un générateur extérieur (situation type électrolyse, voir cours dédié). On étudie le devenir des impuretés à l'aide du diagramme courant-potentiel de la figure 3.

- 1 - Identifier graphiquement le potentiel  $E_a$  pris par l'anode.
- 2 - L'électrode de cuivre est-elle préservée ou dissoute ?
- 3 - Les impuretés d'argent restent-elles à l'état solide ou sont-elles dissoutes ?
- 4 - Même question pour les impuretés de plomb.

(M)

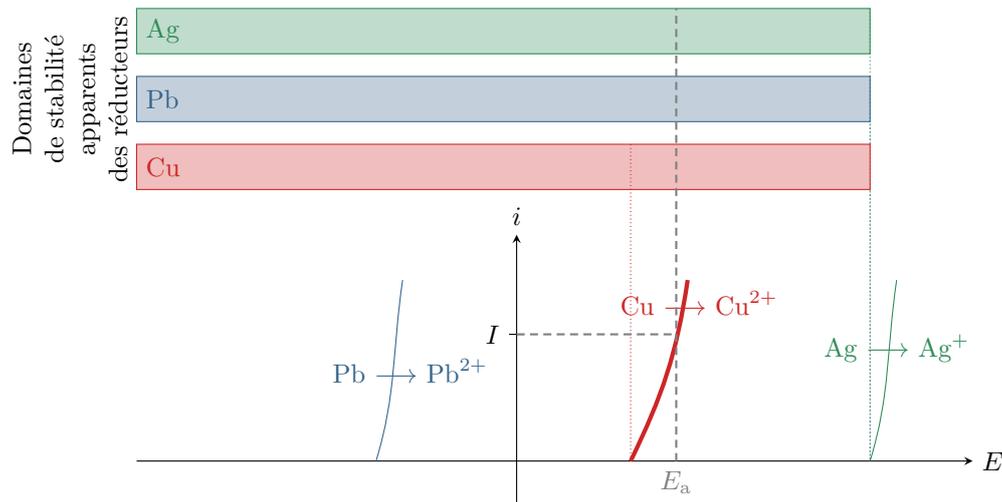


Figure 3 – Courbes intensité-potentiel limitées à l'oxydation.

- 1 Le courant est connu, on en déduit  $E_a$  avec le métal majoritaire c'est-à-dire le cuivre.
- 2 L'oxydation du cuivre se fait avec un courant non nul, l'électrode de cuivre est donc dissoute.
- 3 Le potentiel de l'électrode est dans le domaine de stabilité apparent de l'argent, les impuretés restent solides et tombent au fond de la cuve d'électrolyse.
- 4 Le potentiel de l'électrode est hors du domaine de stabilité apparent du plomb, les impuretés sont dissoutes et passent en solution sous forme d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

Espace 12

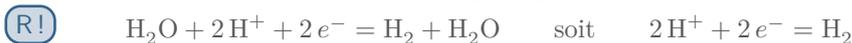
**Remarque :** Tout l'art consiste alors à réduire sur une deuxième électrode uniquement les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu, sans les impuretés, pour obtenir du cuivre pur. Nous y reviendrons d'ici peu.

### III.C - Une espèce en large excès : mur du solvant

L'eau est un ampholyte redox : elle peut réagir aussi bien en tant qu'oxydant qu'en tant que réducteur. Il est donc indispensable de prendre en compte ses propriétés pour le tracé de courbes intensité-potentiel en solution aqueuse.

#### • Rappel : couples redox de l'eau

L'eau comme oxydant : couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$



Espace 13



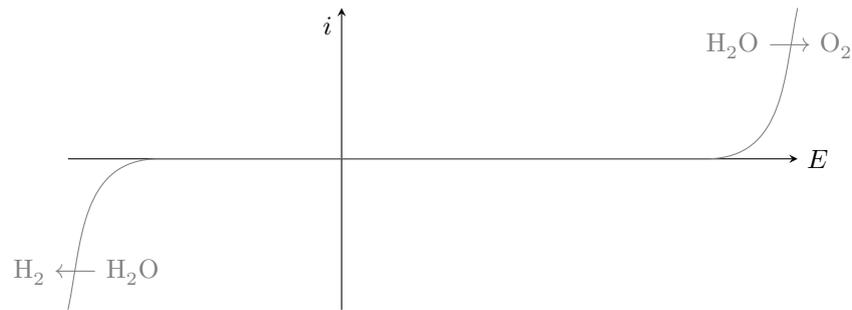
Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est exactement équivalent au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

L'eau comme réducteur : couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



Espace 14

- **Courbe intensité potentiel pour l'eau**



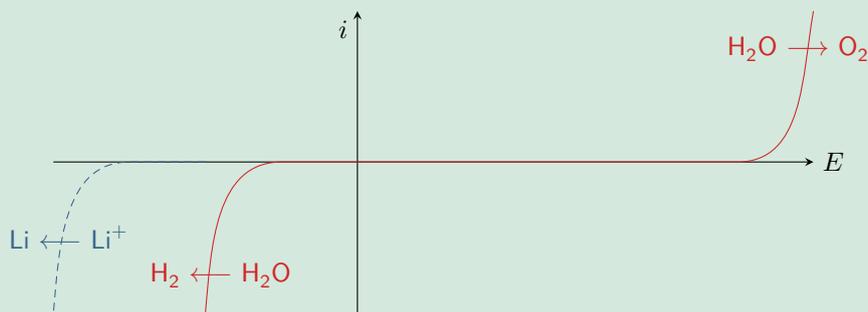
- ▷ **Courant nul** : ⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Le potentiel de Nernst des couples de l'eau dépend du pH.
- ▷ **Courants faibles** : les couples de l'eau forment des systèmes (très) lents avec la plupart des électrodes, avec des surpotentiels à vide de l'ordre de plusieurs centaines de millivolt.
- ▷ **Courants plus élevés** : comme l'eau est le solvant, il n'y a pas de palier de diffusion.

Le domaine de potentiel compris entre les deux vagues en réduction et en oxydation de l'eau est appelé **domaine d'inertie électrochimique de l'eau** : l'eau n'est pas active sur le plan électrochimique dans cette gamme de potentiel, c'est-à-dire qu'elle ne réagit pas. Les deux vagues forment les **murs du solvant**, dont la position exacte dépend du pH et de la nature des électrodes, via les surpotentiels à vide.

- **Conséquence sur les réactions en solution aqueuse**

#### Application 7 : Synthèse du lithium métallique ?

À partir du diagramme courant-potentiel ci-dessous, indiquer s'il est possible de former du lithium métallique dans ces conditions expérimentales.



Le solvant est présent en quantités « illimitées », donc c'est lui qui fixe le potentiel à courant fixé. Les ions  $\text{Li}^+$  ne pourront jamais être réduits dans l'eau dans ces conditions : quelle que soit cette intensité, le potentiel se trouvera toujours dans le domaine de stabilité apparent de l'oxydant.

Espace 15

**Remarque culturelle** : en pratique, la production de lithium métallique par électrolyse est possible, mais avec un solvant organique, dont les murs du solvant ne sont pas aux mêmes potentiels que l'eau.

#### Généralisation :



Il est impossible de réaliser des transformations à un potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

**Conséquence importante** : tous les paliers de diffusion se terminent sur le mur du solvant.

## IV - Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction

On s'est jusqu'à présent limité aux réactions électrochimiques, c'est-à-dire ayant lieu à la surface d'une électrode. En fait, les courbes intensité-potentiel apportent davantage d'information sur la faisabilité de transformations d'oxydoréduction au sens le plus général.

### IV.A - Rappel de PTSI : aspect thermodynamique



Une réaction est thermodynamiquement possible si sa constante d'équilibre est suffisamment grande.

La valeur  $K^\circ = 1$  fait souvent office de seuil entre réaction possible et impossible, mais c'est conventionnel.

#### • Constante d'équilibre d'une réaction redox

La constante d'équilibre d'une réaction redox est reliée à l'écart de potentiel standard entre les couples qui interviennent (démonstration dans le cours de thermochimie),

La constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit

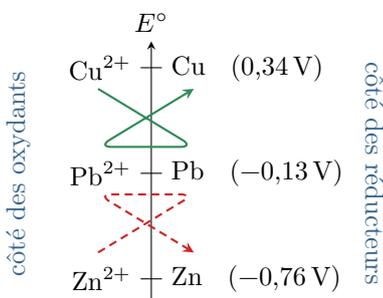
$$K^\circ = 10^{\frac{n [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,059}}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

En pratique, pour un électron échangé au cours de la réaction, la réaction peut être considérée quasi-totale ( $K^\circ > 10^3$ ) dès que  $|\Delta E^\circ| \gtrsim 0,2 \text{ V}$ , seuil qui passe à 0,1 V pour deux électrons échangés. Ainsi, un très faible écart de potentiels standards suffit pour que la réaction soit quasi-totale.

#### • Règle du gamma

La règle du gamma est une « recette » permettant de prévoir sans calcul si une transformation est thermodynamiquement possible ou non, c'est-à-dire concrètement si sa constante d'équilibre est supérieure ou inférieure à 1. Elle utilise un axe vertical, correspondant au potentiel standard du couple.



Possibilité d'une réaction entre Cu<sup>2+</sup> et Pb ?

oui gamma dans le bon sens

Espace 16

Possibilité d'une réaction entre Zn<sup>2+</sup> et Pb ?

non gamma dans le mauvais sens

Espace 17

### IV.B - Prise en compte de la cinétique

Une transformation d'oxydoréduction implique simultanément une oxydation *et* une réduction : par exemple, la réaction  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  consiste en l'oxydation de Zn et la réduction de Cu<sup>2+</sup>. Interpréter la transformation en termes cinétiques demande donc de comparer deux courbes  $i$ - $E$ , une courbe anodique et une courbe cathodique.

Deux contraintes sont à vérifier :

- ▷ d'une part, le potentiel d'oxydoréduction  $E$  prend une unique valeur, identique pour tous les couples mis en contact (liée à la loi de Nernst à l'équilibre et aux courbes  $i$ - $E$  sinon) ;
- ▷ d'autre part, les électrons ne pouvant s'accumuler, les courants d'oxydation (anodique) et de réduction (cathodique) doivent être exactement opposés.



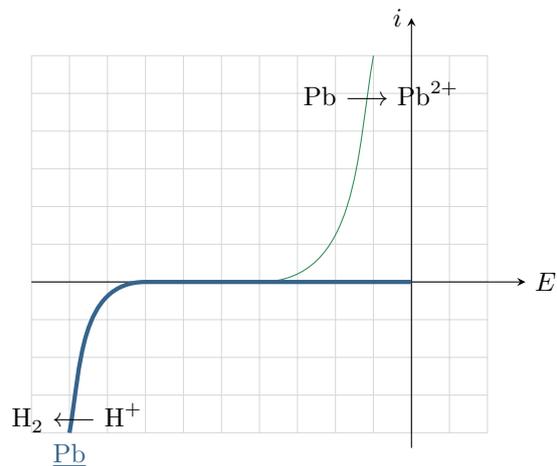
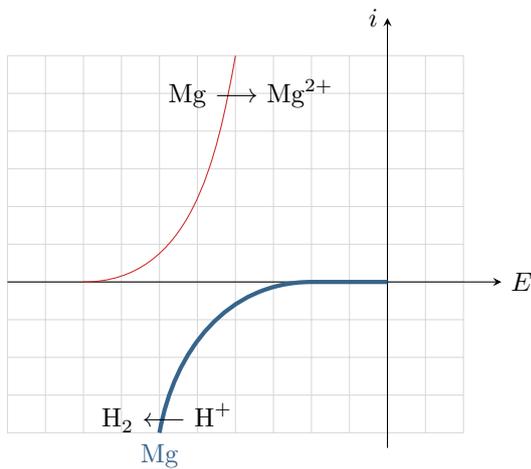
On appelle **potentiel mixte**  $E_m$  d'un système impliquant plusieurs couples redox la valeur du potentiel redox pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

- **Blocage cinétique**

**Application 8 : Faisabilité cinétique d'une réaction thermodynamiquement possible**

On étudie la stabilité du magnésium (couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ,  $E_1^\circ = -2,37\text{V}$ ) et du plomb (couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ,  $E_2^\circ = -0,13\text{V}$ ) en milieu acide (couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E_3^\circ = 0\text{V}$ ). Le surpotentiel cathodique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est nettement plus élevé sur le plomb que sur le magnésium.

- 1 - Montrer que ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles.
- 2 - Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le magnésium. Conclure.
- 3 - Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le plomb. Conclure.



1 Règle du gamma.

2 Cas du magnésium : prendre une règle verticale et la déplacer de gauche à droite pour identifier le potentiel mixte. Pour ce potentiel, le courant est non nul donc la réaction a bien lieu, plus ou moins rapidement selon qu'il est « grand » ou « petit ».

3 Cas du plomb : les seules valeurs de potentiel qui pourraient satisfaire à l'égalité des courants anodique et cathodique imposent un courant nul, c'est-à-dire une vitesse de réaction nulle.

Espace 18

**Remarque :** dans le second cas, le potentiel mixte prend une valeur « non unique » : on dit qu'il n'est pas défini ou qu'il n'existe pas.

**Généralisation :**

Une réaction permise par la thermodynamique n'a réellement lieu que s'il existe un potentiel mixte, pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et non nuls.

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

**Attention !** La cinétique peut empêcher des réactions permises par la thermodynamique, mais la réciproque n'est pas vraie : une réaction thermodynamiquement impossible n'aura jamais lieu grâce à la cinétique.