



Cinétique électrochimique

Plan du cours

I Réaction électrochimique	2
I.A Définition	2
I.B Vitesse d'une réaction électrochimique	3
I.C Étude expérimentale : montage à trois électrodes	5
II Courbe courant-potentiel d'un couple redox	7
II.A Oxydation, réduction et potentiel	7
II.B Allure des courbes courant-potentiel.	9
II.C Lien qualitatif avec les diagrammes de prédominance	11
III Courbes courant-potentiel en présence de plusieurs couples	12
III.A Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives	12
III.B Une espèce en large excès : exemple d'un métal impur	13
III.C Une espèce en large excès : mur du solvant.	13
IV Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction	15
IV.A Rappel de PTSI : aspect thermodynamique	15
IV.B Prise en compte de la cinétique	15

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
<p>Courbe courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire.</p> <ul style="list-style-type: none"> ▷ surpotentiel ; ▷ systèmes rapides et systèmes lents ; ▷ nature de l'électrode ; ▷ courant de diffusion limite ; ▷ vagues successives ; ▷ domaine d'inertie électrochimique du solvant. 	<p>Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel.</p> <p>Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.</p>

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

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2022.
- ▷ 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**.

↪ 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.*



Si une réaction électrochimique transforme

▷ un oxydant en un réducteur :

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

Espace 1

▷ un réducteur en un oxydant :

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

Espace 2

Exemples de réactions électrochimiques : voir figure 1.

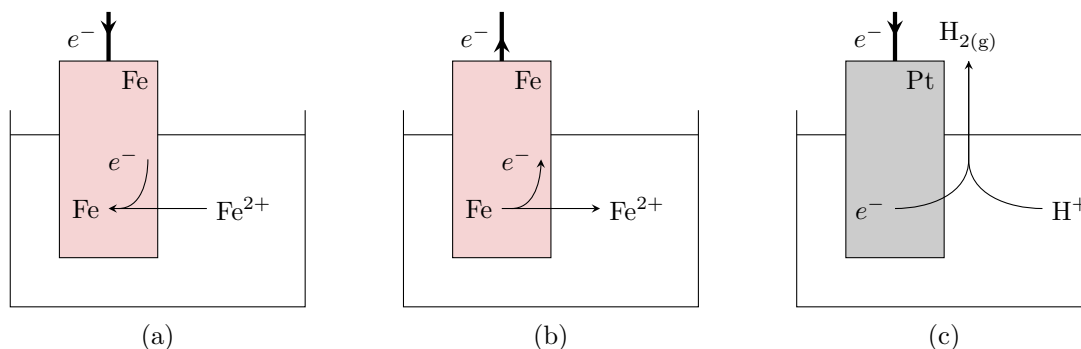


Figure 1 – Schéma de principe des exemples de réactions électrochimiques.

- ▷ Solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} dans laquelle on place une lame de fer solide :
 → si un dispositif extérieur amène des électrons (figure 1a) :



Espace 3

- si un dispositif extérieur capte des électrons (figure 1b) :



Espace 4

- ▷ Solution aqueuse acide dans laquelle on plonge une électrode de platine Pt (métal inerte) : si un dispositif extérieur amène des électrons (figure 1c),



Espace 5

⚠ ⚠ ⚠ **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 l'électrode métallique sous forme d'un courant électrique.

I.B - Vitesse d'une réaction électrochimique

Idée de physique : La vitesse d'une réaction est définie par $d\xi/dt$... mais ξ est une grandeur extensive, qui ne permet pas de comparer deux réactions entre elles. Il est donc nécessaire de se ramener à une définition intensive.

I.B.1 - Vitesse surfacique de réaction

• Rappel : cas d'une réaction en volume

Pour une réaction en phase homogène (c'est-à-dire toutes les espèces en solution), on définit la **vitesse volumique de réaction**

$v = \frac{1}{V} d\xi/dt$ avec ξ avancement (en mol) de la réaction et V le volume total de la solution

Espace 6

On peut alors relier ξ aux quantités de matière des différentes espèces impliquées dans la transformation via un bilan de matière : pour une réaction algébrique ($\nu_i > 0$ si A_i est un produit ; $\nu_i < 0$ si A_i est un réactif)

$$0 = \sum_i \nu_i A_i$$

on peut montrer que

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

• Cas d'une réaction en surface

Dans le cas d'une réaction électrochimique, la transformation n'a lieu qu'en surface de l'électrode. Ce n'est donc pas par le volume de la solution qu'il faut normaliser pour obtenir une vitesse intensive pertinente mais par la surface S de l'électrode.

On appelle **vitesse surfacique** ou **vitesse spécifique** d'une réaction électrochimique

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

où S est la **surface active** de l'électrode impliquée dans la réaction, c'est-à-dire la surface en contact avec la solution.

Remarque : La surface active correspond à la surface mouillée de l'électrode.

I.B.2 - Lien à l'intensité

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons. Le but de ce paragraphe est d'établir un lien entre la vitesse de la réaction électrochimique et « la vitesse de l'échange d'électrons », c'est-à-dire l'intensité circulant dans l'électrode.

• Avancement et quantité d'électrons échangés

Reprenons l'exemple de l'oxydation du fer et procédons au bilan de matière de la réaction électrochimique. La case « électrons » du tableau d'avancement correspond à la quantité de matière d'électrons libérés ... évidemment pas à la quantité de matière totale d'électrons présents dans le système.

	Fe	=	Fe ²⁺	+	2 e ⁻
I	n_{Fe}		$n_{\text{Fe}^{2+}}$		0
F	$n_{\text{Fe}} - \xi$		$n_{\text{Fe}^{2+}} + \xi$		2ξ

Lien entre l'avancement ξ et le nombre de moles n_e d'électrons libérés dans l'électrode :
 $n_e = 2\xi$ soit $\xi = \frac{n_e}{2}$

Espace 7

Généralisation : pour une réaction électrochimique au cours de laquelle un nombre d'électrons ν_e est échangé (ν_e est le nombre stœchiométrique algébrique des électrons), l'avancement est proportionnel à la quantité de matière algébrique n_e d'électrons échangés,

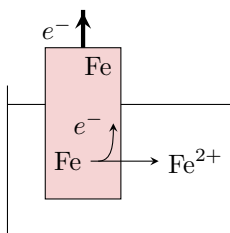
$$n_e = \nu_e \xi \quad \text{donc} \quad \xi = \frac{n_e}{\nu_e}$$

• Convention d'orientation pour l'intensité

L'intensité est une grandeur algébrique : il faut préciser une convention d'orientation.

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

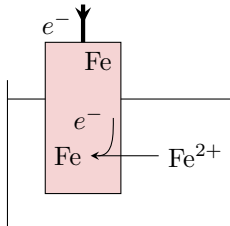
▷ Si l'électrode est le lieu d'une oxydation (anode) :



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

Espace 8

▷ 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 9

• Bilan de charge pour l'électrode

Procédons à un bilan de charge électrique pour l'électrode entre deux instants t et $t + dt$.

▷ Charge entrant via l'interface avec la solution :

$$-e\mathcal{N}_A dn_e = -e\mathcal{N}_A\nu_e d\xi$$

Espace 10

▷ Charge entrant par le circuit extérieur : $i dt$

L'électrode est un conducteur ohmique, elle donc constamment neutre. On en déduit :

$$i dt - e\mathcal{N}_A\nu_e d\xi = 0 \quad \text{d'où} \quad i = e\mathcal{N}_A\nu_e \frac{d\xi}{dt}$$

Espace 11

• Conclusion

En introduisant dans le résultat précédent la vitesse surfacique de réaction (S est la surface active de l'électrode),

$$\frac{d\xi}{dt} = S v_s \quad \text{d'où} \quad i = e\mathcal{N}_A\nu_e S v_s .$$

Pour se ramener à une grandeur intensive, on peut utiliser l'intensité par unité de surface de l'électrode, nommée **densité de courant** par analogie avec l'électromagnétisme,

$$j = \frac{i}{S} = e\mathcal{N}_A\nu_e v_s .$$



La vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité i traversant l'électrode, ou de façon équivalente à la densité surfacique de courant j à l'interface métal/solution.

I.B.3 - Facteurs cinétiques

Outre les traditionnels température et pression, 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.

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 .

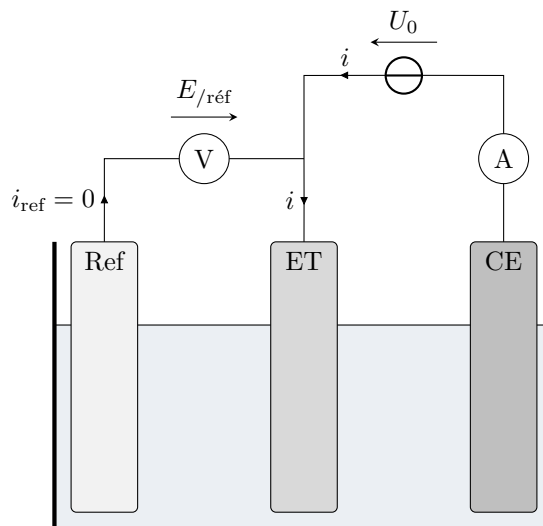


Figure 2 – Montage à trois électrodes.

- **Contre-électrode ou électrode auxiliaire**

L'électrode doit rester globalement neutre, et on admet qu'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 pas apport d'autres ions dans la solution pour compenser.

↪

ces ions sont nécessairement formés en surface d'une deuxième électrode.

Espace 12

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'électroneutralité 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.

$$|i_{ET}| = |i_{CE}| \quad \text{alors} \quad |j_{ET}| S_{ET} = |j_{CE}| S_{CE} \quad \text{donc} \quad \frac{j_{ET}}{j_{CE}} = \frac{S_{CE}}{S_{ET}}$$

Espace 13

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

- **Électrode 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 reliée 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.

Remarque : se reporter au TP sur le dosage du sérum physiologique pour un rappel sur les électrodes de référence.

- **En pratique**

La mesure de courbes intensité-potential 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 $i-E$ n'a de pertinence que dans un contexte donné, qui tient compte notamment de toutes les autres espèces présentes (ou absentes) de la solution.

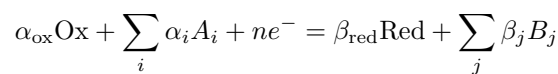
II.A - Oxydation, réduction et potentiel

• Rappel : loi de Nernst

La loi de Nernst donne le potentiel redox 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.

Dans ce cas, le potentiel redox d'un couple décrit par la demi-équation



est donné par

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

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

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

Application 1 : Loi de Nernst

Écrire la loi de Nernst relative aux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; Cu^{2+}/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 : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

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

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

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

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

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

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

On suppose partir d'un état initial d'équilibre, puis à l'aide d'un montage à trois électrodes, on impose un potentiel $E = E_1$. Comment le couple redox réagit-il ?

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

État final : le système cherche à évoluer vers un nouvel état d'équilibre tel que $E = E_1 = E_{\text{N},f} \neq E_{\text{N},i}$.

Sens de la transformation :

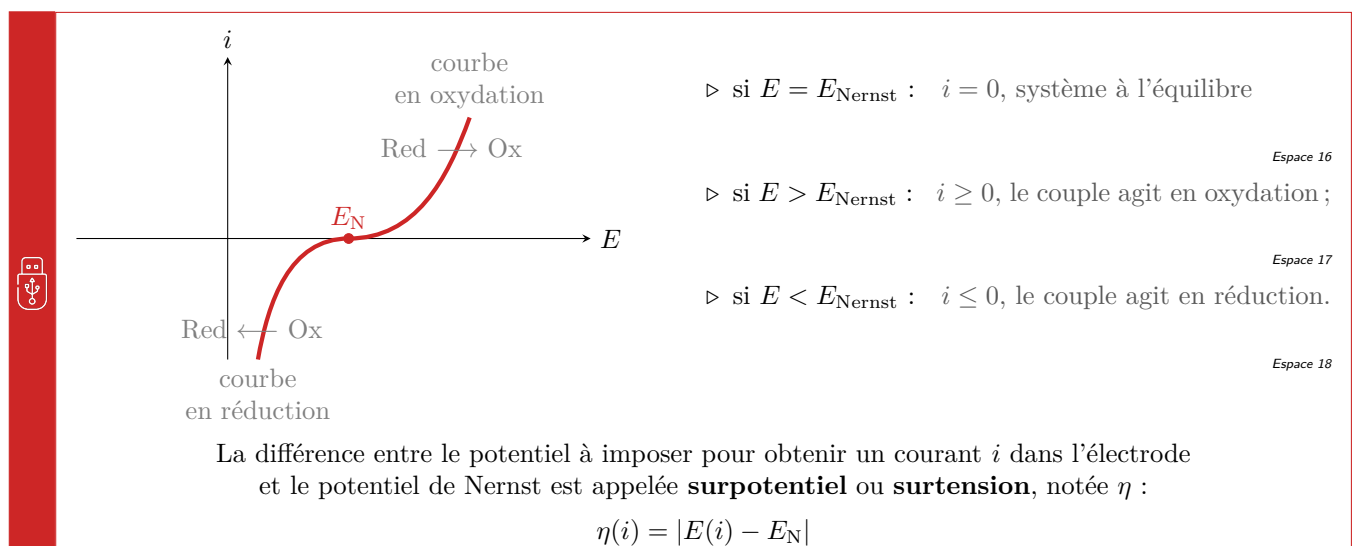
▷ si $E_1 > E_{\text{N},i}$ alors le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ doit augmenter, il y a donc une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} c'est-à-dire que l'électrode est parcourue par un courant $i > 0$.

▷ de même, si $E_1 < E_{\text{N},i}$ alors la transformation est une réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} .

a

Espace 15

• Généralisation



II.B - Allure des courbes courant-potentiel

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

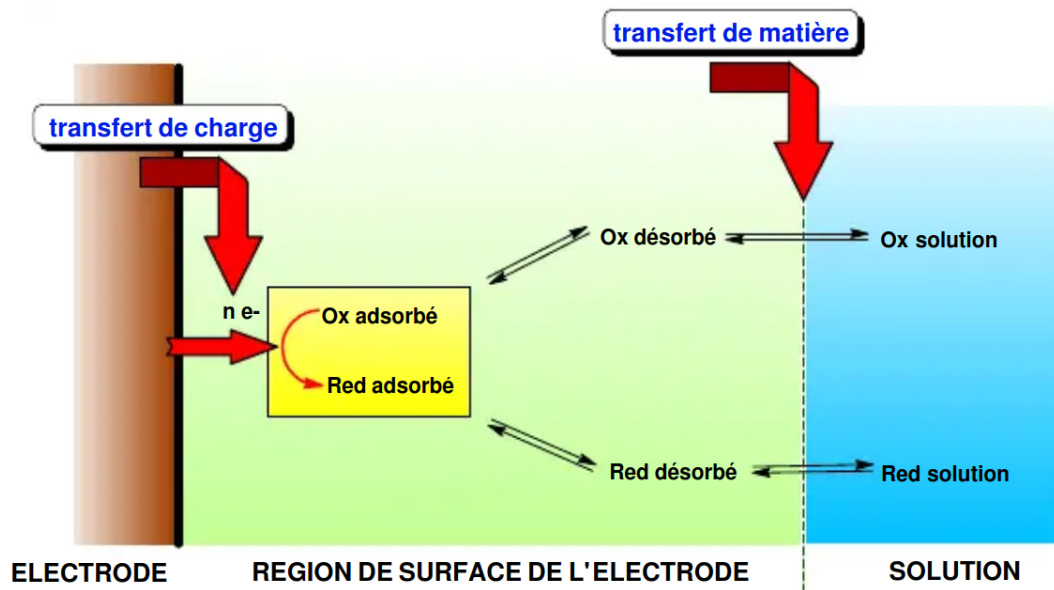


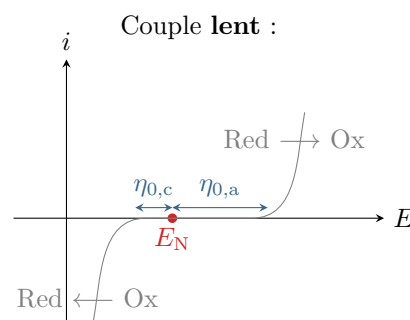
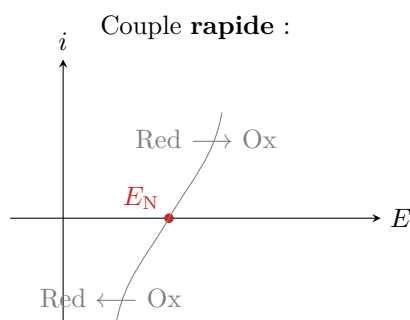
Figure 3 – Une réaction électrochimique à l'échelle microscopique. Pour l'exemple, la figure représente ici le cas d'une réduction

• Allure à faible courant : couples 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 couples, 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 couple est dit **rapide** ;
- ▷ pour d'autres couples, 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 couple 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**.



Remarques :

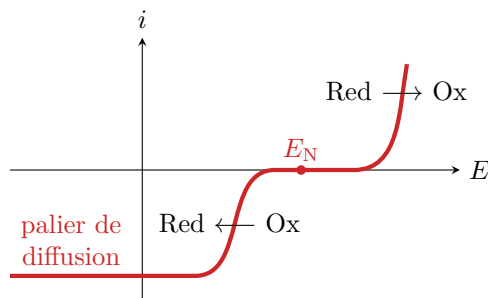
- ▷ Le critère « i devient non négligeable » ne être qu'un critère approximatif, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés : il nous suffira cette année, mais il existe des définitions plus rigoureuses.
- ▷ Les surpotentiels peuvent être différents en oxydation et en réduction, en revanche un couple lent dans un sens l'est généralement dans l'autre également. On dit qu'un couple rapide « ne présente pas de surpotentiel ».
- ▷ Lorsque les deux espèces du couple sont gazeuses ou en solution, les surpotentiels peuvent dépendre de la nature de l'électrode utilisée. Par exemple, le couple H^+/H_2 en réduction présente un surpotentiel de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.

- **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**.



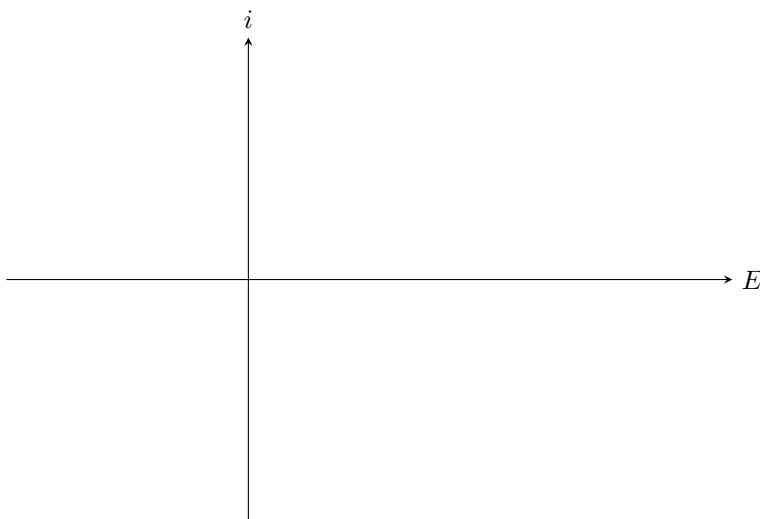
Remarque : Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement diffusif et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté. Agiter la solution permet d'accélérer le transfert de matière et donc d'augmenter le courant limite de diffusion, c'est pourquoi certains montages à trois électrodes utilisent une électrode tournante.

- **Mise en pratique**

Application 2 : Courbe intensité-potentiel du cuivre

Le couple Cu^{2+}/Cu est un couple rapide. Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potentiel pour une concentration $[\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis pour $[\text{Cu}^{2+}] = 2C_0$ en supposant la solution non agitée.

Donnée : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$



Préciser qu'il faut légendier correctement l'axe des abscisses mais pas l'axe des ordonnées.
Potentiel à courant nul déduit de la loi de Nernst,

$$E_N = E^\circ + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 - 0,06 = 0,28 \text{ V}.$$

Sachant que $0,03 \times \log 2 = 0,01$, il est quasiment inchangé dans le deuxième cas.

Pas de palier de diffusion en oxydation mais en réduction seulement. Le courant de diffusion est doublé si on double la concentration.

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.

🔥🔥🔥 **Attention !** Il s'agit bien du potentiel *d'oxydoréduction*, à ne pas confondre avec le potentiel *standard*.

Exemple : diagramme de prédominance du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

$$\text{Loi de Nernst : } E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

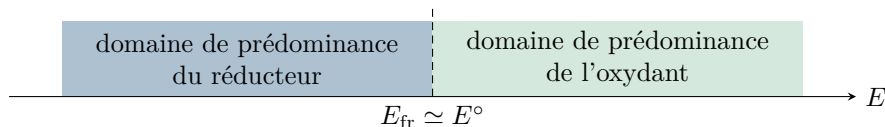
Espace 19

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

Espace 20

Tracé du diagramme :

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.



• 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.



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 du couple, voir figure 4, 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.

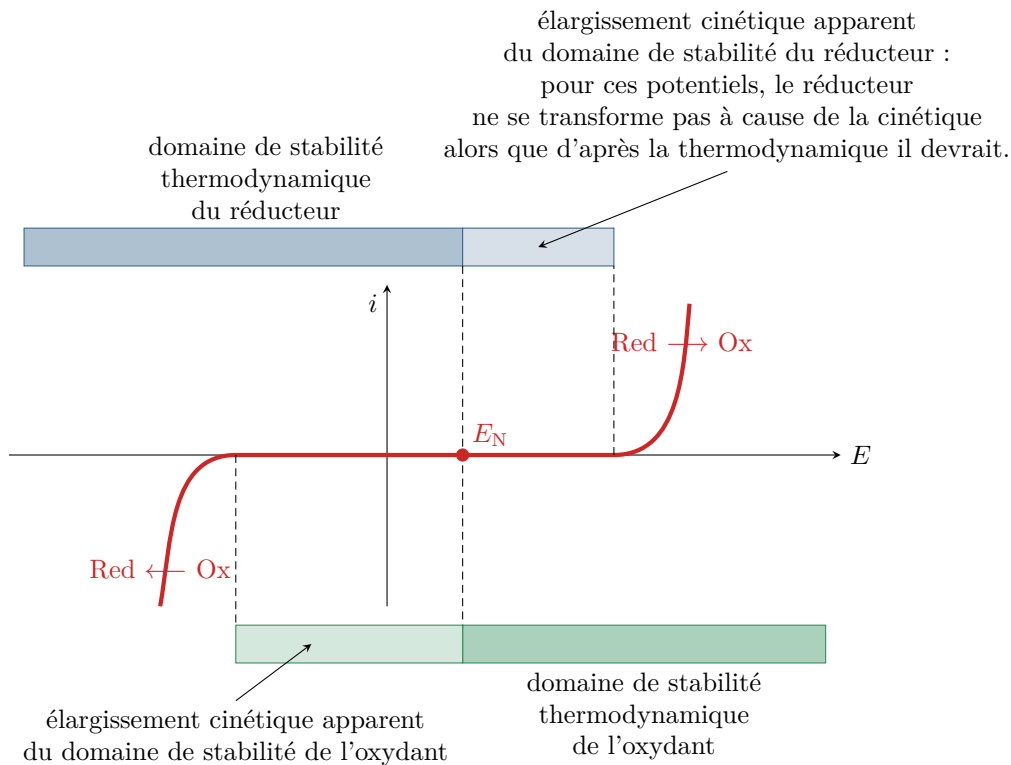


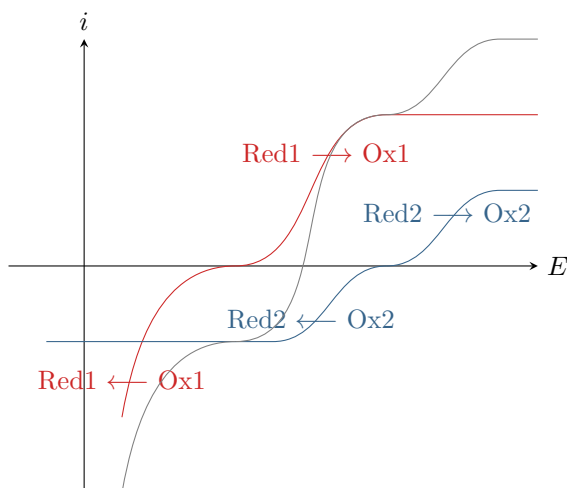
Figure 4 – Courbe intensité-potential d'un couple redox (très) lent.

III - Courbes courant-potential 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.



Graphiquement : la courbe totale s'obtient par superposition des courbes de chaque couple.

↪ 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 mais le courant global est à peine modifié.

Exemple : Considérons le cas de la purification du cuivre, étape final de son obtention par hydrométallurgie. L'anode est une électrode de cuivre impur dont il faut extraire les impuretés, qui sont principalement du plomb et de l'argent. Pour cela, l'anode est dissoute en solution afin que seul le cuivre se redépose à la cathode : on parle de procédé à anode soluble. Le courant I d'électrolyse dans l'anode est imposé.

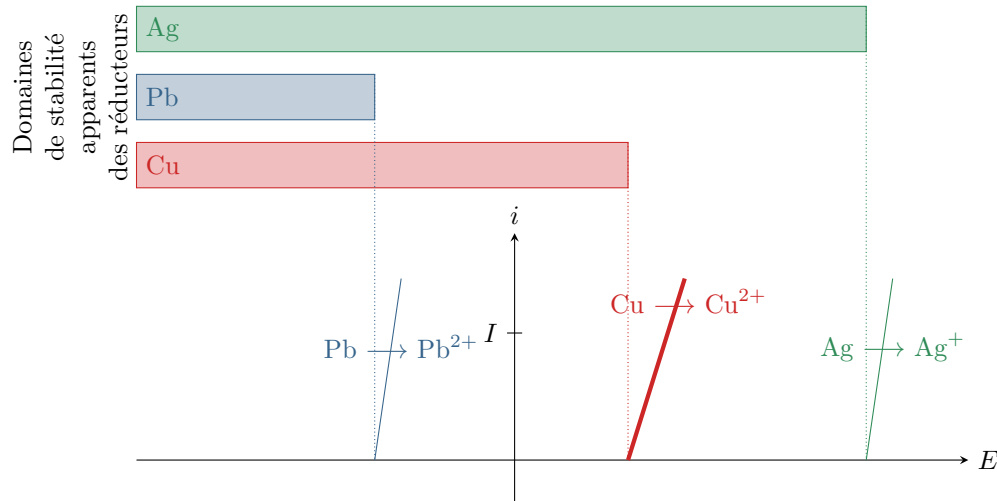


Figure 5 – Courbes intensité-potentiel limitées à l'oxydation.

Interprétation de la figure 5 :

Construire graphiquement le potentiel E_a de l'anode avec uniquement la courbe du cuivre, puis à partir des diagrammes de stabilité conclure sur l'état des métaux : le cuivre passe en solution comme voulu, les impuretés de plomb seront dissoutes en solution, alors que celles d'argent tombent en fond de cuve sous forme solide.

Espace 21

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 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

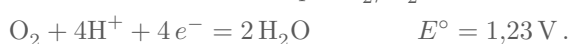


Espace 22



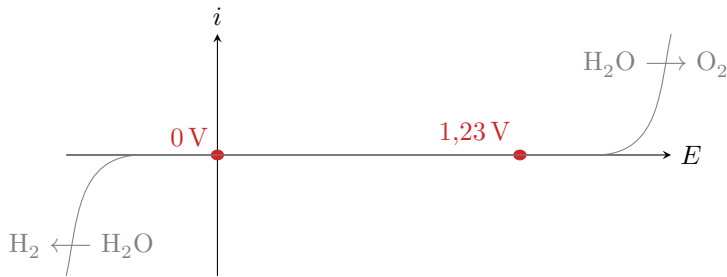
Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est exactement équivalent au couple H^+/H_2 . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

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



Espace 23

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



Les couples de l'eau sont lents, voire très lents, sur la plupart des électrodes : ils présentent généralement des surtensions cathodiques de l'ordre de plusieurs centaines de millivolt. 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**.

Remarque : La figure est tracée en assimilant le potentiel de Nernst au potentiel standard, ce qui n'est valable qu'à pH nul. À pH non nul, les potentiels de Nernst sont tous les deux diminués de $0,06 \text{ pH}$ et les murs du solvant décalés vers la gauche.

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

Un exemple pour comprendre : voir figure 6.

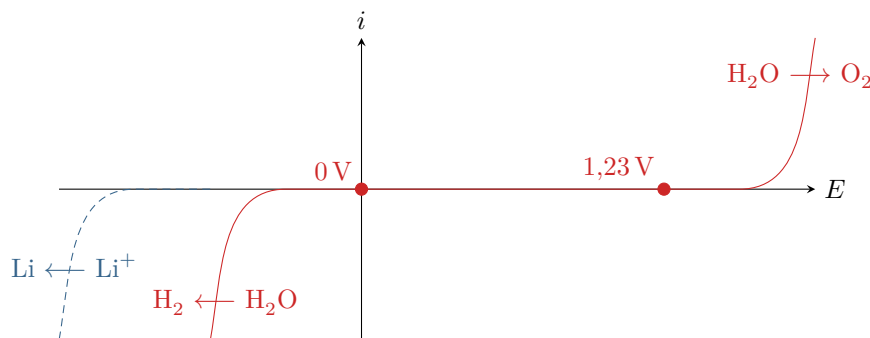


Figure 6 – Courbe intensité potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Interprétation de la figure 6 :

le solvant est présent en quantités « illimitées », donc c'est lui qui fixe le potentiel à courant fixé. Les ions Li^+ ne pourront jamais être réduits dans l'eau dans ces conditions : quel que soit le point se trouvant sur la courbe de l'eau, il se trouve dans le domaine de stabilité apparent de l'oxydant.

Espace 24

Remarque : en pratique, la production de lithium métallique par électrolyse est possible, mais avec un solvant organique.

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.

• 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 d'oxydoréduction de PTSI et à venir au chapitre suivant),



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

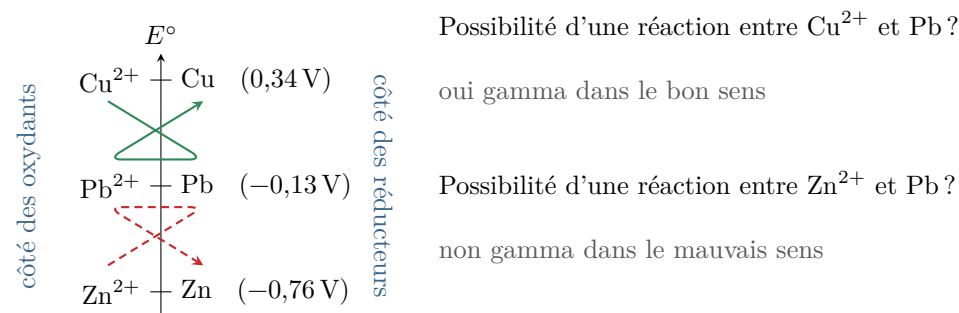
$$K^\circ = 10^{\frac{n[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,059}}$$

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



Espace 25

Espace 26

IV.B - Prise en compte de la cinétique

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

• Unicité du potentiel redox



Dans un système électrochimique, le potentiel d'oxydoréduction E prend une unique valeur, identique pour tous les couples mis en contact :

- ▷ lorsque le système est à l'équilibre, cette valeur est contrainte par les lois de Nernst relatives à chaque couple ;
- ▷ lorsque la réaction est en cours, elle est contrainte par les courbes intensité-potentiel.

• Égalité des courants anodique et cathodique

Considérons une réaction spontanée sans circuit extérieur : la charge ne pouvant s'accumuler, les électrons doivent être « produits » et « consommés » à la même vitesse. Cette contrainte s'ajoute à celle de l'unicité du potentiel.

↪ conséquence : les courants d'oxydation (anodique) et de réduction (cathodique) doivent être exactement opposés.

Espace 27



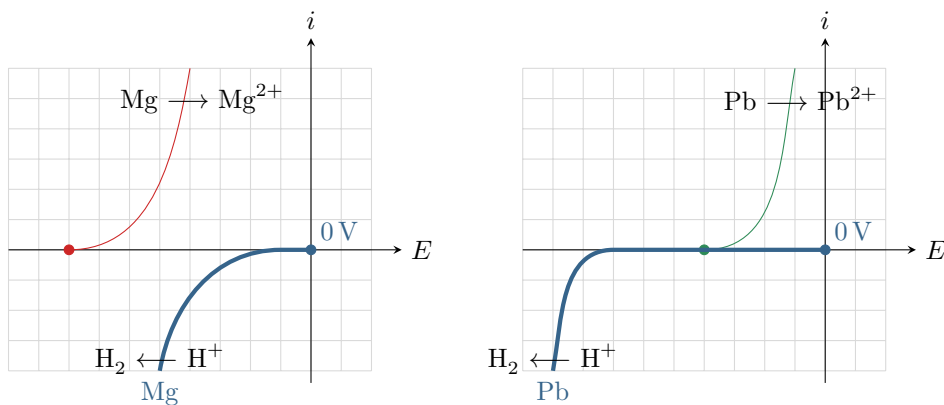
On appelle **potentiel mixte** E_m la valeur du potentiel redox du système pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

• Blocage cinétique

Application 3 : Blocage cinétique

On étudie la stabilité du magnésium (couple Mg^{2+}/Mg , $E_1^\circ = -2,37\text{ V}$) et du plomb (couple Pb^{2+}/Pb , $E_2^\circ = -0,13\text{ V}$) en milieu acide (couple H^+/H_2 , $E_3^\circ = 0\text{ V}$). La surtension cathodique du couple H^+/H_2 est nettement plus élevée 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 28

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



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.