



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	4
II Courbe courant-potentiel d'un couple redox	5
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
III Courbes courant-potentiel en présence de plusieurs couples	10
III.A Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives	10
III.B Une espèce en large excès : exemple d'un métal impur	10
III.C Une espèce en large excès : mur du solvant.	11
IV Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction	13
IV.A Rappel de PTSI : aspect thermodynamique	13
IV.B Prise en compte de la cinétique	13

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. Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.

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

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2022 et 2023.
- ▷ 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.*

(R!)

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

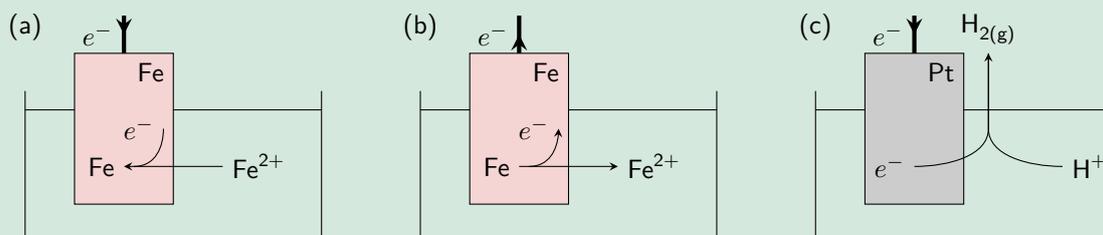
▷ un réducteur en un oxydant :

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

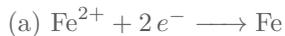
Espace 2

Application 1 : Nature d'une réaction électrochimique

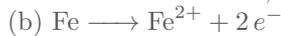
Écrire l'équation de la réaction électrochimique qui a lieu chaque électrode et en déduire si elle se comporte en anode ou en cathode.



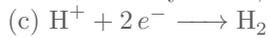
- (a) Solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} dans laquelle on place une lame de fer solide, un dispositif extérieur amenant des électrons jusqu'à l'électrode.
- (b) Même situation, mais le dispositif extérieur capte les électrons.
- (c) Solution aqueuse acide dans laquelle on plonge une électrode de platine Pt (métal inerte), un dispositif extérieur amenant des électrons jusqu'à l'électrode.



Réaction de réduction, l'électrode se comporte en cathode.



Réaction d'oxydation, l'électrode se comporte en anode.



Réaction de réduction, l'électrode se comporte en cathode.

Espace 3

⚠️ ⚠️ ⚠️ **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

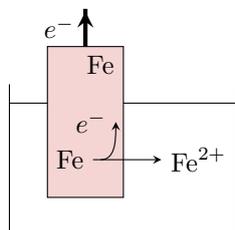
Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons à l'interface entre l'électrode et la solution. Sa vitesse est donc directement reliée à la vitesse à laquelle les électrons sont échangés. Comme un métal doit rester constamment neutre, chaque électron consommé par la réaction électrochimique 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.

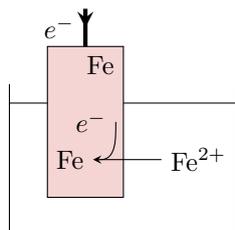
Remarque : Pour se ramener à une grandeur intensive, on utilise parfois l'intensité par unité de surface de l'électrode $j = i/S$, nommée densité de courant par analogie avec l'électromagnétisme.

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 $i > 0$.



▷ 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

Espace 5

La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de nombreux 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.

► **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 ν_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 .

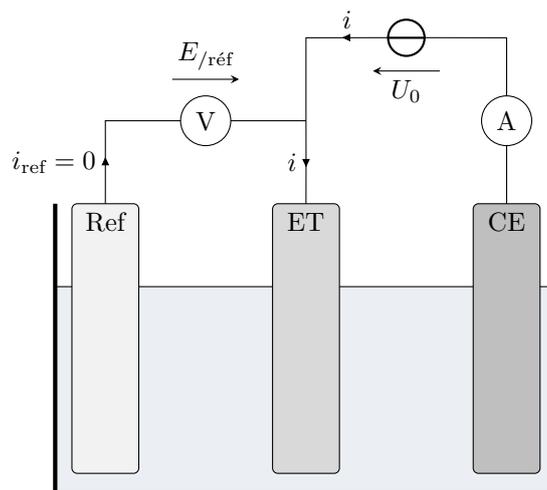


Figure 1 – Montage à trois électrodes.

• 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.

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

Espace 6

↪ 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.

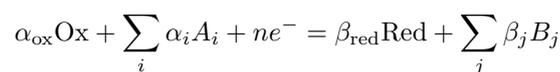
II.A - Oxydation, réduction et potentiel

• Rappel : potentiel redox à l'équilibre thermodynamique, 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

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

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 H^+ , jamais avec HO^- .

R!

M!

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

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

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 7

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

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

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

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 $E_1 = E_{\text{N},i}$.

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

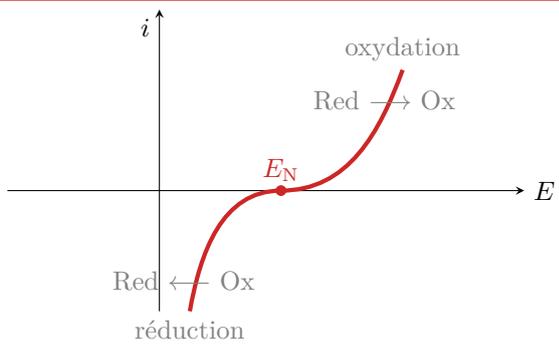
Sens de la transformation :

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

a

Espace 8

• Généralisation



oxydation
Red → Ox

E_N

Red ← Ox
réduction

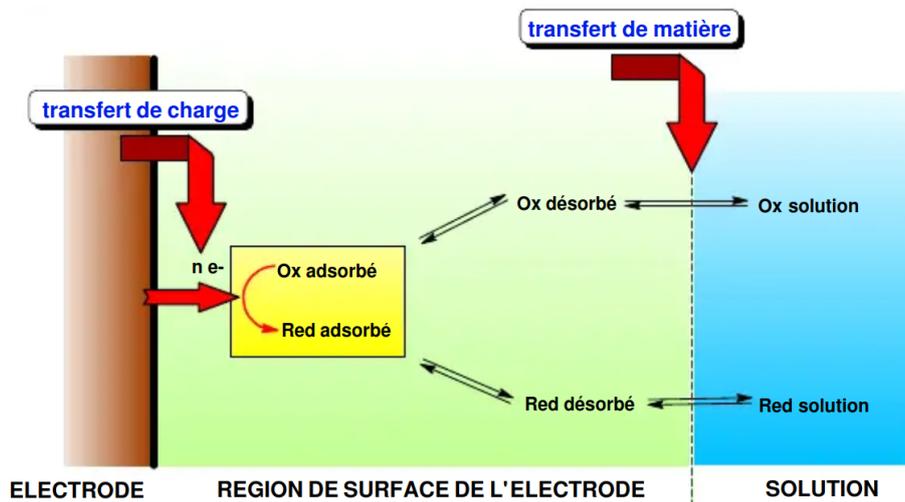
La différence entre le potentiel à imposer pour obtenir un courant i dans l'électrode et le potentiel de Nernst est appelée **surpotentiel** ou **surtension**, notée η :

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

▷ $E = E_{Nernst} \iff i = 0$, système à l'équilibre
 Espace 9
 ▷ $E > E_{Nernst} \iff i \geq 0$, le couple agit en oxydation ;
 Espace 10
 ▷ $E < E_{Nernst} \iff i \leq 0$, le couple agit en réduction.
 Espace 11

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 « 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.



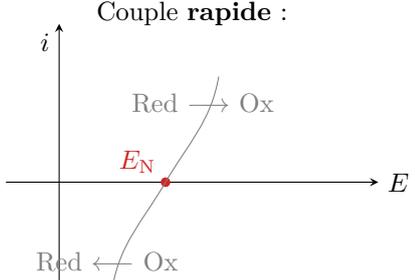
• Allure à faible courant : couples rapides et lents

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 :

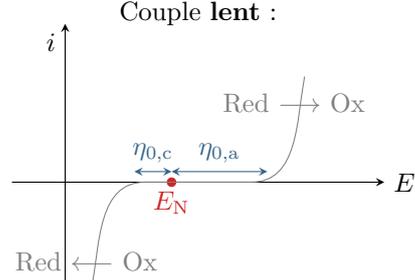
- ▷ pour certains couples, le transfert de charge se fait facilement et l'intensité devient non négligeable pour des très faibles écarts de potentiel par rapport au potentiel de Nernst : le couple est dit **rapide** ;
- ▷ pour d'autres couples, le transfert de charge est plus difficile et l'intensité 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**.

Couple rapide :



Couple lent :



$\eta_{0,c}$ $\eta_{0,a}$

E_N

- ▷ 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.

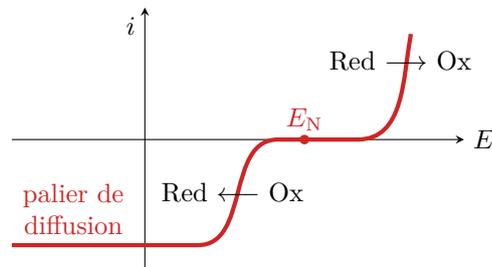
Remarque : Le critère « i devient non négligeable » ne être qu'un critère approximatif, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés : il nous suffira cette année, mais il existe des définitions plus rigoureuses.

• 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**.



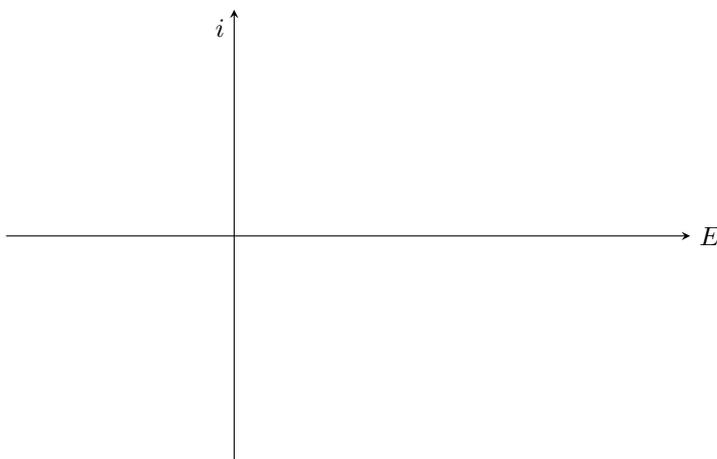
Remarque : Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement diffusif et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté. Agiter la solution permet d'accélérer le transfert de matière et donc d'augmenter le courant limite de diffusion, c'est pourquoi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

• Mise en pratique

Application 3 : 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 $[\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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



Il faut indiquer les valeurs numériques sur l'axe des abscisses mais pas l'axe des ordonnées. Potentiel à courant nul déduit de la loi de Nernst,

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

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

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 E , à ne pas confondre avec le potentiel standard E° .

Application 4 : Diagramme de prédominance

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

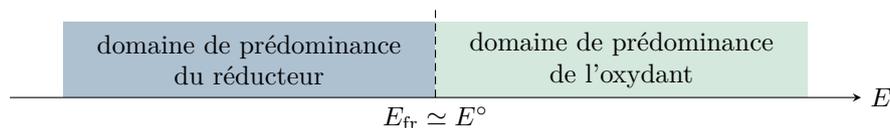
$$\text{Loi de Nernst : } E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

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

Faire le tracé.

Espace 12

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.

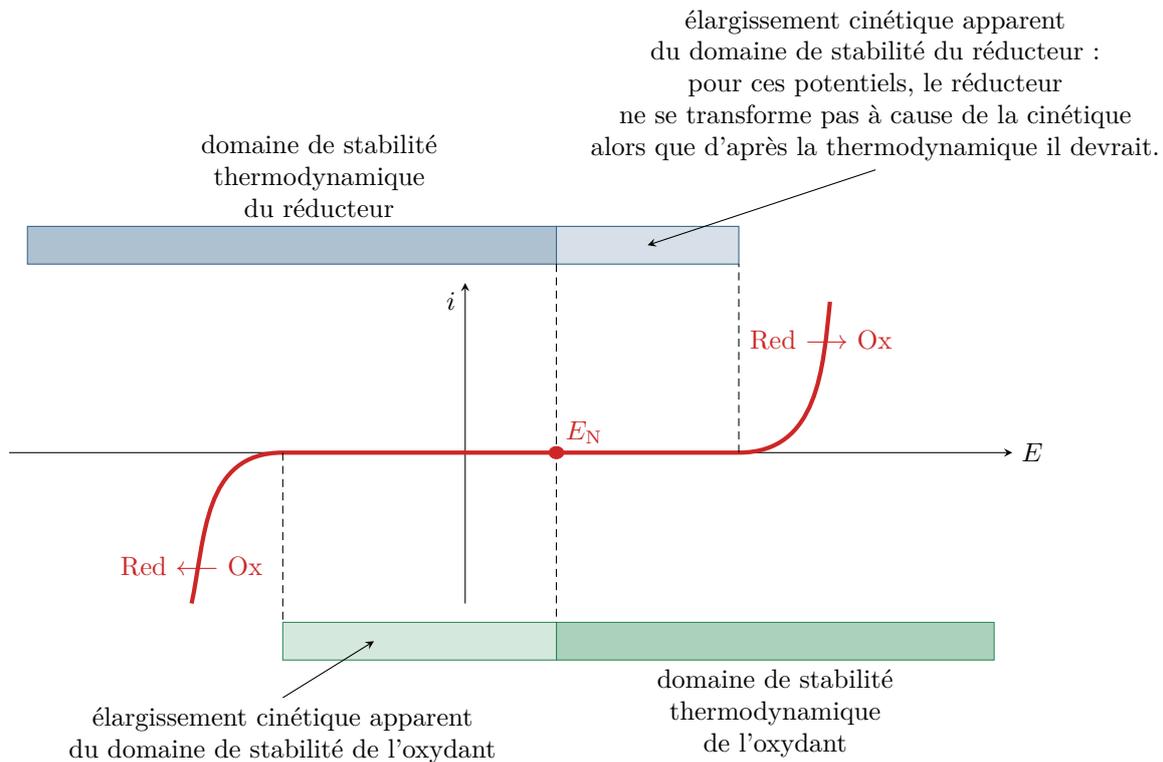


Les diagrammes de prédominance s'interprètent comme des diagrammes de stabilité en fonction du potentiel redox.

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

La courbe intensité-potential 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!



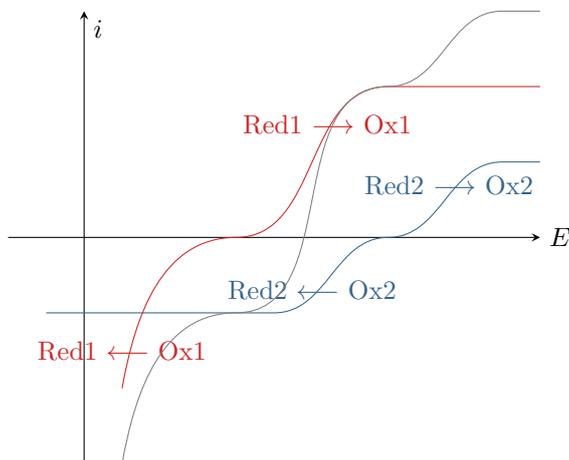
III - Courbes courant-potential en présence de plusieurs couples

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.

M



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.

Un exemple pour comprendre : 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).

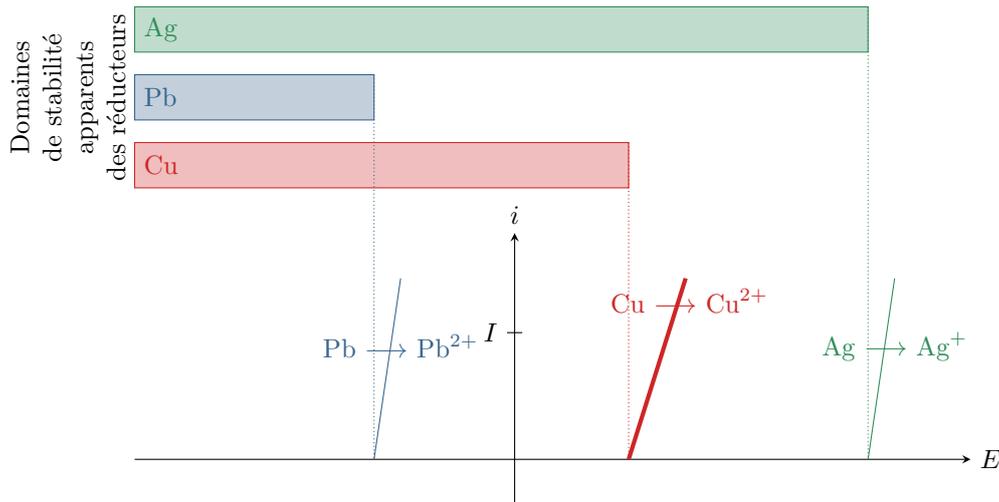


Figure 2 – Courbes intensité-potentiel limitées à l'oxydation.

Que deviennent les impuretés ?

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 13

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 H_2O/H_2



Espace 14



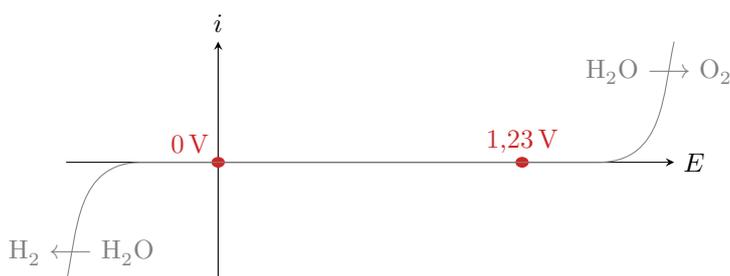
Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple H_2O/H_2 est exactement équivalent au couple H^+/H_2 . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

L'eau comme réducteur : couple O_2/H_2O



Espace 15

• 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.

(R)

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 pH et les murs du solvant décalés vers la gauche.

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

Un exemple pour comprendre : voir figure 3.

(M)

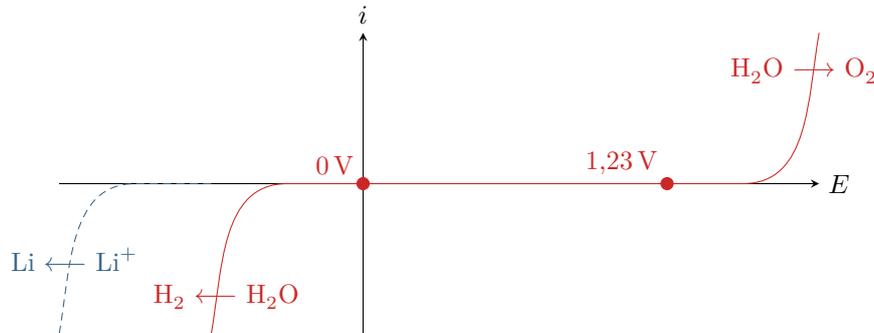


Figure 3 – Courbe intensité-potential hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Peut-on former du lithium métallique dans ces conditions ?

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 : quelle que soit cette intensité, le potentiel se trouvera toujours dans le domaine de stabilité apparent de l'oxydant.

Espace 16

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

Généralisation :

(R)



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-potential 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 de thermochimie),



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

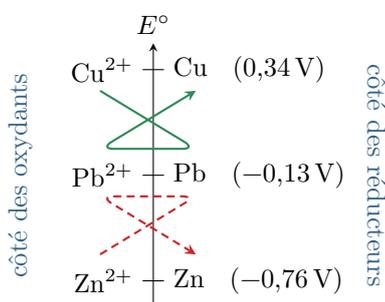
$$K^\circ = 10^{\frac{n [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,059}}$$

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 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 que 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.



Possibilité d'une réaction entre Cu^{2+} et Pb ?

oui gamma dans le bon sens

Possibilité d'une réaction entre Zn^{2+} et Pb ?

non gamma dans le mauvais sens

Espace 17

Espace 18

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^{2+} . 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.



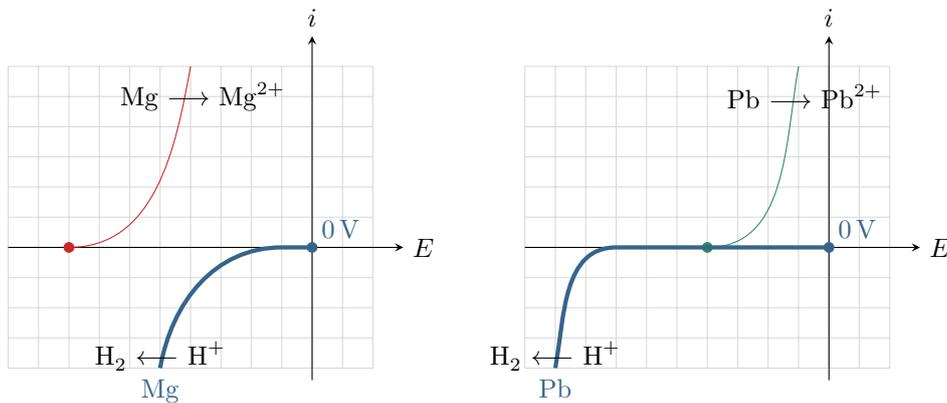
On appelle **potentiel mixte** E_m d'un système impliquant plusieurs couples redox la valeur du potentiel redox pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

- **Blocage cinétique**

Application 5 : 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 19

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.

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.