



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 intensité-potentiel d'un couple redox	7
II.A Oxydation, réduction et potentiel	7
II.B Allure à faible courant : couples rapides et lents	9
II.C Allure à courant plus élevé : palier de diffusion	9
II.D Lien qualitatif avec les diagrammes de prédominance	10
II.E Mise en pratique	11
III Courbes intensité-potentiel en présence de plusieurs couples	12
III.A Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives	12
III.B Une espèce en large excès : cas d'un métal impur	12
III.C Une espèce en large excès : mur du solvant	13
IV Blocage cinétique d'une transformation d'oxydoréduction	14
IV.A Aspect thermodynamique	14
IV.B Prise en compte de la cinétique	15

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 1 « Approche qualitative de la cinétique électrochimique ».

Les caractéristiques générales des courbes courant-potentiel sont présentées sur différents exemples afin que les étudiants soient capables de proposer l'allure qualitative de courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Surtension.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
Allure des courbes intensité-potentiel ou densité de courant-potentiel : ▷ systèmes rapides et systèmes lents ; ▷ nature de l'électrode ; ▷ courant limite de diffusion ; ▷ vagues successives ; ▷ domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes intensité-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions.

Notions et contenus	Capacités exigibles
	Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes intensité-potentiel.
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel.

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

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2017.
- ▷ 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



▷ un réducteur en un oxydant :

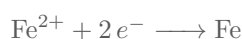
il s'agit d'une **oxydation**, l'électrode est appelée **anode**, il y a consommation d'électrons.

Espace 1

Espace 2

Exemples de réactions électrochimiques : voir figure 1.

- ▷ 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) :



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

Espace 3

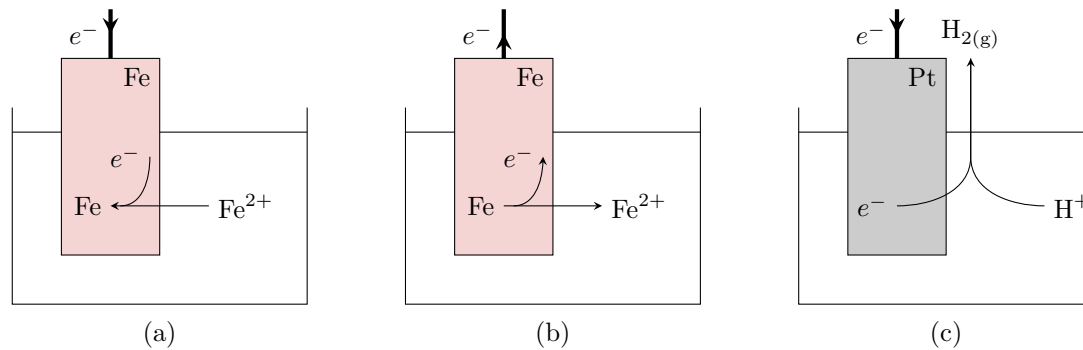


Figure 1 – Schéma de principe des exemples de réactions électrochimiques.

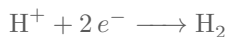
→ si un dispositif extérieur est capable de capter des électrons (figure 1b) :



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

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),



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

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**

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

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 c'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.

Attention ! 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

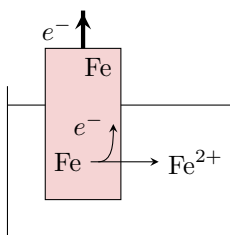
Généralisation : pour une réaction électrochimique au cours de laquelle un nombre d'électrons ν_e est échangé (ν_e est le nombre stœchiométrique algébrique des électrons), l'avancement est proportionnel à la quantité de matière algébrique n_e d'électrons libérés dans l'électrode,

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

• Convention d'orientation pour l'intensité

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

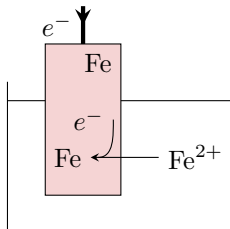
En électrochimie, le courant est compté positivement lorsqu'il est orienté du circuit extérieur vers l'électrode de travail.



▷ 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.

Avantages et inconvénients :

- ▷ l'intensité i est une grandeur extensive, mais elle est aisée à mesurer ;
- ▷ la densité de courant j est une grandeur intensive mais sa mesure peut être compliquée car il n'est pas toujours facile de connaître précisément la surface active de l'électrode (rugosité, etc.).

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 .

↪ objectif : mesurer i en fonction de E .

• 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

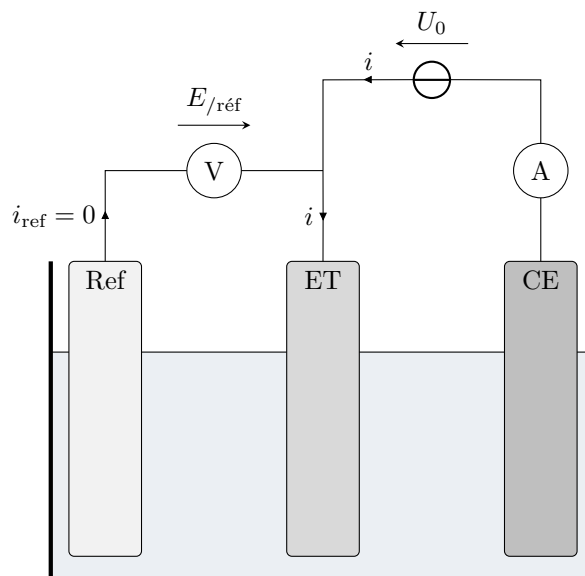


Figure 2 – Montage à trois électrodes.

contre-électrode. Celle-ci ne doit pas affecter le comportement du système : on ne veut étudier que l'électrode de travail. Généralement (mais pas toujours), c'est 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, 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-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 intensité-potentiel d'un couple redox

Une courbe intensité-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 les allures 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.

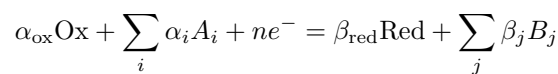
II.A - Oxydation, réduction et potentiel

• 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 $E = E_{N,i}$.

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

Sens de la transformation :

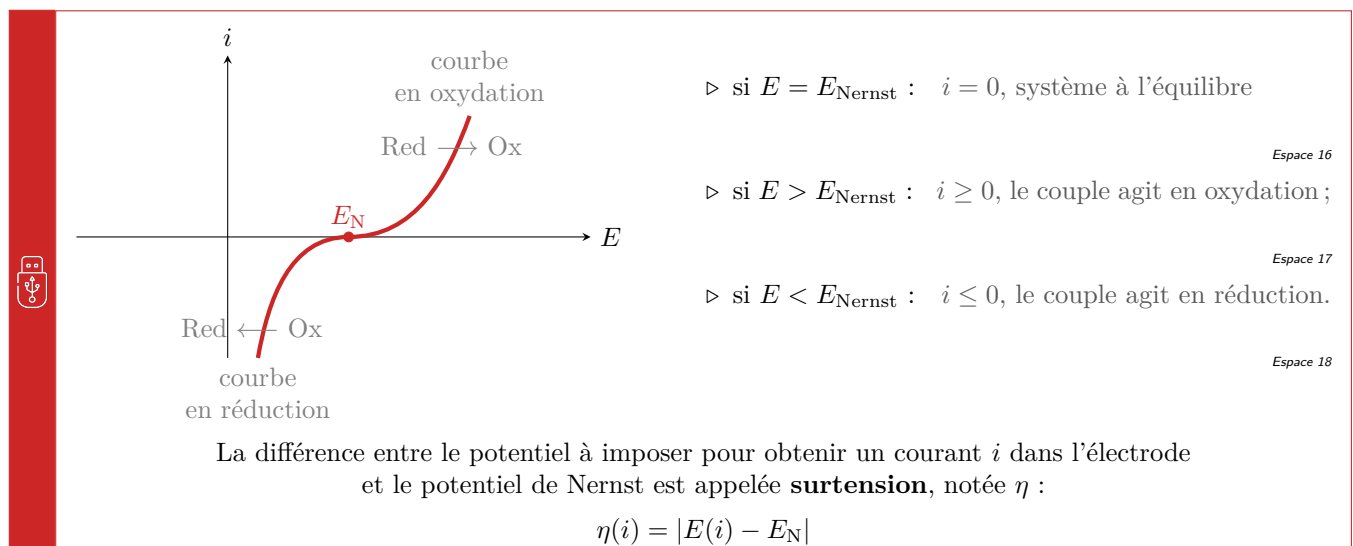
▷ si $E_1 > E_{N,i}$ alors le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ doit augmenter, il y a donc une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} c'est-à-dire que l'électrode est parcourue par un courant $i > 0$.

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

a

Espace 15

- **Généralisation**

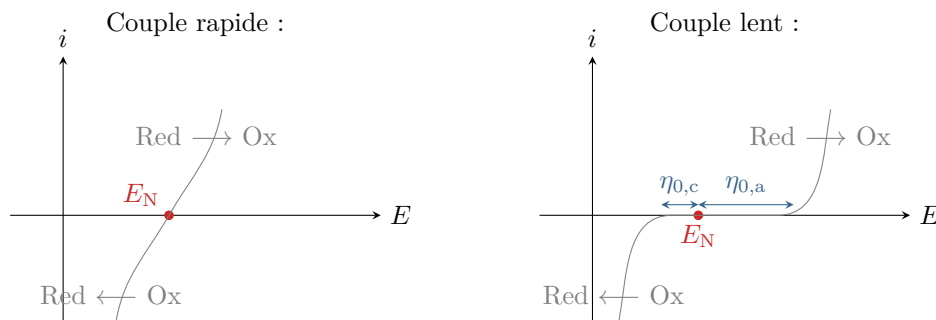


II.B - Allure à faible courant : couples rapides et lents

Plusieurs mécanismes peuvent impacter la vitesse d'une réaction électrochimique. 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 **surtension à vide** ou **surtension 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 la **surtension anodique** et la **surtension 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 surtensions peuvent être différentes 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 surtension ».
- ▷ Dans le cas où aucune des deux espèces du couple n'est l'électrode, les surtensions peuvent dépendre de la nature de l'électrode utilisée : il est alors nécessaire de la préciser. Par exemple, le couple H^+/H_2 en réduction présente une surtension de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.

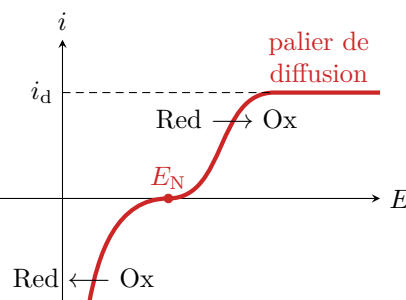
II.C - Allure à courant plus élevé : palier de diffusion

Lorsque le courant est plus élevé, c'est-à-dire lorsque le transfert de charge est rapide, un autre facteur peut intervenir : si l'espèce consommée à l'électrode est un ion alors la vitesse de la réaction électrochimique peut être limitée par le temps mis par cet ion pour atteindre l'électrode.

↪ la réaction est dite **limitée par transfert de matière**

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.

Lorsque la cinétique électrochimique est dominée par le transfert de matière, le courant prend une valeur indépendante du potentiel appelée **courant limite de diffusion**.
La courbe intensité-potentiel atteint alors un **palier de diffusion**.



⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Un palier de diffusion n'est atteint que si l'espèce consommée est un soluté. En particulier, les courbes $i - E$ ne présentent pas de palier de diffusion lorsque c'est le métal de l'électrode qui est lui-même consommé ni lorsque c'est le solvant qui réagit.

Facteurs d'influence du courant limite 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.

La densité de courant limite de diffusion est indépendante de la surface active de l'électrode, mais l'intensité limite lui est proportionnelle : $i_d = j_d S$.

Le courant limite de diffusion est proportionnel au nombre d'électrons échangés.

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.

II.D - 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+}

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

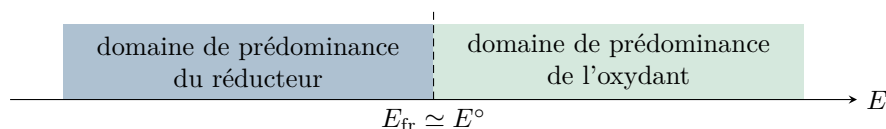
Espace 19

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

Espace 20

Tracé du diagramme :

Comme dans un diagramme E-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 du couple, voir figure 3, 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 surtensions à vide entraînent un élargissement apparent des domaines de stabilité : la cinétique bloque un processus thermodynamiquement possible.

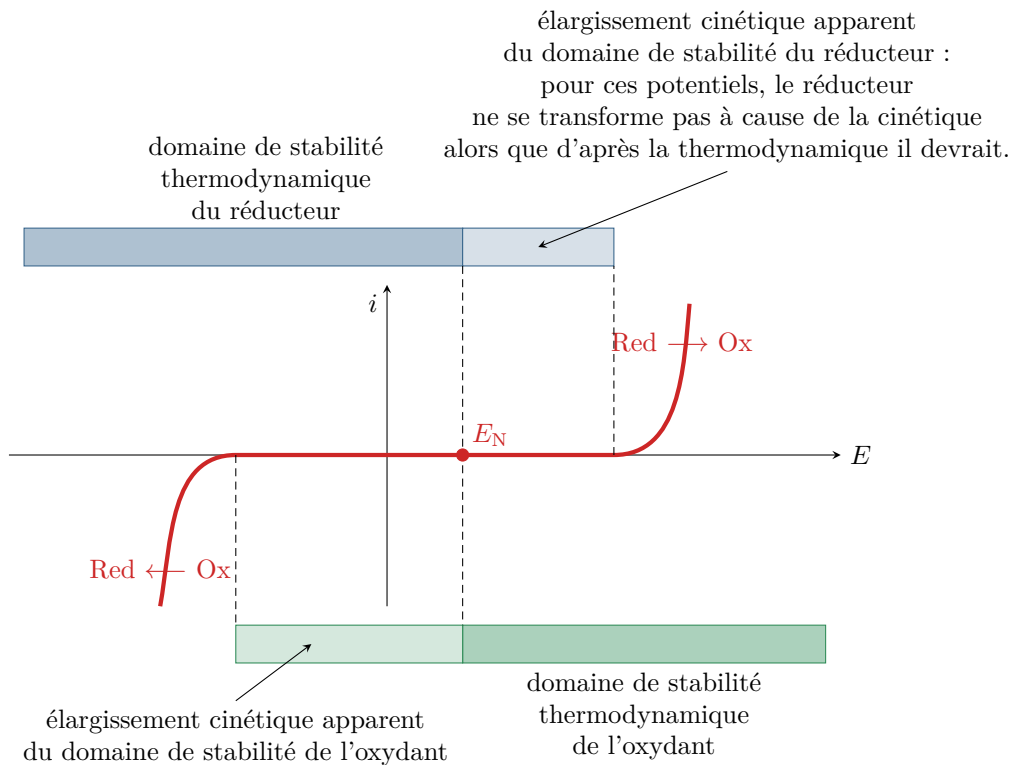


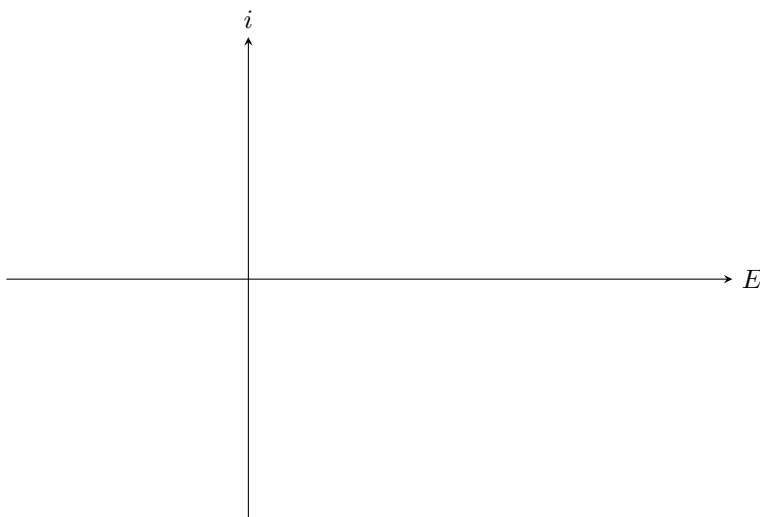
Figure 3 – Courbe intensité-potential d'un couple redox (très) lent.

II.E - Mise en pratique

Application 2 : Courbe intensité-potential du cuivre

Le couple Cu^{2+}/Cu est un couple rapide. Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potential 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.

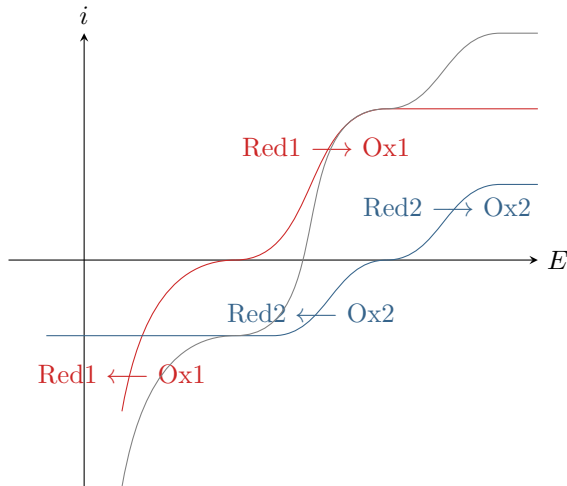
Pas de palier de diffusion en oxydation mais en réduction seulement. Le courant de diffusion est doublé si on double la concentration.

III - Courbes intensité-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.



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 : cas 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 redépote à la cathode : on parle de procédé à anode soluble. Le courant I d'électrolyse dans l'anode est imposé.

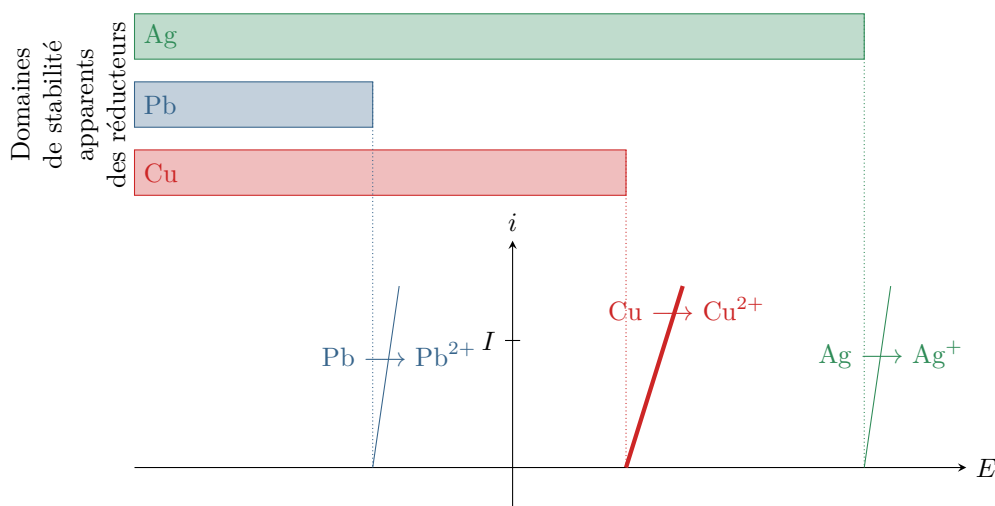


Figure 4 – Courbes intensité-potentiel utiles pour interpréter le raffinage électrolytique du cuivre.

Interprétation de la figure 4 :

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 H_2O/H_2



Espace 22

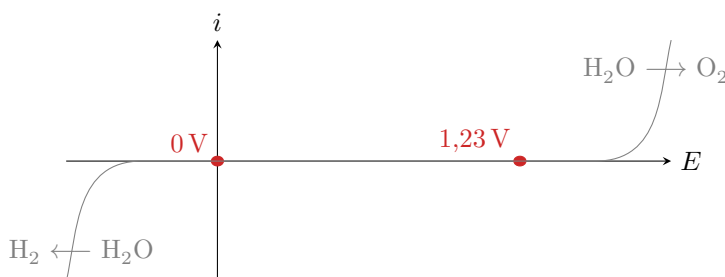
Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple H_2O/H_2 est exactement équivalent au couple H^+/H_2 . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

L'eau comme réducteur : couple O_2/H_2O



Espace 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**.

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

Un exemple pour comprendre : voir figure 5.

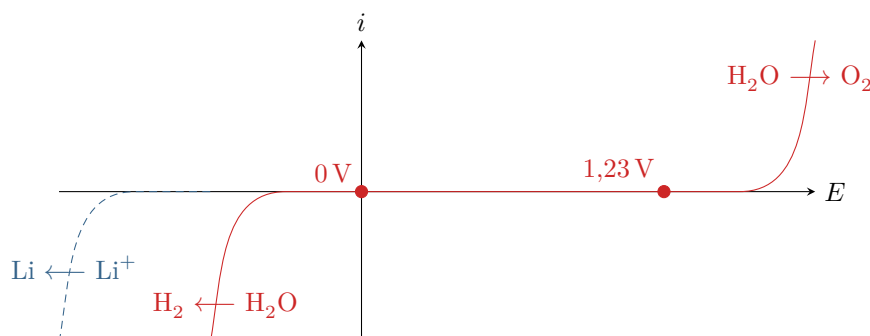


Figure 5 – Courbe intensité potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Interprétation de la figure 5 :

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 réduit 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 - 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 sur les équilibres chimiques),



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

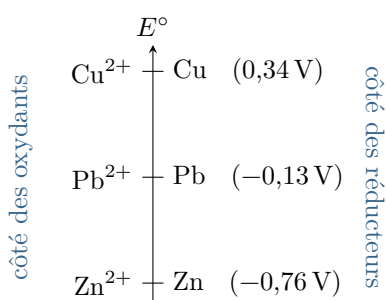
$$K^\circ = 10^{\frac{n[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,059}}$$

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 25

Espace 26

IV.B - Prise en compte de la cinétique

Une transformation d'oxydoréduction implique simultanément une oxydation *et* une réduction. Interpréter la transformation en termes cinétiques demande donc de comparer deux courbes i - E , une courbe anodique et une courbe cathodique.

Exemple : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ consiste l'oxydation de Zn et la réduction de Cu^{2+} .

• 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.

↪ conséquence :

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

Espace 27

Cette contrainte s'ajoute à celle de l'unicité du potentiel.

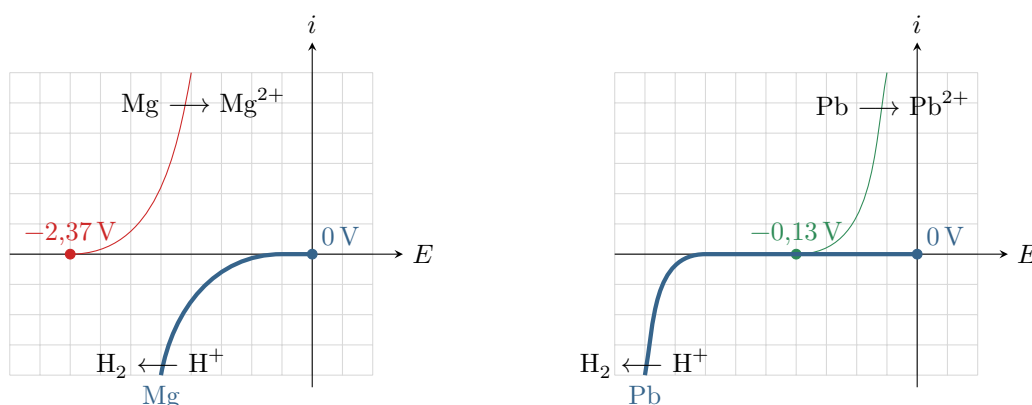
On appelle **potentiel mixte** E_m la valeur du potentiel redox du système pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

• 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.



4 Règle du gamma.

- 5 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 ».
- 6 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.