

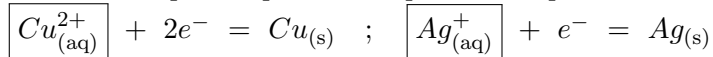
Courbes intensité-potentiel

1 Rappels de première année : oxydo-réduction

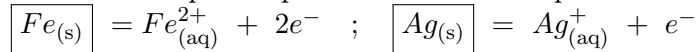
Les rappels concernent la thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.

1.1 Couples rédox

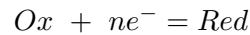
★ Un **oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons.



★ Un **réducteur** est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons.



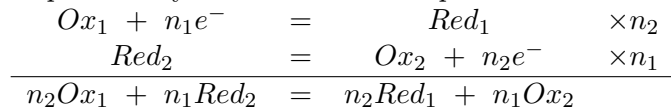
★ Un oxydant, noté *Ox*, et son réducteur conjugué, noté *Red*, forment un couple oxydant/réducteur, noté *Ox/Red*, auquel est associée la demi-équation :



L'oxydant capte des électrons, il est réduit ; le réducteur cède des électrons, il est oxydé.

1.2 La réaction d'oxydo-réduction

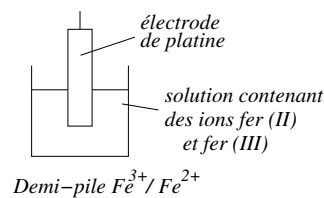
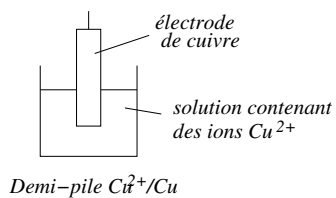
La réaction d'oxydo-réduction correspond à un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple.



1.3 Cellules électrochimiques (galvaniques)

Électrodes et demi-piles

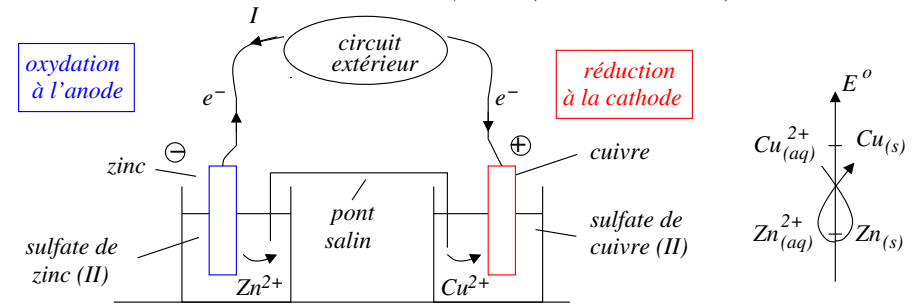
Un couple rédox permet de constituer une demi-pile. L'électrode qui assure la circulation des électrons avec le circuit extérieur peut être l'une des espèces du couple rédox.



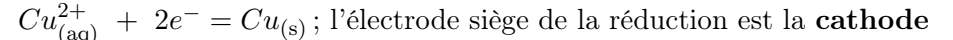
Pile électrochimique

Une pile électrochimique est constituée de la réunion de deux demi-piles mises en contact électrique grâce à un pont salin ou une paroi poreuse.

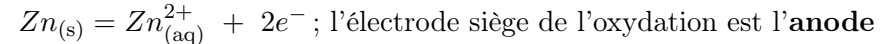
Considérons l'exemple d'une pile cuivre/zinc (pile DANIELL) :



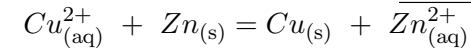
★ Au niveau de l'électrode de cuivre, les ions cuivre sont réduits :



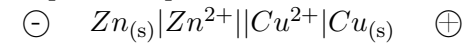
★ Au niveau de l'électrode de zinc, le zinc solide est oxydé :



Au bilan, on observe une réaction d'oxydoréduction spontanée :



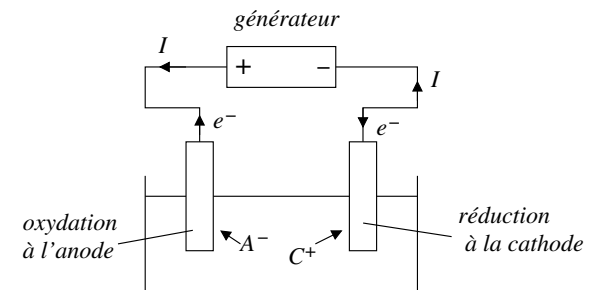
Représentation schématique de la pile :



On appelle force électromotrice (f.e.m.) la tension *U* aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas (voltmètre à ses bornes).

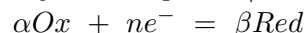
Principe d'un électrolyseur

Dans le cas d'un électrolyseur, la cellule électrochimique fonctionne en récepteur. Un générateur extérieur impose la circulation du courant et on observe une réaction d'oxydo-réduction forcée :



1.4 Formule de Nernst

Soit une électrode mettant en jeu le couple Ox/Red tel que :



Son potentiel d'électrode E est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

★ $E^\circ(T)$: potentiel standard du couple.

★ R constante des gaz parfaits ; T température en kelvin ; n nombre d'électrons échangés ; \mathcal{F} constante de Faraday (valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons)

Remarques :

★ pour $T = 298 \text{ K}$; $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$

★ Électrode standard à hydrogène : en pratique on ne mesure que des différences de potentiel, on choisit comme référence $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$.

1.5 Domaines de prédominance

Principe

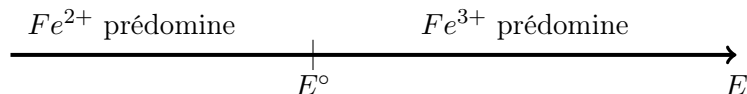
Premier exemple : soit le couple $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ dont le potentiel standard vaut $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

D'après la loi de Nernst : $E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$

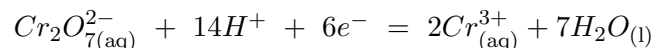
On choisit une concentration de travail c_{tra} telle que $c_{tra} = [Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]$

La convention de frontière consiste à supposer l'équipartition de l'élément fer entre les deux espèces sur la frontière :

$$[Fe^{2+}]_f = [Fe^{3+}]_f = \frac{c_{tra}}{2} \quad \text{donc} \quad E_f = E^\circ$$



Second exemple : soit le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr_{(aq)}^{3+}$ dont le potentiel standard vaut $E^\circ = 1,33 \text{ V}$.



D'après la loi de Nernst : $E = E^\circ + 0,01 \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$

Plaçons-nous pour l'instant à $pH = 0$ ($[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

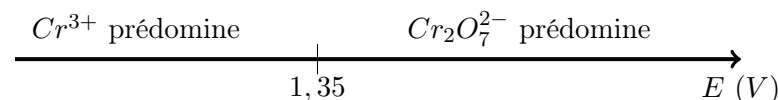
Avec une concentration de travail en élément chrome $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on a :

★ Conservation de l'élément chrome : $2[Cr_2O_7^{2-}] + [Cr^{3+}] = c_{tra}$

★ Équipartition de l'élément chrome à la frontière : $[Cr_2O_7^{2-}]_f = [Cr^{3+}]_f/2$

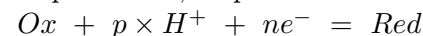
On en déduit : $[Cr^{3+}]_f = c_{tra}/2$ et $[Cr_2O_7^{2-}]_f = c_{tra}/4$ donc :

$$E_f = E^\circ + 0,01 \log \frac{c_{tra}/4}{(c_{tra}/2)^2} = E^\circ - 0,01 \log(c_{tra}) = 1,33 + 0,02 = 1,35 \text{ V}$$



Influence du pH

Pour de très nombreux couples rédox, l'équation s'écrit formellement :

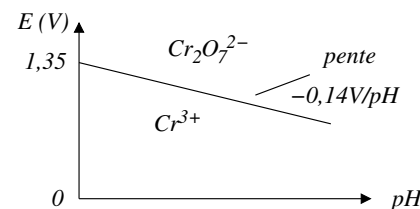


La formule de Nernst devient :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox}[H^+]^p}{a_{Red}} = E^\circ + \underbrace{\frac{0,06}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{red}}}_{E_f^\circ} - \frac{0,06 \times p}{n} pH$$

On constate que le potentiel du couple (et donc la force de l'oxydant) baisse avec l'augmentation du pH avec une pente $-0,06 \times p/n$.

Ainsi dans l'exemple précédent du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, on peut représenter les domaines de prédominance en tenant compte du pH avec une pente de $-0,06 \times 14/6 = -0,14 \text{ V/pH}$.

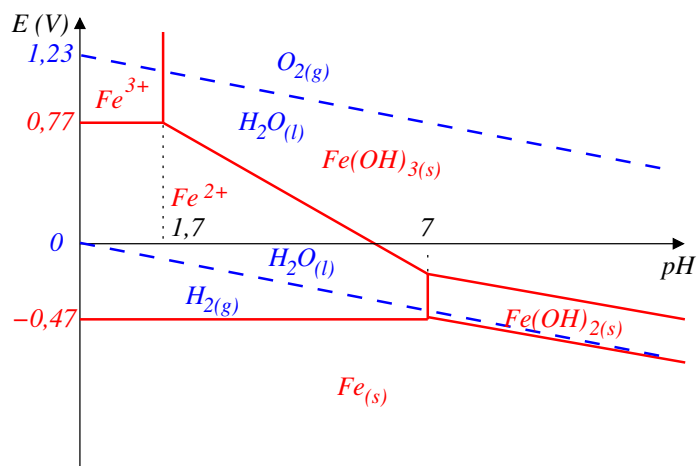


1.6 Diagramme potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH permet de préciser, dans le plan (pH, E), les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques d'un élément chimique.

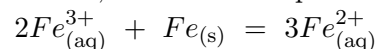
Les diagrammes $E - pH$ sont particulièrement utiles pour prévoir, d'un point de vue thermodynamique, le comportement des métaux vis à vis de la corrosion par le dioxygène dissous dans l'eau ou vis à vis des ions H^+ en solution.

Le graphique ci-dessous présente le diagramme potentiel-pH du fer sur lequel on a superposé le diagramme potentiel-pH de l'eau.



★ Chacune des espèces considérées possède un domaine d'existence (ou de prédominance), aucune d'elles ne tend à se dismuter.

★ Les degrés (0) et (III) n'ont pas de frontière commune ; ainsi pour $pH < 1,7$, si on met en contact $Fe(s)$ et Fe^{3+} , on observe l'équation de médiamutation :



★ Quel que soit le pH , les domaines d'existence du fer solide et de stabilité de l'eau sont disjoints. Une solution aqueuse oxyde le fer solide à son degré d'oxydation (II) avec dégagement de dihydrogène.

★ Les solutions aqueuses de fer (II) et de fer (III) sont stables dans l'eau (domaines communs avec l'eau).

★ Les solutions aqueuses de fer (II) sont oxydées en fer (III) en présence de dioxygène dissous dans l'eau.

2 Présentation des courbes intensité-potentiel

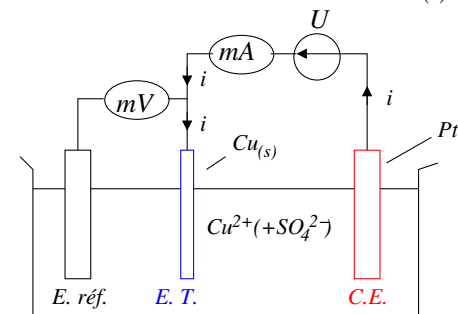
Les diagrammes E-pH permettent d'analyser les réactions d'oxydoréduction possibles d'un point de vue thermodynamique. De même la relation de Nernst ne s'applique qu'aux systèmes en équilibre électrochimique (à courant nul).

Les courbes intensité-potentiel rendent compte du critère cinétique qui intervient fréquemment dans les réactions d'oxydoréduction se déroulant à une interface.

Une courbe intensité-potentiel présente le courant i circulant dans l'électrode associée au couple en fonction du potentiel E que l'on impose à l'électrode.

2.1 Montage à trois électrodes

Le montage réalisé a pour but de mesurer le potentiel d'une électrode tout en permettant l'écoulement des électrons associé à la réaction d'oxydoréduction. Pour fixer les idées, on considérera le couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$.



★ Le générateur de tension U réglable impose le passage d'un courant d'intensité i que l'on mesure à l'aide de l'ampèremètre.

★ L'électrode étudiée, appelée *électrode de travail* (E.T.), peut jouer, selon la tension appliquée le rôle de cathode ou d'anode.

★ La deuxième électrode, inerte, appelée *contre électrode* (C.E.), est présente pour assurer la circulation du courant électrique. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent.

★ La troisième électrode, appelée *électrode de référence* (E. réf.), sert de référence de potentiel. Pour jouer ce rôle, elle ne doit être parcourue par aucun courant, ceci est assuré par la présence du voltmètre qui mesure $E - E_{ref}$, avec E le potentiel de l'électrode de travail.

2.2 Conventions

Situation d'équilibre

Dans la situation où l'intensité est nulle, $i = 0$, il y a équilibre. Le potentiel d'électrode E_{eq} est donné par la loi de Nernst. Ici :

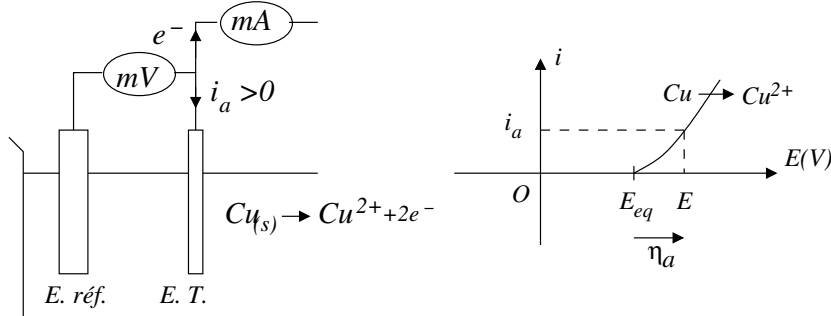


Dans le cas où $i \neq 0$, le potentiel d'électrode n'est plus égal au potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst.

Courant anodique

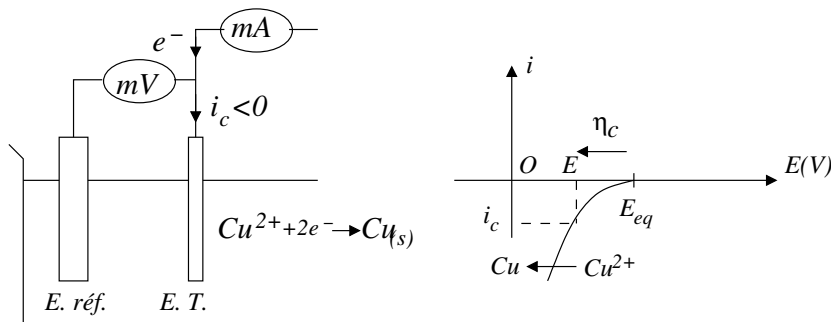
Le générateur impose $E > E_{eq}$. Le système est hors équilibre, on observe l'oxydation du cuivre solide et un courant $i_a > 0$, appelé **courant anodique**.

$\eta_a = E - E_{eq} > 0$, appelée **surtension anodique**, est la surtension nécessaire pour observer le courant anodique d'intensité i_a .



Oxydation du cuivre solide

Courant cathodique



Réduction des ions cuivre (II)

Le générateur impose $E < E_{eq}$. Le système est hors équilibre, on observe la réduction des ions cuivre (II) et un courant $i_c < 0$, appelé **courant cathodique**.

$\eta_c = E - E_{eq} < 0$, appelée **surtension cathodique**, est la surtension nécessaire pour observer le courant cathodique d'intensité i_c .

3 Interprétation cinétique des courbes

3.1 Lien entre vitesse de réaction et intensité

Considérons la réaction d'oxydation d'équation : $Cu_{(s)} = Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^-$.

Pour un avancement $d\xi$, il y a libération de $2d\xi$ moles d'électrons, c'est à dire une charge $\delta q = -\mathcal{N}_A e \times 2d\xi = -2\mathcal{F}d\xi$, qui quittent l'électrode, et donc un courant :

$$i = \frac{-\delta q}{dt} = 2\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = 2\mathcal{F}v \quad (\text{courant anodique})$$

L'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse v de la réaction

L'intensité du courant est donc une mesure de la vitesse de réaction.

3.2 Mécanismes des réactions électrochimiques

La réaction qui se déroule à la surface de l'électrode a deux caractéristiques essentielles :

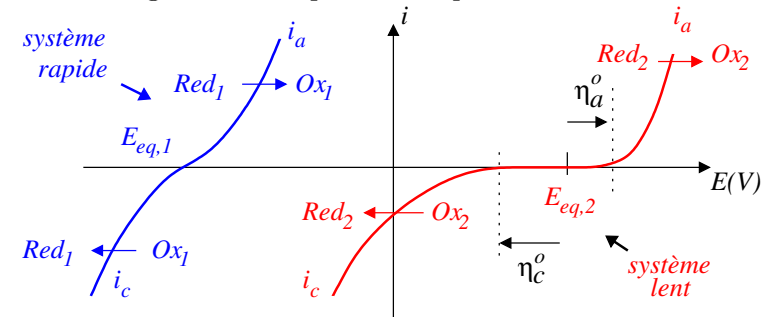
- ★ un transfert d'électron(s) à l'interface,
- ★ un transfert de matière entre la solution homogène et la surface de l'électrode.

Transfert d'électrons

Certaines réactions sont de simples échanges d'électrons (ex : Fe^{2+}/Fe), d'autres nécessitent des modifications importantes de structures, la réaction d'oxydo-réduction à la surface de l'électrode est alors beaucoup plus lente. La nature de l'électrode peut aussi jouer un rôle important.

→ **Systemes rapides** (schéma de gauche)

Dès que $E \neq E_{eq}$, l'électrode est parcourue par un courant significatif. Ceci traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur l'électrode.



→ **Systemes lents** (schéma de droite)

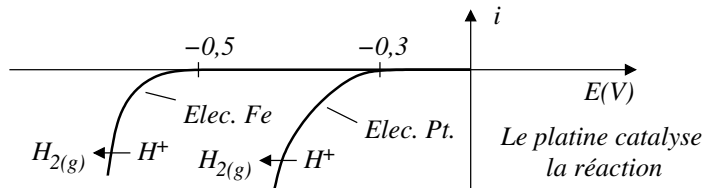
Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents (c'est *a priori* le cas pour des réactions impliquant une forte modification de structure). On observe un palier d'intensité nulle. Il faut que E soit très sensiblement différent de E_{eq} pour que l'intensité devienne significative.

η_a° et η_c° représentent les **surtensions à vide** (anodique et cathodique) à imposer pour observer un courant significatif.

→ Nature de l'électrode

La rapidité du système ne dépend pas seulement du couple mais aussi de la **nature de l'électrode**.

Ainsi, pour observer la dégagement de dihydrogène ($2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$), la surtension cathodique à appliquer dépend de la nature de l'électrode.



Transfert de matière

L'approche de l'électrode par les réactifs peut s'effectuer par :

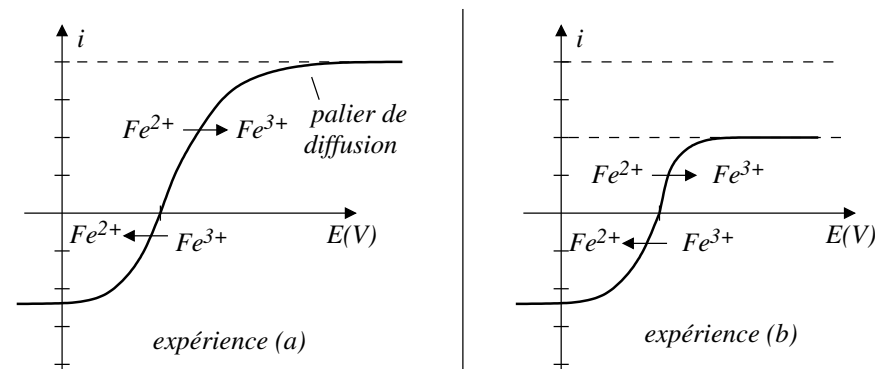
- ★ convection : due à un mouvement macroscopique du solvant (phénomène absent au voisinage immédiat de l'électrode),
- ★ migration : dans la solution, les porteurs de charge sont les ions qui sont en mouvement du fait d'un champ électrique. Ce phénomène est en général assuré par un électrolyte et non par les réactifs.
- ★ diffusion : due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution.

→ Palier de diffusion

- ★ Si la surtension appliquée à l'électrode devient importante, le processus de transfert de charges devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante.
- ★ Le processus de transfert de matière (renouvellement des réactifs au niveau de l'électrode) va alors limiter la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant traversant l'électrode.
- ★ La courbe intensité-potentiel présente un palier appelé **palier de diffusion**.

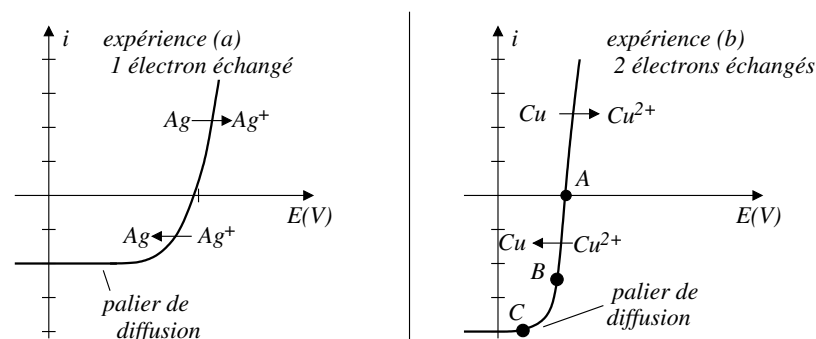
Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du réactif et au nombre d'électrons échangés.

→ Influence de la concentration



On s'intéresse au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en présence d'une électrode de platine. Dans l'expérience (b), la concentration en ions fer (II) est divisée par 2, le courant anodique limite est réduit de moitié.

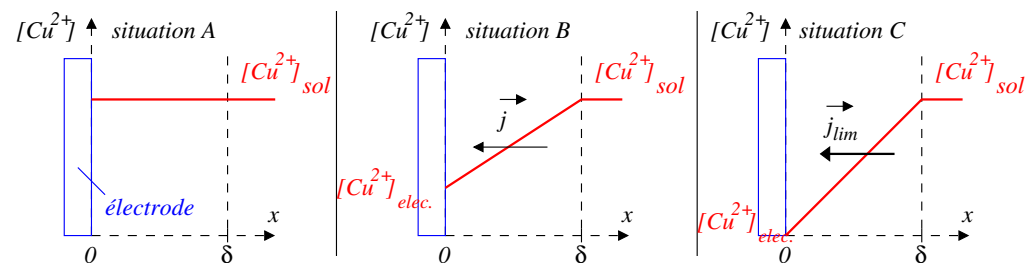
→ Influence du nombre d'électrons échangés



Pour les expériences, $[Ag^+] = [Cu^{2+}]$; l'expérience (a) est associée au couple Ag^+/Ag sur électrode d'argent et l'expérience (b) au couple Cu^{2+}/Cu sur électrode de cuivre.

- ★ L'intensité du courant cathodique est deux fois plus importante pour le couple du cuivre dont la demi-équation est associée à l'échange de deux électrons.
- ★ Il n'y a pas de palier de diffusion pour les réactions d'oxydation car le réactif est l'électrode elle-même, son oxydation ne nécessite pas de transfert de matière.

→ Interprétation à l'aide de la loi de Fick



Raisonnons sur l'exemple de la réduction de l'ion cuivre. Au voisinage de l'électrode, il existe une couche de liquide immobile d'épaisseur δ au sein de laquelle se déroule le processus de diffusion.

En notant D le coefficient de diffusion et n_{Cu} la densité particulaire d'ions cuivre, le vecteur courant de particules s'exprime selon :

$$\vec{j}_P = -D \overrightarrow{\text{grad}} n_{Cu} = -D N_a \overrightarrow{\text{grad}} [Cu^{2+}] = -D N_a \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x$$

Chaque ion cuivre (II) transporte une charge $2e$, ce qui donne pour le vecteur courant électrique \vec{j} :

$$\vec{j} = -2DeN_a \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x = -2D\mathcal{F} \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x$$

Avec $\mathcal{F} = eN_a$ la constante de Faraday.

En multipliant par \mathcal{A} , l'aire active de la plaque, on en déduit l'intensité à la cathode :

$$i_c = -2DA\mathcal{F} \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta}$$

Situation A : en l'absence de réaction, le système est à l'équilibre, la concentration est la même en tout point.

Situation B : le courant circule, les ions cuivre II sont réduits au niveau de l'électrode. Ceci entraîne la diminution de la concentration en ce point, l'apparition d'un gradient de concentration et donc d'un flux de particules.

Situation C : le potentiel appliqué est tellement inférieur au potentiel d'équilibre que tout ion cuivre (II) arrivant au niveau de l'électrode est immédiatement réduit. La concentration en ion cuivre (II) est nulle au niveau de l'électrode, le gradient est maximal, le courant est maximal en valeur absolue et limité par la diffusion des particules : c'est le palier de diffusion.

Dans le cas du palier de diffusion, le courant limite vaut :

$$i_{c,lim} = -2DA\mathcal{F} \frac{[Cu^{2+}]_{sol}}{\delta}$$

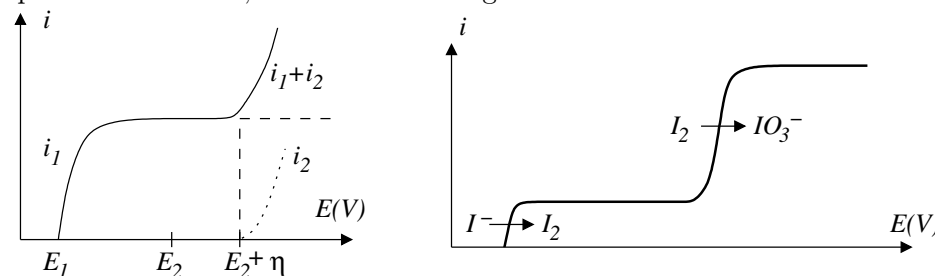
Le courant limite est bien proportionnel à la concentration et à la charge de l'espèce.

3.3 Présence de plusieurs corps électrolysables

Si la solution contient plusieurs espèces électrolysables, et que le potentiel imposé à l'électrode est suffisant, le courant qui traverse l'électrode est la somme des courants correspondant à chacune des réactions.

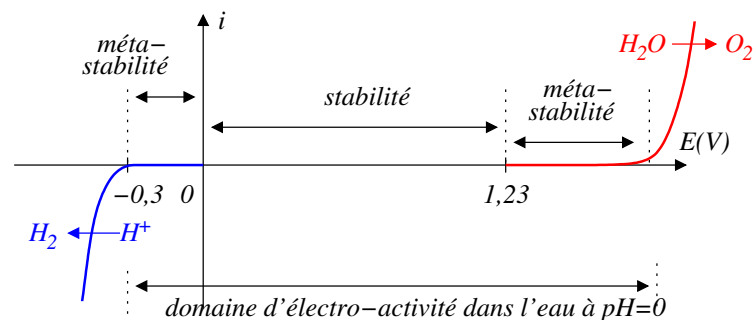
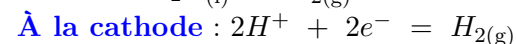
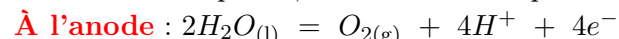
Vagues successives

Si l'écart entre les courbes est suffisant pour que la première courbe ait atteint son palier de diffusion, on observe des vagues successives.



Mur du solvant

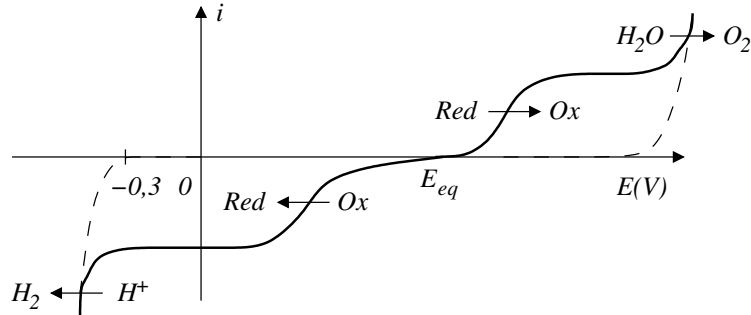
L'eau intervient comme oxydant du couple $H^+/H_{2(g)}$ et réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O$. Pour une solution aqueuse, on est donc susceptible d'observer :



★ Les systèmes considérés sont des systèmes lents quelle que soit l'électrode utilisée, en particulier pour la surtension anodique à vide de l'ordre de 0,6 V.

★ Les systèmes ne présentent pas de palier de diffusion car, pour le solvant, le transfert de matière n'intervient pas.

★ Dans le domaine de (méta)stabilité de l'eau, les autres réactions rédox se déroulent sans intervention du solvant H_2O .



3.4 Application : tracé d'une courbe intensité-potential

On se propose de tracer la courbe intensité-potential cathodique pour une électrode de cuivre plongeant dans une solution désaérée de sulfate de cuivre (II) de concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à $pH = 2$ par une solution d'acide chlorhydrique.

Données à 298 K : $E_1^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$; $E_2^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$

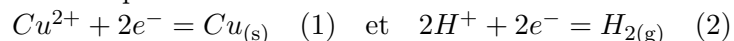
→ surtension cathodique à vide de dégagement de H_2 sur cuivre : $\eta_c^\circ = -0,50 \text{ V}$.

→ Les ions sulfate et les ions chlorure ne jouent aucun rôle en réduction.

→ On choisit pour simplifier $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$.

Réponse :

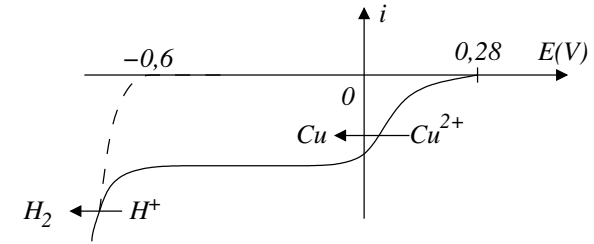
Les deux réductions possibles sont :



Les potentiels d'équilibre déduits de la formule de Nernst sont :

$$E_1 = 0,34 + 0,03 \log 10^{-2} = 0,28 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2 = 0 + 0,03 \log 10^{-4} = -0,12 \text{ V}$$

On peut alors tracer la courbe intensité-potential cathodique en tenant compte de la surtension cathodique pour le dégagement du dihydrogène.



Capacités exigibles :

→ Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.

→ Allure des courbes courant-potential (intensité ou densité de courant) :

Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.

Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potential.

Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.

Identifier des paliers de diffusion sur des relevés expérimentaux. Avec la loi de Fick, relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode.

Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, de concentrations et de surtensions de « seuil ».

Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potential.