

Chapitre TRF 15

Cinétique électrochimique

Sommaire

I. Cinétique électrochimique

- I.1. Intensité et vitesse de réaction
- I.2. Etapes d'une réaction électrochimique
- I.3. Transport de matière
- I.4. Transfert de charge

II. Courbe intensité-potentiel associée à une électrode

- II.1. Aspects expérimentaux
- II.2. Limitation par le transfert de charge
- II.3. Limitation par le transport de matière
- II.4. Allure d'une courbe intensité-potentiel complète pour un couple
- II.5. Allure d'une courbe intensité-potentiel complète pour plusieurs couples

III. Courbes intensité-potentiel associées à deux électrodes

- III.1. Cadre d'application
 - III.2. Pile électrochimique
 - III.3. Electrolyseurs et accumulateurs
-

L'étude thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction par l'intermédiaire d'un conducteur électronique est très proche de celle directe en solution. En revanche, l'ajout d'interfaces solide/liquide entraîne des changements de comportement du point de vue cinétique.

I. Cinétique électrochimique

I.1. Intensité et vitesse de réaction

Nous allons nous intéresser à l'équilibre $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ (les cas de stœchiométries plus complexes s'étudient de manière analogue). En solution aqueuse cela correspond à une demi-équation qui n'a pas de réalité physique : les électrons ne sont pas formés comme une espèce à part entière, ils sont en fait directement transférés à une autre espèce, l'oxydant d'un autre couple, qui est alors réduit. La cinétique associée relève alors de la cinétique homogène, et ne sera pas étudiée ici.

En revanche, si l'équilibre se déroule à la surface d'une électrode métallique, il a un sens en tant que tel : l'électron formé appartient à la phase solide. Il forme un électron "libre", c'est-à-dire qu'il est peu retenu par le réseau d'atomes métalliques (il l'est tout de même en partie, ce qui explique la résistance du matériau). La transformation est dans ce cas appelée **réaction électrochimique**.

Considérons donc la réaction électrochimique d'équation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$. La **vitesse de réaction** est par définition la dérivée temporelle de l'avancement, comme en solution. Dans le contexte de l'électrochimie, nous travaillerons plutôt avec des **vitesse surfaciques**, simplement appelées "vitesses", par la suite.

Application 1 Quelle est l'expression usuelle de la vitesse utilisée en cinétique homogène (en solution) ?

Nous obtenons l'expression suivante pour la vitesse surfacique, en notant A la surface immergée de l'électrode :

$$v = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{A} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{1}{nA} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Les électrons étant des particules chargées, une variation de leur quantité de matière implique une variation de charge. Le facteur de proportionnalité est le **Faraday** F , qui correspond à la **valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons** :

$$1F = |q_e| \times \mathcal{N}_A = 1,602 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} = 9,647 \times 10^4 \text{ C} \approx 9,65 \times 10^4 \text{ C}$$

La variation de la quantité de matière d'électrons de dn_{e^-} correspond donc à une variation de charge $dq = Fdn_{e^-}$. Nous en déduisons l'expression suivante pour la vitesse de la réaction électrochimique :

$$v = \frac{1}{nFA} \frac{dq}{dt}$$

La dérivée temporelle d'une charge est par définition une **intensité électrique**. La dérivée $\frac{dq}{dt}$ est ainsi notée i . Le rapport d'une intensité par la surface qu'elle traverse est appelé **densité de courant**, notée j . La relation précédente peut donc également s'écrire :

$$v = \frac{1}{nFA} \frac{dq}{dt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}$$

En considérant la réaction électrochimique seulement dans le sens de l'oxydation, nous définissons la **vitesse anodique** v_a , le **courant anodique** i_a et la densité de courant correspondante :

$$v_a = \frac{1}{nA} \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{oxydation}} = \frac{i_a}{nFA} = \frac{j_a}{nF}$$

L'intensité anodique i_a est le courant provoqué par la variation de la quantité d'électrons due à la réaction d'oxydation, ce qu'indique la notation $\left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{oxydation}}$.

De manière analogue, la **vitesse cathodique**, le **courant cathodique** et la densité de courant cathodique se définissent par :

$$v_c = -\frac{1}{nA} \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{réduction}} = -\frac{i_c}{nFA} = -\frac{j_c}{nF}$$

Le signe "moins" traduit le fait que les électrons sont consommés par la réduction, donc $\left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{réduction}}$ est négatif alors que la vitesse cathodique est définie positive.

Par convention, **l'intensité anodique est positive et l'intensité cathodique négative**.

La variation totale de la quantité de matière d'électrons est la somme de la variation due à l'oxydation et de la variation due à la réduction, en supposant qu'il n'y a pas d'autres phénomènes, soit :

$$\frac{dn_{e^-}}{dt} = \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{oxydation}} + \left(\frac{dn_{e^-}}{dt} \right)_{\text{réduction}} = nAv_a - nAv_c = \frac{i_a}{F} - \frac{-i_c}{F}$$

or

$$\frac{dn_{e^-}}{dt} = nAv = \frac{i}{F}$$

La vitesse globale est la différence de la vitesse d'oxydation et de la vitesse de réduction, $v = v_a - v_c$, l'intensité totale est la somme algébrique de l'intensité due à l'oxydation et de l'intensité due à la réduction, $i = i_a + i_c$ avec $i_c < 0$. Si l'oxydation se produit plus vite que la réduction, les électrons sont globalement produits, la vitesse globale de réaction est positive, tout comme l'intensité i . Si la réduction est rapide, la vitesse globale de la réaction électrochimique est négative, l'intensité est négative.

Remarque

Si plusieurs réactions peuvent se dérouler à l'électrode, les courants dus à chacune d'entre elles se somment, comme nous le reverrons par la suite.



A retenir

Pour une électrode donnée, siège d'une réaction électrochimique : l'intensité anodique i_a est liée aux réactions d'oxydation qui se déroule, l'intensité cathodique i_c , négative, aux réactions de réduction. Si globalement l'électrode est siège d'une oxydation, $i_a > |i_c|$ et l'intensité totale i est positive. L'intensité totale i reflète la vitesse v de la réaction électrochimique.

**Attention !**

Il s'agit bien de l'étude d'une seule électrode ici. Le vocabulaire peut être trompeur : il est possible de définir une intensité anodique pour une cathode. i_a est l'intensité du courant associé à la réaction dans le sens anodique, simplement appelée "intensité anodique", mais l'électrode étudiée peut être la cathode. Il suffit que l'intensité cathodique i_c soit supérieure en valeur absolue pour que l'électrode étudiée soit globalement une cathode.

Application 2 Une électrode au sein d'une pile joue le rôle d'anode. Que dire de la vitesse de la réaction d'oxydation sur cette électrode par rapport à la vitesse de la réaction de réduction associée au même couple, sur cette électrode ?

I.2. Etapes d'une réaction électrochimique

La cinétique en milieu homogène est décrite par deux facteurs :

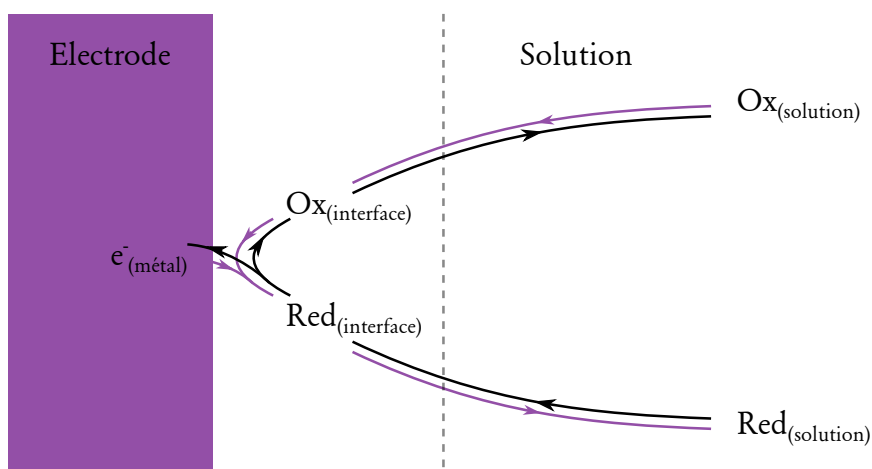
- la probabilité de rencontre entre les deux réactifs,
- la probabilité que la réaction se produise lorsque les deux réactifs sont en contact.

Application 3 Quelle interprétation peut-on effectuer, lorsque la réaction admet un ordre ?

En cinétique électrochimique, l'idée est proche :

- le réactif (s'il est en solution) doit atteindre la surface de l'électrode,
- le transfert d'électron doit se produire,
- le produit (s'il est en solution) doit s'éloigner de la surface de l'électrode.

La contrainte est donc plus forte, puisque la réaction n'est pas possible en tout point du milieu, mais seulement à l'**interface électrode / solution**. La réaction électrochimique met en jeu un **transport de matière** entre la solution et l'électrode et un **transfert de charge** à l'interface.



Sur la figure précédente, les flèches sombres correspondent à l'oxydation, les flèches claires à la réduction. La solution ne présente pas tout à fait les mêmes propriétés à proximité de l'électrode, comme cela sera détaillé dans un paragraphe suivant, ce qui explique la présence d'une limite verticale en tirets gris.

♥ A retenir

Une réaction électrochimique se décompose en deux phénomènes principaux :

- Transport de matière (entre la solution et l'électrode),
- Transfert de charge (à l'interface entre l'électrode et la solution).

I.3. Transport de matière

Pour le déplacement d'une espèce en solution :

- les particules se déplacent des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées, c'est la **diffusion de particules**. Pour être plus précis, il ne s'agit en fait pas d'une différence de concentration mais d'une différence de potentiel chimique.
- la **convection**, c'est-à-dire le mouvement d'ensemble du fluide (sous l'effet de différences de température, de densité, ...), provoque le déplacement des solutés.
- la **migration** est le déplacement sous l'effet d'un champ électrique

L'oxydant ou le réducteur en solution peuvent donc se déplacer sous l'effet de ses trois phénomènes.

- La convection est assurée par l'agitation forcée (à l'aide d'un agitateur magnétique en travaux pratiques). Cependant, elle n'opère pas à très courte distance de l'électrode. En effet, les propriétés de viscosité de l'eau et le fait que l'électrode soit immobile entraînent que la vitesse de l'eau au contact de l'électrode est nulle. Pour y remédier certaines expériences d'électrochimie sont effectuées avec une électrode en mouvement (en rotation sur elle-même, appelée électrode tournante).
- La migration ne concerne que les oxydants et les réducteurs chargés. La solution contient d'autres espèces chargées, également sensibles à la migration, et souvent plus concentrées (acide sulfurique par exemple). L'ensemble est de ce fait appelé **électrolyte support**, pour indiquer que la solution est conductrice. La contribution de l'espèce chargée étudiée au courant de migration est souvent faible, et la migration ne permet pas un approvisionnement suffisant à proximité de l'électrode.
- La diffusion est le mode de transport privilégié au voisinage immédiat de l'électrode. La zone dans laquelle la diffusion ne peut être négligée devant les autres modes de transport est appelée **couche de diffusion**. Chaque espèce est caractérisée par un **coefficient de diffusion** (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), souvent noté D , qui dépend également du milieu de diffusion et de la température.

C'est sur la couche de diffusion que nous focaliserons notre étude, la convection permettant un apport suffisant de matière à l'extérieur de cette zone. En effet nous nous limiterons pour la suite à des études pour lesquelles le milieu est agité, ce qui donne les techniques dites **stationnaires**.

♥ A retenir

Le transport de matière est assuré par trois modes :

- la convection (mouvement d'ensemble),
- la migration (effet d'un champ électrique sur les particules chargées),

- la diffusion (effet d'une hétérogénéité de potentiel chimique).

Pour les réactions électrochimiques considérées par la suite, la diffusion au voisinage de l'électrode sera considérée comme le facteur limitant du transport de matière pour les espèces électroactives.

I.4. Transfert de charge

Une fois que les différents réactifs se sont rencontrés à l'électrode, ils réagissent ou non, et plus ou moins facilement. Il existe donc pour le **transfert de charge** une vitesse comme pour les réactions en solution. Pour ces dernières, nous savons que la constante de vitesse k , qui traduit d'une certaine manière la probabilité de réaction des réactifs lorsqu'ils sont en contact, dépend de la température. Pour la réaction électrochimique, c'est encore mieux : la constante dépend aussi de la valeur du **potentiel** appliqué. L'opérateur dispose donc d'un moyen de contrôle expérimental.



A retenir

Le transfert de charge à l'interface électrode / solution présente sa propre cinétique, qui dépend du potentiel appliqué à l'électrode.

II. Courbe intensité-potentiel associée à une électrode

Nous avons vu précédemment qu'il pouvait y avoir deux limitations à la cinétique d'une réaction électrochimique : le transport de matière entre la solution et l'électrode, et le transfert de charge à la surface de l'électrode. Nous allons maintenant voir comment cette cinétique peut être sondée expérimentalement, en utilisant le fait que le courant qui traverse une électrode renseigne sur la cinétique électrochimique.

II.1. Aspects expérimentaux

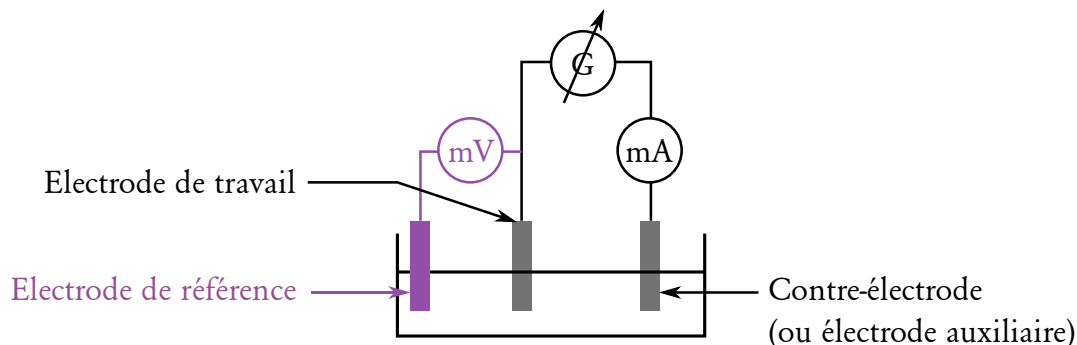
L'étude expérimentale de la cinétique électrochimique nécessite un montage bien particulier, différent du montage à deux électrodes classique en potentiométrie.

Application 4 Expliquer pourquoi le montage habituel n'est pas adapté.

En effet, si une tension est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence dans un circuit fermé, du courant va traverser l'électrode de référence. Sa composition, donc son potentiel, va alors varier, ce qui empêche l'exploitation des résultats. La parade consiste à utiliser non pas deux, mais trois électrodes :

- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu,
- Une électrode de travail dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence,
- Une **contre-électrode** ou **électrode auxiliaire** qui permet de fermer le circuit pour le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.

Le générateur sert à imposer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Le potentiel de l'électrode de travail est déterminé par la mesure de la différence de potentiel avec l'électrode de référence, sans que du courant circule dans cette branche. Le courant qui traverse l'électrode de travail est mesuré dans la maille formée avec le générateur et l'électrode auxiliaire (il est également possible de contrôler ce courant et de laisser varier la différence de potentiel). Le **montage à trois électrodes** est représenté figure suivante.



Une variante existe avec un matériel adapté appelé **potentiostat**, qui ajuste automatiquement la différence de potentiel à appliquer pour que la valeur du potentiel d'électrode de travail mesuré soit égal à une valeur prédéfinie. Le potentiostat joue donc à la fois le rôle de générateur, et de l'opérateur qui ajuste la différence du potentiel appliquée par le générateur en fonction de l'indication lue sur le millivoltmètre.

Le paramètre contrôlé est donc le potentiel de l'électrode de travail. La grandeur mesurée est l'intensité qui traverse le circuit (sauf la branche avec le millivoltmètre), donc en particulier l'électrode de travail. Nous obtenons donc l'intensité en fonction du potentiel d'électrode, donc la **courbe intensité-potentiel** de l'électrode de travail. Cette intensité découle des réactions électrochimiques qui se déroulent à cette électrode : si l'électrode de travail est une anode, le courant anodique i_a est supérieur à la valeur absolue du courant cathodique $|i_c|$, donc le courant total $i = i_a + i_c$ est positif. De la même manière un courant total négatif correspond à une cathode. Comme l'intensité du courant dépend de la surface de l'électrode, c'est parfois la courbe de la **densité de courant** j en fonction du potentiel d'électrode qui est tracée.

♥ A retenir

Les courbes intensité-potentiel sont tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes :

- Une électrode de référence, dont le potentiel est connu,
- Une électrode de travail dont on mesure la différence de potentiel avec l'électrode de référence,
- Une **contre-électrode** ou **électrode auxiliaire** qui permet de fermer le circuit pour le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.

Un générateur sert à imposer la différence de potentiel (ou l'intensité du courant) entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Un millivoltmètre permet de connaître le potentiel de l'électrode de travail et un ampèremètre l'intensité du courant qui la traverse.

Application 5 Pourquoi n'est-il pas possible d'utiliser un montage à deux électrodes pour tracer une courbe intensité-potentiel ?

II.2. Limitation par le transfert de charge

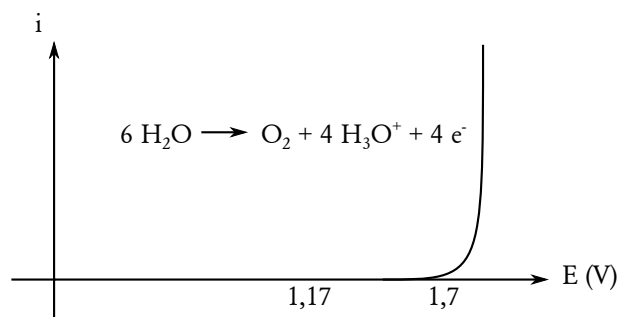
Considérons tout d'abord que c'est le transfert de charge qui limite le courant, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de problème d'apport des réactifs à l'électrode (ou de diffusion des produits loin de l'électrode, ce qui a également un impact), mais que c'est le transfert électronique à l'interface électrode / solution qui soit cinétiquement déterminant.

Dans ce cas le système est parfois qualifié de **lent** ou d'**irréversible**. Ce dernier terme peut porter à confusion, puisqu'il n'y a pas de lien avec l'irréversibilité au sens habituel du terme, thermodynamique. Nous préférons donc pour la suite la dénomination "système lent".

Intéressons-nous au cas d'une électrode de platine, plongée dans l'eau à pH = 1 en présence de dioxygène sous la pression de 1,0 bar. Son potentiel d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4 P_{\text{O}_2}}{(C^\circ)^4 P^\circ} \right) = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{(10^{-1})^4 \times 1,0}{(1,0)^4 \times 1,0} \right) = 1,17 \text{ V}$$

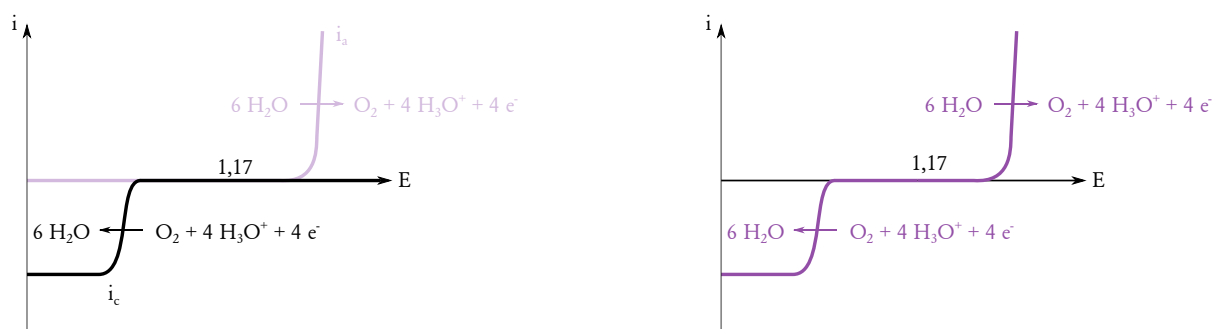
Si nous appliquons un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, nous nous attendons à une évolution, avec ici la formation de l'oxydant O_2 . Cette réaction électrochimique, d'équation $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-_{(\text{Pt})}$, s'accompagne de la circulation d'un courant, du fait de la production d'électrons dans l'électrode de platine. Or expérimentalement si nous plaçons l'électrode de platine à un potentiel de 1,40 V, par exemple, aucun courant notable n'est observé. Il faut parvenir à 1,7 V environ pour qu'un courant soit détecté. L'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre est appelé **surpotentiel** (surtension dans le programme précédent), notée η ("êta").



Remarque

Les grandeurs tabulées sont les surpotentiels "seuil", c'est-à-dire celles qui correspondent à l'apparition d'un courant notable (il faudrait préciser la valeur retenue pour ce courant, ce qui n'est généralement pas le cas). Ce sont celles-ci qui sont simplement désignées "surtension" dans les sujets de concours.

Comme ici il s'agit d'une réaction d'oxydation, nous parlerons de **surpotentiel anodique**. Nous remarquons que sur la figure précédente l'intensité est positive, conformément à la convention pour les courants anodiques. Le même phénomène peut se produire pour des réactions de réduction, le terme étant alors **surpotentiel cathodique**. Les surpotentiels cathodiques sont négatifs, le potentiel appliqué étant inférieur au potentiel d'équilibre. La valeur du surpotentiel "seuil" dépend du pH, du couple et de la nature de l'électrode.



Electrode	C (graphite)	Pt	Zn	Hg
η_a ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)	1,6 V	0,5 V	0,7 V	(Hg oxydé)
η_c (H^+/H_2)	-0,5 V	-0,1 V	-0,8 V	-1,8 V

La courbe intensité-potentiel complète pour un couple s'obtient en sommant les courbes cathodiques et anodiques. Pour un couple lent le courant cathodique est négligeable pour $E > E_{\text{eq}}$ et le courant anodique négligeable pour $E < E_{\text{eq}}$, cela revient donc à "superposer" les deux courbes. La figure suivante montre la courbe de courant d'oxydation (identique à la figure précédente) et la courbe de réduction. La courbe observée expérimentalement pour l'eau contenant du dioxygène dissous est la somme de ces deux courbes, représentée à droite sur la figure suivante (le plateau observé à bas potentiels sera expliqué dans un paragraphe ultérieur).

Remarque

Il y a une petite nuance entre les deux légendes. Pour la partie gauche, les équations indiquées sont celles qui correspondent aux courbes. Ainsi la courbe sombre est celle associée à la réduction $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$. Dans la partie droite, il s'agit de la réaction prédominante : quand le courant global est négatif il se déroule plus la réduction précédente que l'oxydation $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$, mais le courant tient compte de ces deux réactions.

Le surpotentiel "seuil" est plus ou moins important, ce qui conduit à un "plateau" à courant quasi-nul plus ou moins large. Les transformations qui nécessitent un grand changement de structure, comme l'oxydation de l'eau en dioxygène, présentent souvent des surpotentiels "seuil" importantes. Le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ présente ainsi des surpotentiels "seuil" élevées sur toutes les électrodes. La réduction de l'eau en dihydrogène présente une surtension "seuil" assez faible sur platine, élevée pour les autres métaux et très élevée pour le mercure, comme indiqué dans le tableau précédent.



A retenir

La cinétique du transfert de charge dépend du potentiel appliqué à l'électrode. Pour certains couples il est nécessaire d'appliquer un potentiel significativement différent du potentiel d'équilibre pour observer un courant. L'écart est appelé surpotentiel "seuil", et dépend du couple considéré mais aussi de la nature de l'électrode. Le surpotentiel est un paramètre cinétique.

Application 6 D'après CAPES 2006

Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium. Sachant que sur l'aluminium le surpotentiel de réduction de l'ion H^+ est de l'ordre de -1 V et que le surpotentiel de réduction de l'ion zinc Zn^{2+} est très faible, justifier l'emploi de métal aluminium pour former la cathode.

Potentiels standard d'oxydoréduction à pH = 0 :

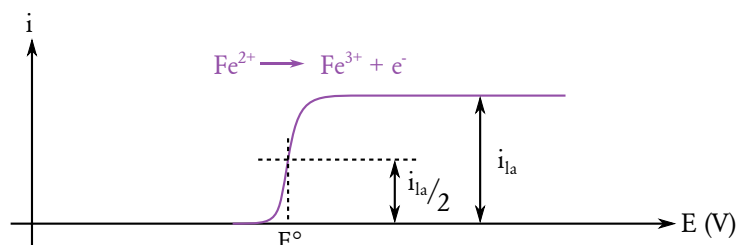
$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$: $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$; $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$: $E_2^\circ = -0,76 \text{ V}$

II.3. Limitation par le transport de matière

L'autre facteur limitant peut être l'apport de réactif au niveau de l'électrode. Comme la matière ne s'accumule habituellement pas à l'électrode (sauf électrodéposition ou polymérisation en surface), la vitesse d'éloignement des produits par rapport à l'électrode est également à prendre en compte. Par la suite, nous parlerons de l'apport de réactif seulement. La cinétique globale du processus électrochimique est limitée par le transport de matière, et non par le transfert de charge à l'interface.

De tels systèmes sont qualifiés de **rapides** ou de systèmes **réversibles**. La même remarque que précédemment s'applique pour le terme "réversible", qui peut être source de confusion. Nous considérons pour la suite que le seul facteur qui peut limiter le transport de matière est la diffusion, le terme "rapide" sera donc employé pour qualifier un système tel que la cinétique du transport par diffusion impose la cinétique de l'ensemble du processus (même si les caractéristiques de la convection changent les conditions de la diffusion, en toute rigueur).

Considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} . Nous augmentons progressivement le potentiel de l'électrode plongeant dans cette solution. A partir d'une certaine valeur de potentiel, des ions Fe^{3+} vont commencer à se former, par la réaction $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$. En continuant à augmenter le potentiel la réaction se fera plus rapidement, ce qui se traduit par un courant anodique plus important. Mais cette évolution n'est pas linéaire, et arrive un domaine où l'intensité anodique ne varie presque plus, même si le potentiel appliqué augmente. Cela se traduit sur la courbe intensité-potentiel par un **palier**, appelé **palier de diffusion**. En effet, il traduit le fait que la cinétique de diffusion a atteint sa limite.



L'intensité du **courant limite anodique** i_{la} est proportionnelle :

- à la concentration C du réactif (ici le réducteur Fe^{2+}) en solution,
- au nombre n d'électrons échangés dans la réaction électrochimique,
- à la surface A de l'électrode,

Elle dépend aussi du coefficient de diffusion D du réactif, et de l'épaisseur δ de la couche de diffusion (qui elle-même dépend des propriétés de convection du milieu). Cet effet sera inclus dans une constante de proportionnalité habituellement notée m (F est le Faraday) :

$$|i_l| = nFAmC$$

Remarque

Le potentiel tel que le courant soit égal à la moitié du courant limite (la moyenne du courant limite anodique et du courant limite cathodique, de manière plus générale) est appelé **potentiel de demi-vague**, noté $E_{\frac{1}{2}}$. Si les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur sont proches, ce qui est souvent le cas, il est approximativement égal au potentiel standard du couple.

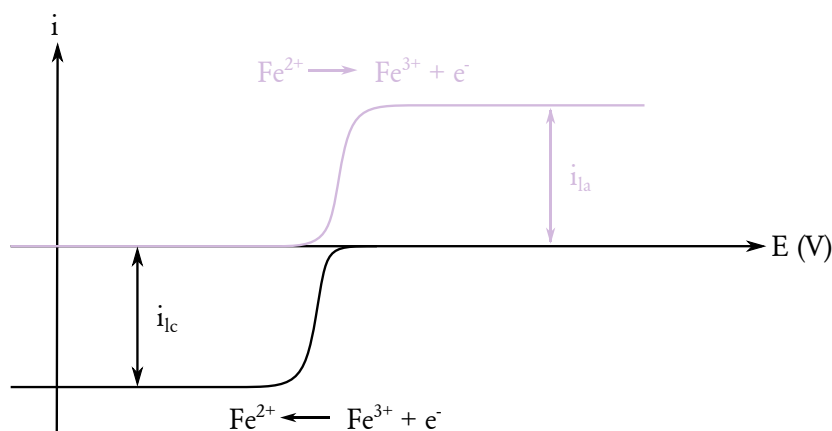
♥ A retenir

Les courbes intensité-potentiel peuvent présenter un palier de diffusion, dû à l'impossibilité pour les particules de diffuser plus rapidement. L'intensité correspondante est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce réactive, au nombre d'électrons échangés et à la surface de l'électrode.

⚠ Attention !

La diffusion impose la cinétique sur tout l'intervalle de potentiel, et pas seulement sur le palier. C'est le fait que la vitesse de diffusion, donc l'intensité du courant, ne dépende plus du potentiel appliqué qui caractérise le palier. Pour le reste de la courbe c'est la diffusion qui gouverne l'intensité du courant, mais la valeur de celui-ci dépend du potentiel appliqué.

Nous avons envisagé ici la réaction d'oxydation des ions Fe^{2+} en ion Fe^{3+} . Imaginons maintenant une solution qui contient des ions Fe^{3+} et pas d'ions Fe^{2+} , dont nous diminuons le potentiel. Il va se produire la réaction électrochimique d'équation $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. A cette transformation est associée à la circulation d'un courant cathodique. Le même phénomène de palier de diffusion peut apparaître que pour l'oxydation des ions Fe^{2+} . Nous obtenons pour le courant cathodique la courbe sombre sur la figure suivante. Si la concentration est identique à celle en Fe^{2+} précédente, en supposant les coefficients de diffusion du même ordre de grandeur, les intensités limites sont égales. La courbe en claire est identique à celle de la figure précédente, elle concerne donc une solution de Fe^{2+} seuls.



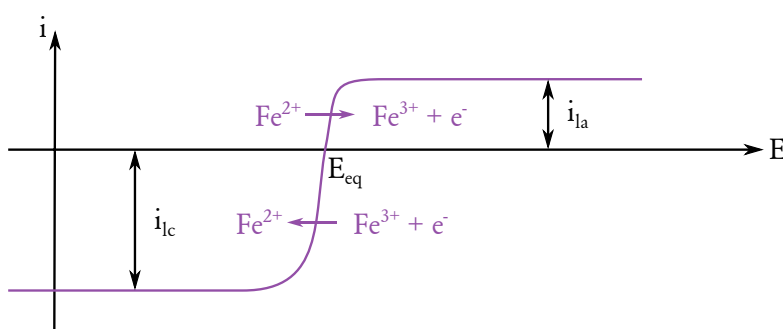
Application 7 Justifier le fait que sous ces hypothèses les courants limites présentent la même valeur absolue.

Remarque

Même si des ions Fe^{3+} sont produits lors de l'oxydation de la solution contenant Fe^{2+} seuls, il n'apparaît pas de contribution cathodique de réduction de ces ions car ils sont produits en faible quantité et ne restent pas localisés à l'électrode.

Pour un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} , la courbe observée est la somme des courbes précédentes, en ajustant les paliers de diffusion de manière à ce que les courants limites reflètent les concentrations. Par exemple si la concentration en ions Fe^{3+} est double de celle en Fe^{2+} , le courant limite cathodique est le double du courant limite anodique, comme représenté figure suivante car (les coefficients $m_{\text{Fe}^{3+}}$ et $m_{\text{Fe}^{2+}}$, qui dépendent des coefficients de diffusion, sont supposés égaux, de valeur m) :

$$i_{lc} = n \times F \times A \times m \times [\text{Fe}^{3+}] = 1 \times F \times A \times m \times 2[\text{Fe}^{2+}] = 2i_{la}$$



Application 8 Indiquer comment le potentiel d'équilibre E_{eq} indiqué sur la figure peut être calculé.

Lorsque l'électrode n'est pas traversée par un courant, le potentiel doit être égal au potentiel de Nernst E_{eq} du couple. En fait à n'importe quel instant il se produit des oxydations de Fe^{2+} en Fe^{3+} , et des réductions de Fe^{3+} en Fe^{2+} , le système est dynamique. Mais il y a autant des unes que des autres, ce qui fait qu'il n'y a aucun changement global.

Remarque

Le potentiel de demi-vague (tel que $i = \frac{i_{la} + i_{lc}}{2}$) est proche du potentiel standard.



A retenir

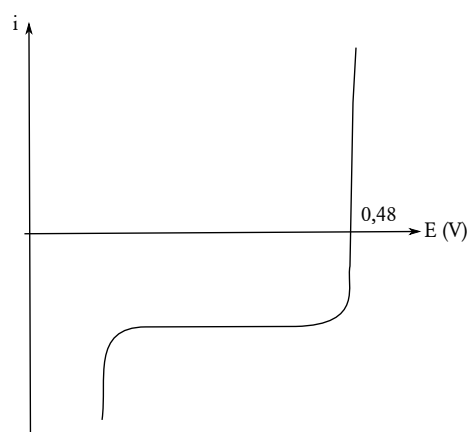
La courbe intensité-potentiel d'un système limité par le transport de matière, contenant oxydant et réducteur, ne présente pas de plateau à courant nul.

Application 9 *D'après Agrégation externe 2003*

On considère le couple I_3^-/I^- . La courbe intensité-potentiel enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode de platine dans une solution aqueuse de diiode $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ préparée dans une solution de KI à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est représentée ci-contre. La réaction d'équation $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$ sera considérée quantitative.

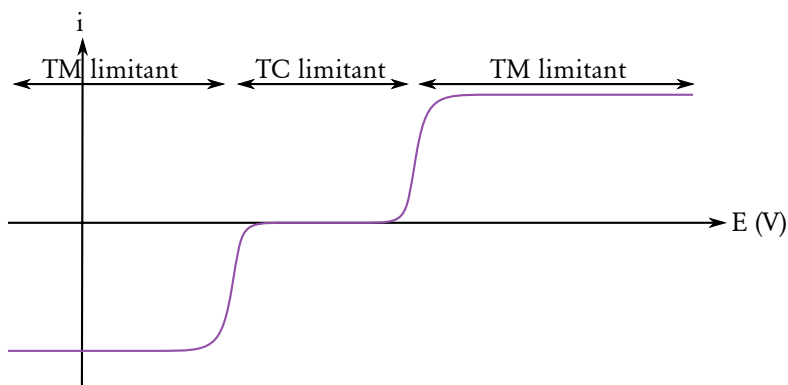
Déterminer le potentiel d'équilibre de la solution au départ. Interpréter l'allure de cette courbe (pour $i > 0$ et pour $i < 0$). Pourquoi n'observe-t-on pas de palier sur la partie droite de la courbe ?

Donnée : $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$



II.4. Allure d'une courbe intensité-potentiel complète pour un couple

La cinétique des systèmes dits rapides est limitée par le transport de matière quelle soit la valeur du potentiel appliqué. Pour les systèmes dits lents, c'est le transfert de charge qui est limitant. Mais ceci n'est vrai que sur une certaine gamme de potentiel. Lorsqu'un potentiel suffisamment grand est appliqué pour déclencher l'oxydation (dépassement du surpotentiel "seuil"), un courant notable est détecté. Si nous continuons à augmenter le potentiel c'est le transport de matière qui peut devenir limitant, et par exemple créer des paliers de diffusion. La frontière entre les deux zones (contrôle par le transport de matière ou par le transfert de charge) n'est pas franche, ce qui explique que les domaines ne se rejoignent pas sur la figure suivante (TM = transport de matière, TC = transfert de charge).

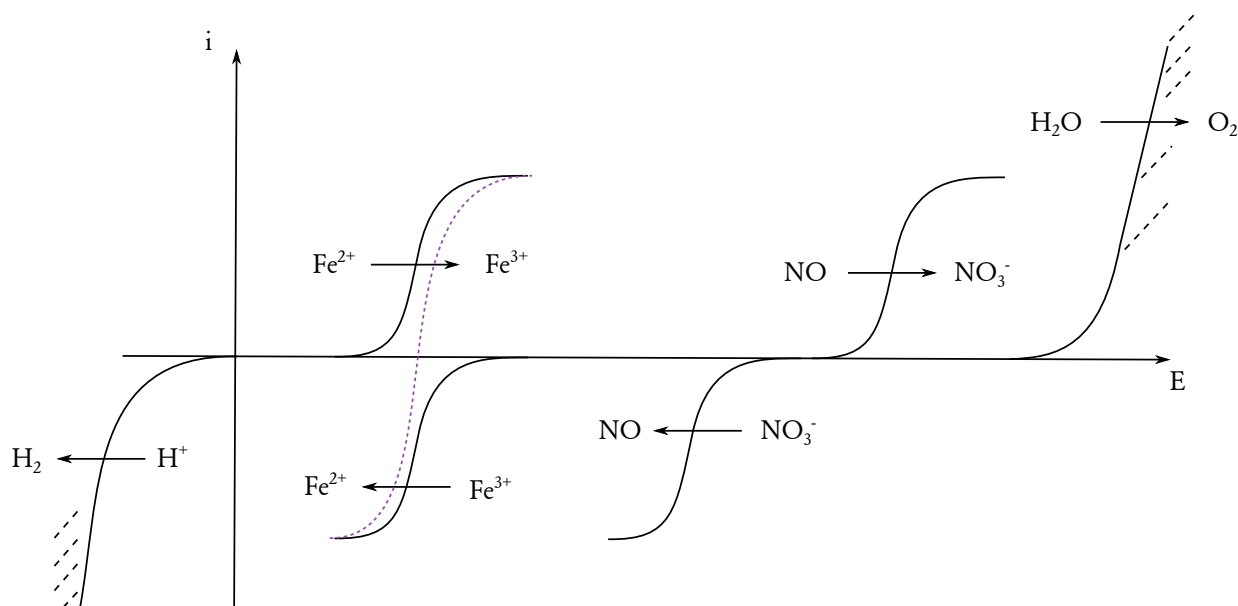


♥ A retenir

Le contrôle par le transfert de charge n'intervient que pour un domaine limité de potentiel, un système lent peut devenir contrôlé par le transport de matière en dehors de ce domaine.

La partie pleine de la figure suivante, extraite du sujet de CAPES 2013, représente les intensités cathodique et anodique pour divers couples, sur électrode de platine. Pour connaître la courbe globale associée à un couple lorsque l'oxydant et le réducteur sont présents, il faut sommer les deux courbes fournies (qui sont tracées avec des solutions ne contenant que l'oxydant ou que le réducteur, donc lors de manipulations distinctes), en supposant les concentrations inchangées.

Nous pouvons constater que cela ne change pas l'allure pour le couple NO_3^-/NO , mais par contre que la courbe pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, représentée en tirets clairs, ne se superpose pas aux courbes fournies. Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur platine est rapide, limité par le transport de matière pour tout potentiel appliqué. Le couple NO_3^-/NO sur platine est lent, la limitation par le transfert de charge entraîne l'apparition d'un plateau à courant quasi-nul. Dans les deux cas, **une limitation par la diffusion apparaît lorsque le potentiel s'éloigne de sa valeur d'équilibre (c'est-à-dire quand $i = 0 \mu\text{A}$), déterminée par la relation de Nernst.**



Nous pouvons constater que les courbes associées aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 ne présentent pas de palier de diffusion. **Certaines espèces ne donnent pas lieu à des paliers de diffusion**, car il n'existe pas de limitation associée à leur transport. C'est le cas lorsque :

- le réactif est le **matériau d'électrode**, par exemple l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} ,
- le réactif est le **solvant**, par exemple l'oxydation de l'eau en dioxygène.

Remarque

Nous allons considérer pour simplifier que les protons H^+ ne donnent pas lieu à une limitation par la diffusion, étant intimement liés à la structure du solvant.

Il apparaît alors une zone pour laquelle l'intensité est fortement croissante, parfois appelée dans le deuxième cas "**mur du solvant**". Il est essentiel de comprendre que ce "mur" n'a rien à voir avec la limitation du courant par diffusion, à laquelle le solvant n'est justement pas soumis !



Document

Rapport d'écrit Mines-Ponts PC 2011

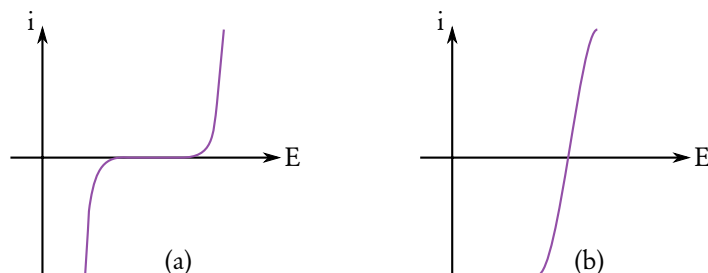
50 % des candidats confondent la notion de "palier" (portion de courbe où $j \neq 0$ et $\frac{dj}{dE_{ESH}} \approx 0$) avec celle de "mur du solvant" (où $\left| \frac{dj}{dE_{ESH}} \right|$ est très grand).

(E_{ESH} est le potentiel de l'électrode par rapport au potentiel de l'ESH). Le mur de solvant est également présent en réduction, pour l'intensité cathodique.

♥ A retenir

Les matériaux d'électrode et le solvant ne sont pas soumis à la limitation par diffusion. Les courbes intensité-potentiel correspondantes ne peuvent pas présenter de palier de diffusion.

Application 10 A quels types de systèmes correspondent les courbes suivantes ?



Un moyen de vérifier expérimentalement si un système (couple + électrode) est rapide ou lent consiste à modifier les concentrations des deux espèces :

- pour un système rapide le potentiel de demi-vague (pour lequel $i = \frac{i_{la} + i_{lc}}{2}$) ne dépend pas de la composition du système : il prend la même valeur s'il y a seulement l'oxydant, seulement le réducteur, ou un mélange des deux. Cette valeur est proche du potentiel standard du couple.
- pour un système lent le potentiel de demi-vague anodique (pour lequel $i = \frac{i_{la}}{2}$) et le potentiel de demi-vague cathodique (pour lequel $i = \frac{i_{lc}}{2}$) ont deux valeurs distinctes.

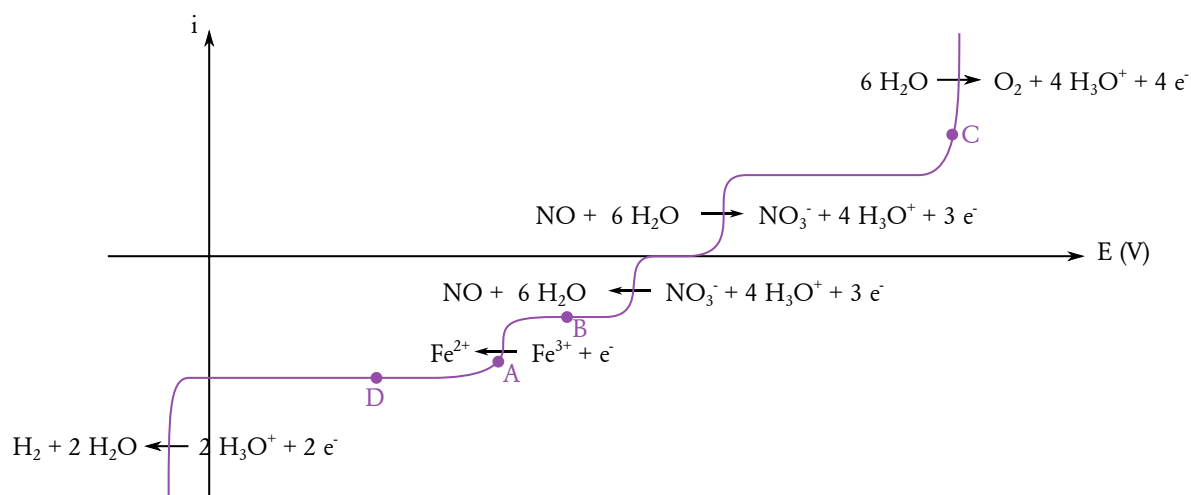
II.5. Allure d'une courbe intensité-potentiel complète pour plusieurs couples

Dans le paragraphe précédent, nous avons comparé plusieurs couples, mais les courbes étaient issues de manipulations différentes. Nous pouvons nous interroger sur l'allure de la courbe intensité-potentiel d'une électrode lorsqu'elle est plongée dans une solution contenant plusieurs espèces qui peuvent donner lieu à des réactions électrochimiques. Autrement dit, quel courant mesurons-nous si plusieurs espèces peuvent en être à l'origine ? La réponse est simple : **le courant mesuré est la somme des contributions dues à chacune des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler**. Il suffit donc de sommer les différentes courbes précédentes.

Considérons par exemple la figure étudiée dans le paragraphe précédent. La courbe mesurée expérimentalement sera la somme des courbes tracées, en prenant en compte les concentrations des espèces. Le sujet dont la figure est extraite mentionne par exemple le dosage des ions nitrate NO_3^- par les ions Fe^{2+} en milieu acide. Intéressons-nous à la situation lorsque le volume ajouté de solution d'ions Fe^{2+} est inférieur au volume à l'équivalence. Le système contient donc :

- NO_3^- qui est à ce stade en excès,
- Fe^{3+} et NO formés,
- Fe^{2+} à l'état de traces, négligées par la suite,
- H_2O et H^+ en grandes quantités.

La courbe intensité-potentiel de l'électrode de platine immergée dans le milieu réactionnel est dans ces conditions celle représentée figure suivante. Du fait de son allure, cette courbe est parfois qualifiée de courbe à **vagues successives**.



Il faut bien comprendre la signification de la légende. Plaçons-nous au point A. Le courant mesuré est la somme de deux contributions :

- l'intensité du courant de réduction associé à $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$,
- l'intensité du courant de réduction associé à $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

La première est approximativement égale à celle lue au point B, pour lequel la réduction des ions Fe^{3+} ne se produit pas encore (le potentiel n'est pas assez bas). La deuxième contribution explique le saut observé entre le point B et le point A. Les autres réactions envisageables (réduction des protons, oxydation du monoxyde d'azote NO, oxydation de l'eau) ne contribuent pas significativement au courant total. La légende $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ indique donc la réaction supplémentaire qui se déroule et explique le saut d'intensité, mais la réduction de l'ion nitrate NO_3^- se produit bien également au point A.



A retenir

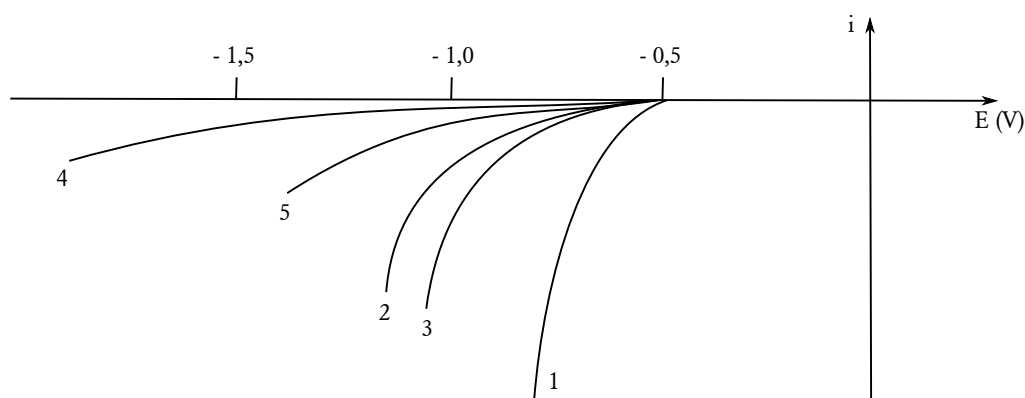
L'intensité mesurée expérimentalement est la somme des intensités dues à chacune des réactions électrochimiques. La courbe intensité-potential présente alors des sauts successifs.

Application 11 Quelle(s) réaction(s) explique(nt) le courant observé au point C ? Quelle différence y a-t-il entre le point A et le point D ?

Application 12 D'après Agrégation Interne 2011

Les branches cathodiques de la courbe intensité-potential d'une électrode de nickel plongée dans diverses solutions sont représentées ci-dessous. Le potentiel standard du couple $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ni}_{(\text{s})}$ à 25 °C vaut $-0,25 \text{ V}$. Les compositions sont :

- | | |
|--|---|
| a) 1 : pH = 1,2, absence d'ions Ni^{2+} , | b) 2 : pH = 1,5, absence d'ions Ni^{2+} , |
| c) 3 : pH = 1,5, présence d'ions Ni^{2+} , | d) 4 : pH = 3,5, absence d'ions Ni^{2+} , |
| e) 5 : pH = 3,5, présence d'ions Ni^{2+} . | |



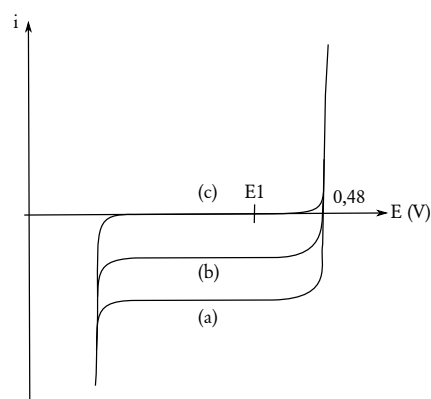
Interpréter.

Application 13 D'après Agrégation externe 2003, suite de l'application de la page 13. On dose la solution de I_3^- de l'application page 13 par le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, en formant I^- et $S_4O_6^{2-}$. On enregistre les courbes intensité-potential pour :

- (a) : $V = 0 \text{ mL}$,
- (b) : $V = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$,
- (c) : $V = V_{\text{éq}}$.

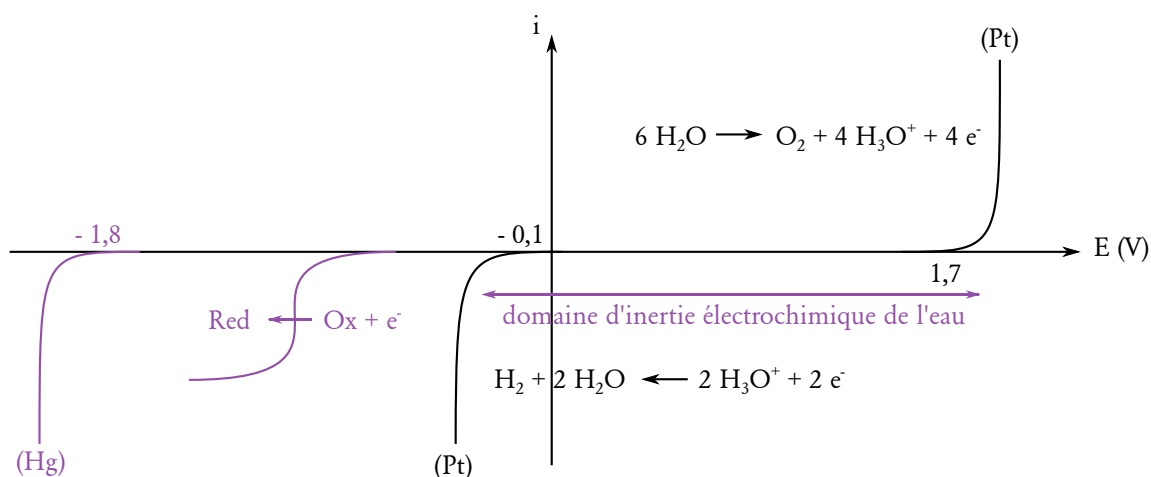
On précise que le système $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ est un système lent : $S_4O_6^{2-}$ n'est pas électroactif, et $S_2O_3^{2-}$ n'est oxydé qu'à un potentiel d'environ 0,6 V.

Justifier l'allure de ces trois courbes.



Le fait que le courant observé soit la somme des courants dus à chacune des réactions électrochimiques va avoir une conséquence importante : la gamme de potentiels qui peut être explorée expérimentalement est limitée. En effet, si nous augmentons le potentiel de l'électrode de platine, nous finirons par procéder à l'oxydation de l'eau. Les courants dus aux autres réactions électrochimiques sont alors indécélables, puisque leurs intensités sont bien plus faibles que celle associée à l'oxydation de l'eau. En pratique, l'intensité devant augmenter indéfiniment, la gamme de potentiels accessibles est limitée. Le même phénomène se produit en réduction, les protons pouvant être réduits en dihydrogène. Cela définit donc le **domaine d'inertie électrochimique du solvant**, qui est le domaine de potentiel accessible expérimentalement.

Cependant, si le solvant appartient à un couple lent, il faut tenir compte des surpotentiels "seuil". La valeur de ces derniers dépend de la nature des électrodes utilisées. Le domaine d'inertie dépend donc de la nature des électrodes. Un tableau précédent indiquait la valeur de surtensions "seuil" sur quelques électrodes. Nous voyons que la courbe de réduction des protons est très déplacée par l'utilisation d'une électrode en mercure. L'allure des courbes est indiquée figure suivante.



Si l'étude est réalisée avec une électrode de platine, la réduction associée au couple Ox/Red symbolisé par la courbe claire à palier sur la figure précédente ne peut être étudiée : le potentiel à partir duquel elle se déroule n'est pas accessible du fait de la réduction des protons. Nous disons alors que l'espèce n'est pas **électroactive**. Le domaine d'électroactivité dépend des couples impliqués. L'électrochimie utilise à ce titre régulièrement comme solvant l'éthanenitrile ou **acétonitrile**.

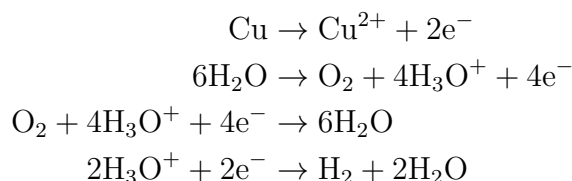
Par contre si l'électrode utilisée est en mercure, du fait du surpotentiel "seuil" important pour la réduction des protons, le couple Ox/Red pourra être étudié. Le mercure étant liquide, il s'agit de former une électrode constituée par une goutte de mercure. C'est la base des techniques de **polarographie**, nécessaires notamment pour la détermination de concentrations d'ions métalliques à l'état de traces, à partir du courant limite cathodique.



A retenir

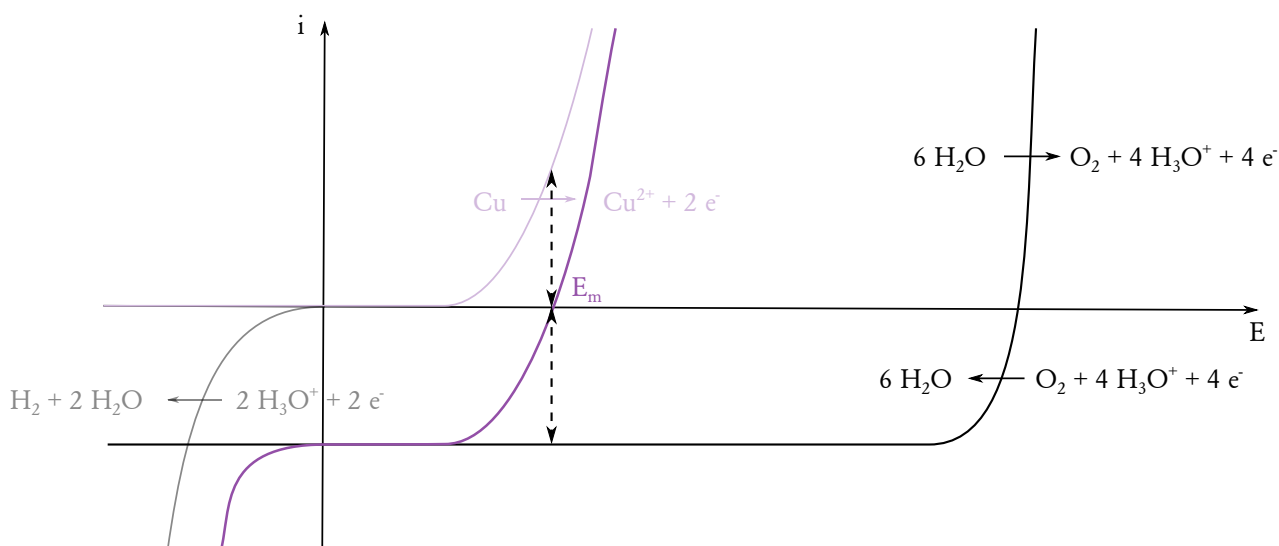
La zone de potentiel exploitable expérimentalement du fait des réactions mettant en jeu le solvant est appelé domaine d'inertie électrochimique, qui dépend notamment de la nature des électrodes. Il définit quelles espèces sont électroactives.

Nous sommes en train de nous intéresser à la courbe intensité-potential d'une électrode qui peut être siège de réactions électrochimiques faisant intervenir différents couples. Un cas courant est celui d'une lame métallique plongeant dans de l'eau dans laquelle du dioxygène est dissous. Les quatre réactions électrochimiques envisageables sont (en supposant l'eau acide pour simplifier) :



Application 14 Construire la courbe globale associée au comportement de l'électrode.
Donnée : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

La courbe associée à chaque couple est représentée figure suivante, avec en plus l'intensité totale, somme des précédentes. C'est cette dernière courbe qui est observée expérimentalement.



Le système ne contient pas d'ions Cu^{2+} . Rappelons que même s'ils sont produits par l'oxydation du cuivre métallique Cu , ils sont supposés ne pas pouvoir réagir dans le sens inverse car éloignés de l'électrode. Le couple Cu^{2+}/Cu ne peut donc pas être à l'équilibre. Il existe toute une valeur de potentiel pour laquelle l'intensité mesurée est nulle. Ce potentiel est appelé **potentiel mixte**. Cette appellation vient du fait qu'il est défini grâce à des espèces appartenant à deux couples différents. En effet les réactions qui se produisent sont l'oxydation du cuivre et la réduction du dioxygène. Le potentiel mixte est donc défini grâce au cuivre et au dioxygène. Le potentiel mixte est la valeur de potentiel lue lorsque aucune action n'est effectuée sur le système, pour cette raison il est aussi appelé **potentiel à l'abandon**.



Attention !

Il ne faut pas confondre potentiel mixte et potentiel de Nernst ! La relation de Nernst s'applique quand les deux espèces d'un même couple sont présentes, alors que le potentiel mixte est défini par deux espèces de couples différents.

Le potentiel mixte est une grandeur cinétique, et non thermodynamique. Il est tel que la vitesse d'oxydation du cuivre est égale à la vitesse de réduction du dioxygène (ce qui se voit par l'égalité des courants cathodique et anodique mise en évidence sur la figure). Plus cette intensité commune est grande, plus la réaction est rapide.

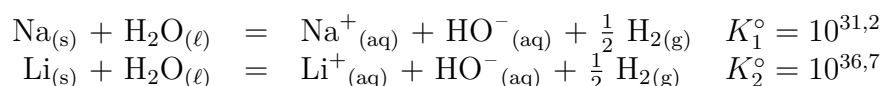
Dans ce cas précis de la réaction d'un métal par le dioxygène, la situation est appelée **corrosion**, le potentiel mixte est donc aussi appelé potentiel de corrosion et le courant correspondant courant de corrosion.



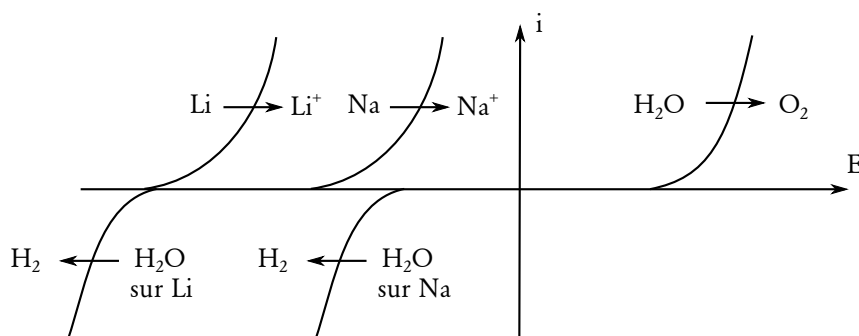
A retenir

Le potentiel obtenu par égalité des courants anodique et cathodique (en valeur absolue) dus à des espèces appartenant à deux couples différents est appelé potentiel mixte. Il ne faut pas le confondre avec le potentiel de Nernst, qui correspond à la même situation mais avec les espèces d'un même couple.

La corrosion est généralement un processus lent, mais certaines réactions peuvent être bien plus rapide. Par exemple, les métaux alcalins comme le sodium et le lithium peuvent être oxydés par l'eau, selon une réaction impressionnante. Les équations de réactions sont :



Nous nous attendons d'après la thermodynamique à ce que la réaction avec le lithium se déroule préférentiellement à celle avec le sodium. Le sujet Chimie 2 CCP PC 2011 nous propose d'analyser les courbes intensité-potentiel correspondantes, reproduites figure suivante.



⚠ Attention !

Les courbes viennent de manipulations distinctes. Sommer la courbe de réduction de l'eau sur le sodium et celle de la réduction de l'eau sur le lithium n'a aucun sens, par exemple.

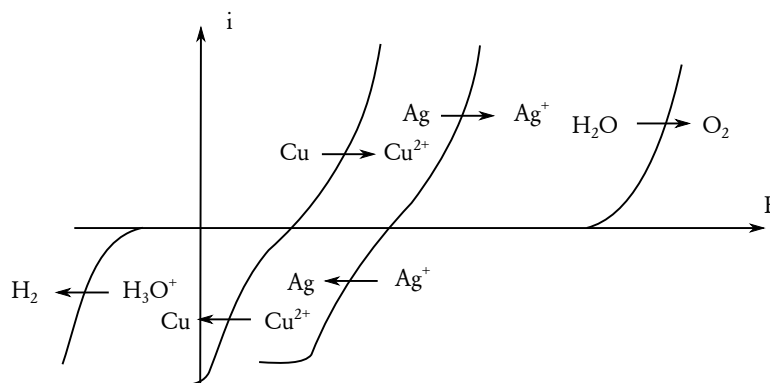
Nous recherchons donc le potentiel tel que $i_a = -i_c$ avec :

- i_a le courant d'oxydation du métal (lithium ou sodium),
- i_c le courant de réduction de l'eau sur ce même métal.

Si nous nous intéressons à la réaction avec le lithium, nous constatons que le courant associé à ce potentiel est très faible. En revanche, dans le cas du sodium le courant est plus élevé. Même si la thermodynamique est plus favorable à l'oxydation du lithium, c'est l'oxydation du sodium qui est favorisée cinétiquement.

Application 15 D'après CCP PC 2007

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous.



Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Prévoir si cette réaction est rapide ou lente.

III. Courbes intensité-potentiel associées à deux électrodes

Dans toute la partie précédente, nous avons étudié les courbes intensité-potentiel sur une électrode seulement. Nous allons maintenant considérer des réactions mettant en jeu deux électrodes distinctes.

III.1. Cadre d'application

Dans le paragraphe sur le potentiel mixte nous venons de mettre en avant le fait que lors d'une réaction directe, la vitesse d'oxydation du réducteur doit être égale à la vitesse de réduction de l'oxydant, donc que les valeurs absolues des courants associés doivent être égales. Dans la partie précédente cela conduisait à un courant global nul puisque les deux réactions avaient physiquement lieu au même endroit : sur l'électrode.

Pour tirer profit de l'échange électronique il faut séparer physiquement l'oxydation et la réduction : les électrons libérés par le réducteur doivent être transportés jusqu'à un endroit où l'oxydant pourra les capter. Il est donc nécessaire de faire appel à une deuxième électrode : **l'oxydation et la réduction ont alors lieu sur deux électrodes distinctes.**

Remarque

Nous allons donc devoir travailler avec deux courbes intensité-potentiel, une pour chaque électrode. Parfois lorsqu'une seule électrode est étudiée c'est la densité de courant qui est portée en ordonnées, cela permet de s'affranchir de l'effet de la surface, qui varie d'une électrode à l'autre. Pour l'étude à deux électrodes il faut être vigilant : si la densité de courant est utilisée il faut que les électrodes aient la même surface pour que l'interprétation soit simple.

Dans toute la suite, une électrode jouera le rôle de **cathode**, c'est-à-dire d'électrode sur laquelle il se déroule globalement une réduction, quand l'autre jouera le rôle d'**anode** en étant le lieu d'une oxydation. Ces deux électrodes seront reliées par un circuit électrique. Les électrons ne peuvent pas s'accumuler dans le circuit électrique : ils doivent être consommés à la même vitesse à la cathode qu'ils sont formés à l'anode. Ce qui se traduit par une égalité d'intensités : **le courant d'oxydation sur l'anode doit être égal à la valeur absolue du courant de réduction sur la cathode.** Nous rechercherons donc par la suite la situation pour laquelle $i_a = -i_c$. Cette valeur commune est celle qui circule dans le circuit électrique.

Attention !

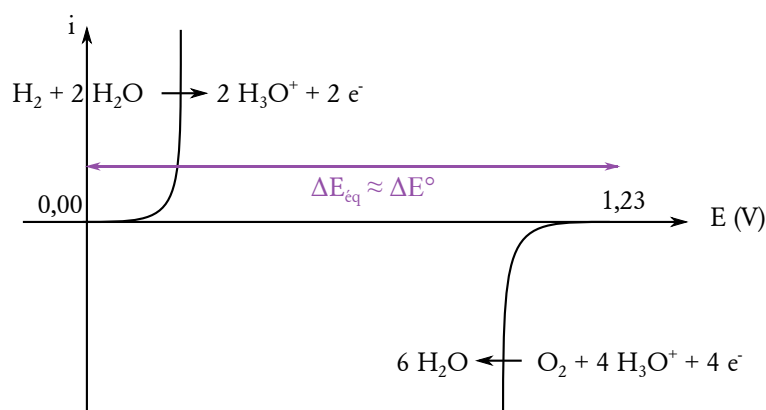
Il faut bien remarquer ici que i_a et i_c concernent deux électrodes distinctes, contrairement aux situations précédentes.

A retenir

Les électrons ne pouvant s'accumuler, le courant d'oxydation sur l'anode doit être égal au courant de réduction sur la cathode.

III.2. Pile électrochimique

Le système courant auquel nous pouvons penser pour tirer profit de la circulation d'électrons provoquée par une réaction chimique est la **pile** électrochimique. Considérons l'exemple de la pile à combustible, qui vise à faire réagir du dihydrogène et du dioxygène, prometteuse car non polluante. Les branches pertinentes des courbes intensité-potential considérées sont représentées figure suivante : branche anodique pour l'électrode où arrive le dihydrogène, branche cathodique pour l'électrode où arrive le dioxygène. Nous pouvons remarquer que ce sont habituellement les réactions inverses (oxydation de l'eau ou réduction des protons), qui sont souvent impliquées dans les courbes intensité-potential des solutions aqueuses.

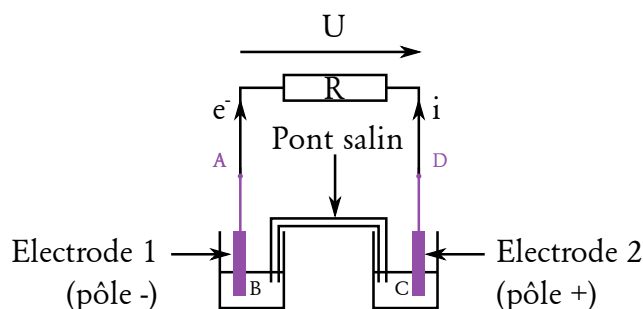


Lorsque la pile ne débite pas, le potentiel de chaque électrode peut s'obtenir par la relation de Nernst : l'oxydant et le réducteur sont présents pour chaque couple. La différence de potentiel $\Delta E_{\text{éq}}$ est alors appelée **tension à vide**. Elle est souvent proche de la tension à vide standard ΔE° , obtenue par différence des potentiels standard, les termes en activités (concentrations ou pressions) dans la loi de Nernst étant faibles. Dans tous les cas, **la tension à vide s'obtient en lisant la différence des potentiels à courant nul**.

Dès que la pile débite la situation est plus complexe. En effet le potentiel de chaque électrode n'est plus le potentiel de Nernst, qui n'est valable qu'à courant nul dans une situation d'équilibre. La différence de potentiel entre les électrodes est inférieure à la tension à vide, du fait de la cinétique électrochimique à chaque borne.

En outre, nous venons de considérer seulement les deux électrodes, mais la pile réelle comporte également un électrolyte. Lorsque cet électrolyte est traversé par un courant électrique, la différence de potentiel à ses bornes n'est pas nulle, du fait de sa résistance. Les électrodes présentent également une certaine résistance. Il faut donc prendre en compte un terme de **chute ohmique**, purement électrique. La **résistance interne** de la pile dépend de la nature des électrodes, de la composition de l'électrolyte, de la température (les conductivités molaires ioniques en dépendent) et de la distance entre les deux électrodes (plus la longueur traversée d'électrolyte est importante, plus la résistance est grande).

Une représentation schématique d'une pile qui débite à travers une résistance R est fournie figure suivante.



⚠ Attention !

La représentation précédente est schématique. Dans une pile réelle il n'y a pas de pont salin, qui présenterait une résistance trop importante. Les réactifs sont souvent à l'état solide, et l'électrolyte est gélifié, dans un seul compartiment.

La différence de potentiel aux bornes de la pile $\phi_D - \phi_A$ est en fait la somme de trois termes :

- la différence de potentiel entre les points A et B, $\phi_B - \phi_A$, qui correspond en fait à l'opposé du potentiel d'électrode 1,
- la différence de potentiel entre les points B et C, $\phi_C - \phi_B$, qui est le terme dû à la résistance de l'électrolyte, nul en absence de courant,
- la différence de potentiel entre les points C et D, $\phi_D - \phi_C$, qui correspond au potentiel d'électrode 2,

La tension U aux bornes de la pile a donc pour expression :

$$U = E_2 - E_1 - ri = (E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}) + (\eta_{2c} - \eta_{1a}) - ri$$

Les potentiels d'électrode E_2 et E_1 ne sont pas égaux aux potentiels d'équilibre, du fait des surpotentiels cathodique η_{2c} et anodique η_{1a} .

Pour obtenir la tension U aux bornes de la pile, il faut rechercher une différence de potentiel telle que $i_a = -i_c$. Mais plusieurs possibilités peuvent convenir. En fait, la loi d'Ohm devant être vérifiée aux bornes de la résistance, le courant i ($= i_a = -i_c$) et la tension U dépendent du montage effectué. Cette étude est hors programme (point de fonctionnement). Nous retiendrons simplement que le courant débité par une pile dépend de la cinétique des réactions électrochimiques.

Un appareil alimenté par piles peut ne plus fonctionner, ce n'est pas pour autant que la pile est en fin de vie. Cela signifie seulement que la tension que la pile peut fournir compte-tenu des contraintes n'est pas suffisante pour cet appareil. Plutôt que de jeter la pile, il convient de la placer dans un autre appareil, moins demandeur. La pile pourra alors poursuivre sa décharge. Une pile n'est vraiment usée que lorsque les réactifs ont été intégralement consommés, mais en pratique elle est recyclée avant car la tension disponible n'est pas suffisante pour faire fonctionner un appareil électronique.

♥ A retenir

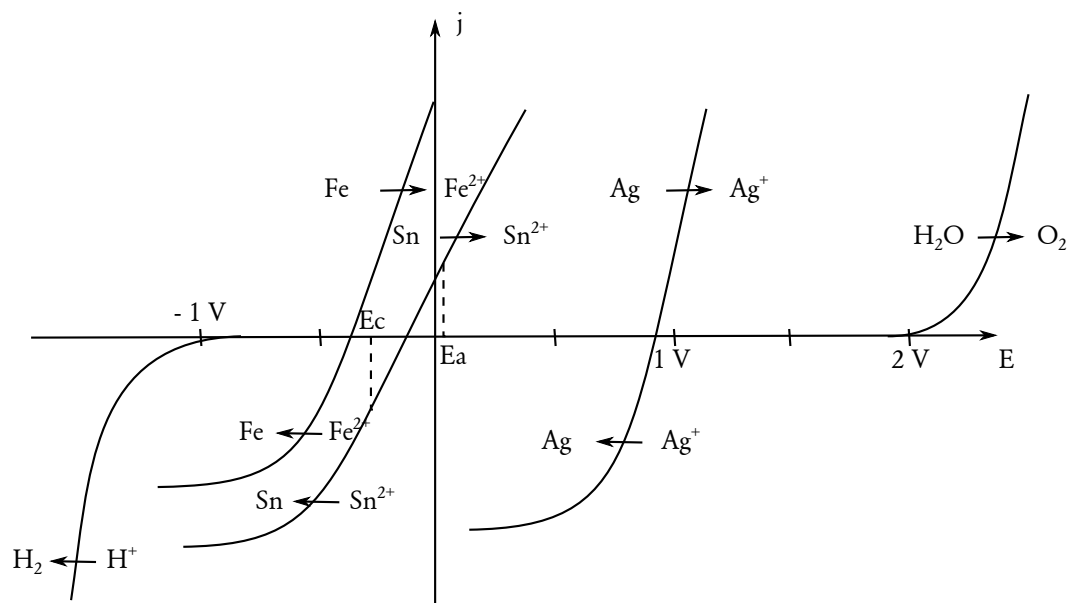
La tension à vide d'une pile s'obtient en lisant la différence des potentiels à courant nul. Lorsque la pile débite, la tension à ses bornes est inférieure, du fait des limitations cinétiques et de la chute ohmique.

III.3. Electrolyseurs et accumulateurs

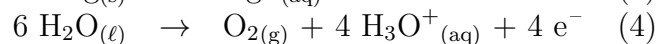
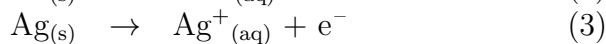
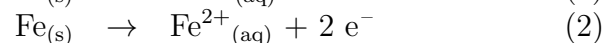
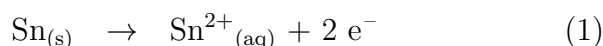
Une autre application de l'électrochimie consiste à forcer certaines réactions non spontanées en fournissant de l'énergie au système. C'est le cas lors des électrolyses, qui peuvent par exemple servir à déposer un revêtement métallique sur un autre métal, ou à obtenir un métal pur, ou lors de la recharge d'accumulateurs. Dans ce paragraphe nous allons étudier les informations fournies par les courbes intensité-potentiel à ce sujet.

Commençons par nous intéresser au raffinage de l'étain, comme proposé dans le sujet de CAPES externe 2012. L'étain sert notamment au revêtement des boîtes de conserves en vue de la protection contre la corrosion, le matériau obtenu après cet étamage est appelé fer-blanc. Les premières étapes de la métallurgie consistent à obtenir de l'étain Sn avec des impuretés comme l'argent et le fer, à partir du minerai contenant SnO_2 .

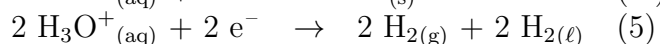
Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à $\text{pH} = 0$ contenant du sulfate stanneux (Sn^{2+} , SO_4^{2-}). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de $0,3\text{ V}$ et la densité de courant de $100\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées figure suivante, E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode.



L'objectif est de purifier l'étain, donc de réduire Sn^{2+} sur la plaque d'étain pur, et d'oxyder l'étain impur pour former des ions Sn^{2+} dans l'électrolyte. A l'anode sont présents Sn, Fe, Ag et de l'eau, donc nous pouvons envisager les équations suivantes :



D'après le potentiel E_a appliqué, seules les équations (1) et (2) se produisent réellement. A la cathode, les réactions envisageables sont :



Les ions Ag^{+} ne sont pas présents, la réduction en $\text{Ag}_{(s)}$ n'est donc pas envisageable. D'après le potentiel E_c appliqué, seule la réaction (-1) se déroule. Aucune impureté ne se dépose à la cathode. Le fer est récupéré dans l'électrolyte, l'argent reste solide à l'anode. L'étain constituant majoritaire de l'anode se dissout, d'où l'appellation de **procédé à anode soluble**. Le contrôle du potentiel appliqué à chaque électrode a donc permis d'effectuer des réactions électrochimiques sélectives (pas d'oxydation de l'argent, pas de réduction du fer). Nous remarquons sur la figure précédente que le surpotentiel associée au couple H^{+}/H_2 sur l'électrode d'étain est de -1 V environ. Le système est lent. Cette surtension permet de peu faire la réduction des protons au potentiel E_c imposé.

L'énoncé nous indique que le rendement à la cathode en courant, aussi appelé **rendement faradique**, est de 88 %, et nous demande de calculer la masse d'étain déposée sur une plaque de 2 m par 3 m en 15 minutes. Le rendement en courant R_q est le quotient de la charge qui a servi à la réaction étudiée par la charge qui a circulé :

$$R_q = \frac{\text{nombre d'électrons ayant servi à la purification de l'étain}}{\text{nombre d'électrons ayant circulé}}$$

Nous en déduisons donc :

$$n_{e^{-} \text{ utiles}} = R_q \times \frac{I \delta t}{F} = R_q \times \frac{j \times A \delta t}{F} = 0,88 \times \frac{100 \times 2 \times 2 \times 3 \times 15 \times 60}{9,65 \cdot 10^4} = 9,85 \text{ mol}$$

Le coefficient 2 vient du fait qu'il y a deux faces sur lesquelles l'étain se dépose.

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}} \times M_{\text{Sn}} = \frac{n_{e^{-} \text{ utiles}}}{2} \times M_{\text{Sn}} = \frac{9,82}{2} \times 118,7 = 584 \text{ g}$$

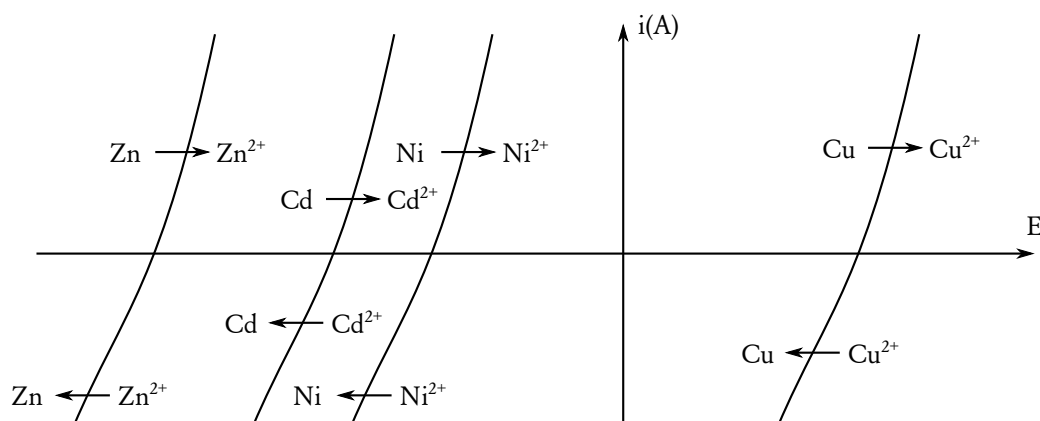
Il faut tout de même remarquer l'ordre de grandeur de l'intensité du courant imposé : 1200 A, ce qui est énorme par rapport aux intensités utilisées en laboratoire. L'industrie de la métallurgie est énergivore, ce qui explique qu'un certain nombre d'usines ont été implantées près de barrages.



A retenir

Le contrôle du potentiel (ou du courant) imposé permet d'effectuer sélectivement des réactions électrochimiques. Le rendement faradique est le pourcentage du courant débité qui sert réellement à effectuer la transformation étudiée.

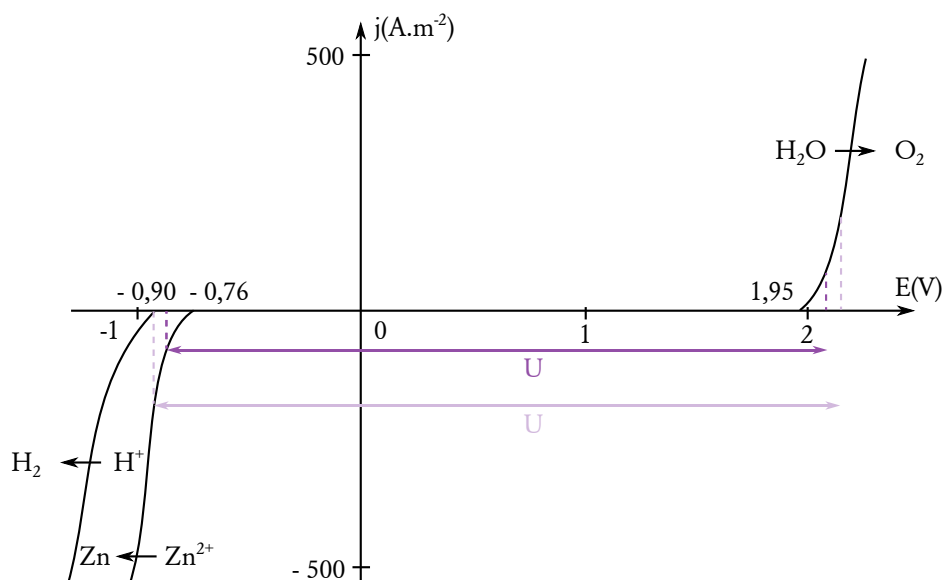
Intéressons-nous maintenant à la production de zinc, comme proposé dans le sujet Mines-Ponts PSI 2006. Le zinc est notamment utilisé comme protection anti-corrosion (galvanisation). Les courbes intensité-potentiel de quelques métaux sont représentées figure suivante.



Les premières étapes de l'hydrométallurgie du zinc conduisent à une solution contenant principalement des ions Zn^{2+} , mais aussi des impuretés comme Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On introduit du zinc en poudre dans cette solution. D'après les courbes intensité-potentiel, le zinc réduit tous les cations métalliques, étant le plus réducteur des métaux. Nous obtenons donc finalement une solution contenant uniquement les ions Zn^{2+} initiaux et formés par l'oxydation du zinc métallique. Les autres métaux (Cd, Cu et Ni) sont obtenus sous forme solide, appelé ciment, dont on peut envisager l'élimination par filtration (en pratique cela peut être difficile). Cette étape est donc nommée cimentation.

On obtient une solution de sulfate de zinc à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, que l'on acidifie par l'acide sulfurique. Le pH sera considéré comme nul. Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathodes en aluminium et anodes en plomb inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC). Nous considérerons dans la suite que les ions sulfates ne participent à aucune réaction. Les potentiels standard à 25°C sont : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Thermodynamiquement, on s'attend à la réduction des protons H^+ avant la réduction des ions Zn^{2+} . A l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène. La différence de potentiel thermodynamique à appliquer pour réduire H^+ est environ $1,23 \text{ V}$ ($1,23 - 0,00$), celle pour réduire les ions Zn^{2+} environ $1,99 \text{ V}$ ($1,23 - (-0,76)$) (en négligeant l'effet des concentrations). Pour étudier la cinétique de ces réactions, les courbes intensité-potentiel sont reproduites figure suivante.



Lors de l'électrolyse, la tension U imposée est la somme de trois contributions :

- ΔE_{thermo} qui est la différence des potentiels d'équilibre (potentiels à courant nul),
- d'un terme cinétique dépendant des surpotentiels cathodiques η_c et anodiques η_a ,
- d'un terme de chute ohmique ri (à ajouter, contrairement au cas de la pile).

$$U = E_2 - E_1 + ri = (E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}) + (\eta_{2a} - \eta_{1c}) + ri$$

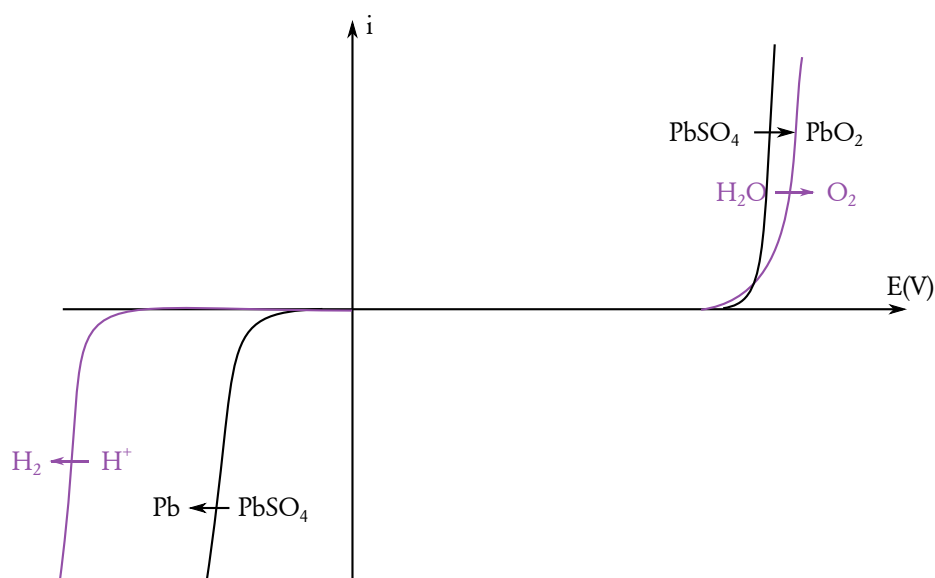
En considérant que la chute ohmique est prise en compte indirectement (lors du tracé des courbes), nous observons ainsi qu'il faut imposer au minimum $(1,95 - (-0,76))$ soit $2,71$ V pour effectuer la réduction des ions Zn^{2+} . Plus la tension imposée sera importante, plus le courant d'électrolyse sera grand, comme indiqué par les traits ajoutés sur la figure précédente (l'intensité associée à la tension en clair est supérieure à l'intensité associée à la tension en foncé). Nous constatons sur la figure précédente que le couple H^+/H_2 possède sur l'électrode d'aluminium une surtension telle que c'est la réduction des ions Zn^{2+} qui se produit préférentiellement. Si la tension imposée est supérieure à la tension en violet clair, nous pouvons observer que la réduction des protons va commencer à se dérouler, ce qui diminue le rendement faradique. Le deuxième avantage de la lame d'aluminium est qu'il est aisé de détacher le zinc déposé.

♥ A retenir

La différence de potentiel à appliquer est supérieure à la tension indiquée par la thermodynamique, du fait des surpotentiels (phénomène cinétique) et de la chute ohmique (phénomène électrique) : $U = E_2 - E_1 + ri = (E_{2,\text{éq}} - E_{1,\text{éq}}) + (\eta_{2a} - \eta_{1c}) + ri$. Le choix de la nature de l'électrode est important pour sélectionner la réaction électrochimique qui se déroule lors d'une électrolyse.

Par comparaison avec la figure sur la métallurgie du zinc, nous pouvons constater que sans la cémentation, les ions Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} seraient réduits préférentiellement à la cathode, ce qui entraîne des impuretés dans le zinc obtenu.

Si nous souhaitons imposer une densité de courant de $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, il faut appliquer d'après les courbes intensité-potentiel de la figure précédente une différence de potentiel de l'ordre de $3,1$ V $(2,2 - (-0,9))$. Si la différence de potentiel est supérieure, le rendement faradique à la cathode



De manière générale, la **recharge d'un accumulateur est limitée par les contraintes cinétiques**, le plus souvent parce qu'une autre réaction électrochimique diminue le rendement faradique à une électrode. D'autres facteurs peuvent intervenir. Par exemple pour l'accumulateur au plomb, si de l'acide perchlorique HClO_4 était utilisé à la place de l'acide sulfurique H_2SO_4 le système ne fonctionnerait pas. En effet les ions Pb^{2+} ne forment pas de précipité avec ClO_4^- , contrairement à SO_4^{2-} . Les ions Pb^{2+} ne seraient alors pas à proximité de l'électrode lors de la phase de charge, alors que PbSO_4 précipite sur l'électrode.



A retenir

Tout facteur tendant à diminuer le rendement faradique à une électrode lors de la charge d'un accumulateur limite les performances de celui-ci.

La recharge des accumulateurs (le terme de pile est réservé aux systèmes non rechargeables) est une problématique au cœur des technologies actuelles : il faut pouvoir assurer des temps de recharge acceptables par l'utilisateur, tout en préservant la qualité de la batterie lors de la décharge, et la durée de vie de l'accumulateur. Le groupe Bolloré a par exemple développé sa propre batterie pour les voitures en libre-service à Paris (Autolib') et à Lyon (Bluely). Des chargeurs rapides pour accumulateurs ont également vu le jour ces dernières années.

Corrections

Application 1 En cinétique homogène c'est la vitesse volumique qui est souvent utilisée, ce qui conduit pour les réacteurs à volume constant à des expressions de la forme $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$.

Application 2 L'électrode est en permanence le siège des transformations d'équations $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne^-$ et $\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$. Si l'électrode est une anode, cela signifie qu'il se déroule plus d'oxydation que de réduction, et que la réaction électrochimique $\text{Red} = \text{Ox} + ne^-$ s'effectue globalement dans le sens direct.

Application 3 C'est ainsi que peut être interprétée de manière simple, l'expression de la vitesse pour une réaction qui admet un ordre : $v = k[A]^a[B]^b$ (par exemple). Plus les concentrations sont élevées plus la probabilité de rencontre est importante. La constante de vitesse k quantifie la facilité avec lesquelles les molécules A et B réagissent lorsqu'elles sont en contact.

Application 5 Imposer un potentiel différent du potentiel d'équilibre impose de faire circuler un courant, ce qui n'est pas possible dans l'électrode de référence.

Application 6 D'un point de vue thermodynamique, si nous abaissons le potentiel de l'électrode c'est l'eau qui doit être majoritairement réduite avant le zinc, d'après les potentiels standard. Ce n'est pas ce que nous souhaitons, pour des raisons de rendement. Le fait d'utiliser une cathode en aluminium engendre une surtension pour le couple H^+/H_2 telle que la réduction du zinc se déroule préférentiellement, ce qui est l'objectif recherché.

Application 7 Le courant limite est proportionnel à la concentration de l'espèce réactive, son coefficient de diffusion, le nombre d'électrons échangés ($|i_l| = nFAC$). Tous ces paramètres sont identiques, donc les courants sont égaux en valeur absolue.

Application 9 Le potentiel d'équilibre vaut 0,48 V, ce qui cohérent avec la relation de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3} \right) = 0,54 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{0,01}{1^3} \right) = 0,48 \text{ V}$$

La partie $i > 0$ correspond à la réaction électrochimique $3\text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 2e^-$. Le palier de diffusion pour I^- n'est pas observé car sa concentration est très élevée. La partie $i < 0$ correspond à la réaction $\text{I}_3^- + 2e^- \rightarrow 3\text{I}^-$. La fin de palier à 0 V correspond à la réduction des protons de l'eau, solvant.

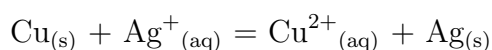
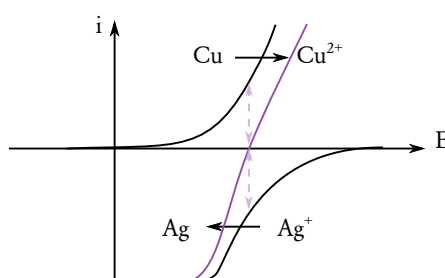
Application 10 (a) correspond à un couple lent, (b) à un couple rapide.

Application 11 Au point C les réactions qui induisent un courant notable sont l'oxydation du monoxyde d'azote NO et l'oxydation de l'eau qui commence à se dérouler. Les réactions au point D sont identiques à celles au point A, mais la réduction des ions Fe^{3+} a atteint le palier de diffusion, contrairement au point A (le palier de réduction des ions nitrate NO_3^- est par contre atteint pour les deux points).

Application 12 En absence d'ions nickel Ni^{2+} (courbes **1**, **2** et **4**), la seule réaction qui se déroule est la réduction des protons. Le surpotentiel sur l'électrode de nickel dépend du pH. C'est ce qui explique la différence entre les trois courbes précédentes. Lorsque nous introduisons des ions Ni^{2+} à pH fixé, l'intensité cathodique est plus grande en valeur absolue, du fait de la réduction $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$. C'est pour cela que la courbe **3** est plus basse que la courbe **2**, tout comme la **5** et la **4**.

Application 13 La courbe (a) est la même que celle de la page 13. Le palier cathodique correspond à la réduction des ions triiodure I_3^- . La branche anodique est celle d'oxydation des ions iodure. Pour la courbe (b), la moitié des ions triiodure a réagi. Cela explique l'intensité limite du palier cathodique deux fois plus faible. Les ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ sont électroinactifs, donc n'apportent pas de modification à la courbe. Pour la courbe (c), il ne reste plus d'ions triiodure I_3^- , d'où l'absence de palier cathodique.

Application 15 *Remarque : Ces courbes sont issues de manipulations distinctes. Ici seules celles d'oxydation du cuivre, d'oxydation de l'eau, de réduction des ions argent et de réduction des protons ont un sens. La courbe claire ci-dessous est l'intensité totale obtenue en sommant les précédentes.*



Le potentiel mixte, tel que $i_a = -i_c$, correspond à un courant important : la réaction est rapide.

Application 16 A l'anode se déroulent $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$ et $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$. A la cathode se déroule seulement $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Le cuivre déposé est bien pur, alors que le cuivre de départ ne l'est pas. L'argent est récupéré sous forme solide à l'anode (il ne réagit pas).