

Dans ce chapitre, on étudie l'aspect cinétique des réactions électrochimiques, c'est-à-dire des réactions réalisées sur une électrode plongée dans une solution électrochimique. On présente les principes de base qui permettent d'étudier un large panel d'applications : le stockage d'énergie dans les piles et les batteries, la production de métaux à partir d'oxydes, les phénomènes de corrosion, etc.

TABLE DES MATIERES

I - RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE	1
I.1 - Définitions et rappels des concepts de base	1
I.2 - Vitesse de réaction électrochimique	3
I.3 - Étude expérimentale des réactions électrochimiques	4
II - COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL D'UN COUPLE REDOX	5
II.1 - Loi de Nernst d'un couple redox	5
II.2 - Construction de la courbe intensité-potentiel	5
II.3 - Cinétique des couples redox	6
II.4 - Prédominance des espèces chimiques	7
III - COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL DE PLUSIEURS COUPLES REDOX	7
III.1 - Espèces en quantités comparables dans le milieu réactionnel	7
III.2 - Espèces dont l'une est en large excès	8
IV - THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES	9
IV.2 - Aspects thermodynamiques des réactions	9
IV.3 - Aspects cinétiques des réactions dans une pile	10

I - RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

I.1 - Définitions et rappels des concepts de base

I.1.A - Oxydoréduction

On rappelle la définition d'une réaction d'oxydoréduction déjà énoncée en première année :

Réaction d'oxydoréduction (rappel)

Une oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle un élément chimique voit son nombre d'oxydation augmenter ou diminuer^a.

Il arrive parfois que les réactions d'oxydoréduction soient simplement définies comme des réactions qu'il est possible de modéliser en faisant intervenir un transfert d'électrons entre différentes molécules. Cette définition est incomplète, car il n'est pas toujours possible d'identifier un simple transfert explicite d'électrons ; il se produit plutôt un transfert d'atomes entre molécules, qui s'avèrent changer certains nombres d'oxydations.

Remarque : lors d'une réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux, à aucun moment n'existe-t-il **d'électrons libres en solution**. Ils sont échangés par différents composés chimiques adjacents sans voyager dans le solvant.

Dans la suite de ce chapitre, on considèrera uniquement des réactions réalisées en milieu aqueux. Cela exclu l'étude de certaines applications industrielles des réactions d'oxydoréduction, comme la production de métaux par réduction d'oxydes métalliques, le plus souvent réalisée en phase liquide / gaz à haute température.

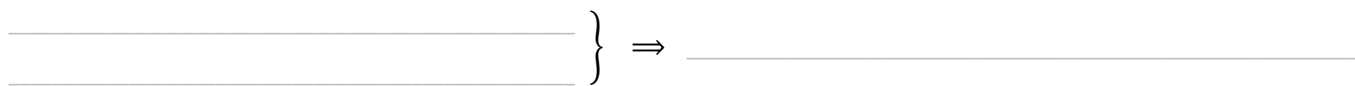
Exemples de réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse

Oxydation du zinc par l'aluminium :

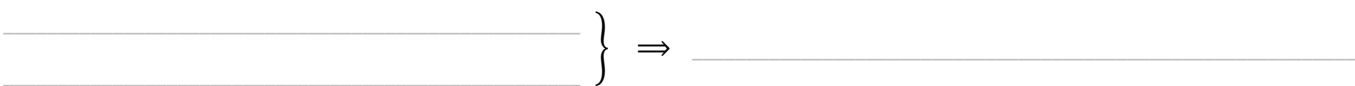


Oxydation du fer en fer (II), en milieu aqueux acide :

^a On veillera à ne pas confondre oxydation et réduction. L'oxygène est un **oxydant** (il est électronégatif, donc à tendance à s'accaparer les électrons d'autre atomes). Un composé chimique est donc **oxydé** lorsqu'il **perd des électrons** ; il est **réduit** lorsqu'il **gagne des électrons** (sa charge est donc réduite). On garde en tête que lors d'une oxydoréduction, **l'oxydant est réduit ; le réducteur est oxydé**.



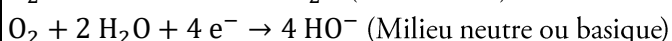
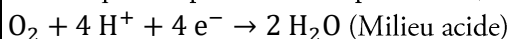
Oxydation du manganèse (II), Mn^{2+} en oxyde de manganèse MnO_4^- en milieu aqueux acide :



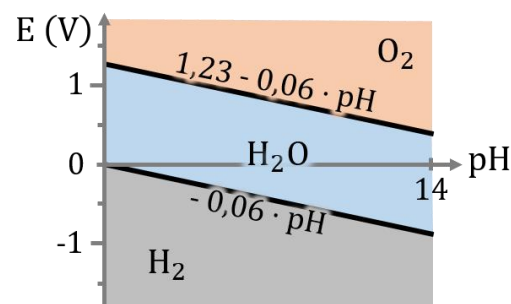
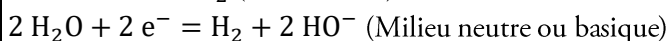
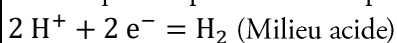
Dans toute la suite, on se rappellera des couples redox de l'eau, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, et des demi-équations redox associées. En effet, comme on considère uniquement des phénomènes en milieu aqueux, les couples de l'eau seront omniprésents dans tous les chapitres d'électrochimie.

Demi-équations redox et diagramme de Pourbaix de l'eau

Demi-équation pour les hauts potentiels (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) :



Demi-équation pour les faibles potentiels (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) :



Remarque : pour passer des demi-équations redox en milieu acide à celles en milieu basique, on ajoute simplement le bon nombre d'ions HO^- de chaque côté de l'équation acide, puis on simplifie.

I.1.B - Réaction électrochimique

On s'intéressera dans la suite à des systèmes qui mettent en jeu un seul couple redox, et où le transfert d'électron est assuré par une électrode métallique liée à un circuit électrique.

Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction lors de laquelle se produit un transfert d'électron entre une espèce chimique ionique en solution et un métal conducteur liée à un circuit électrique.

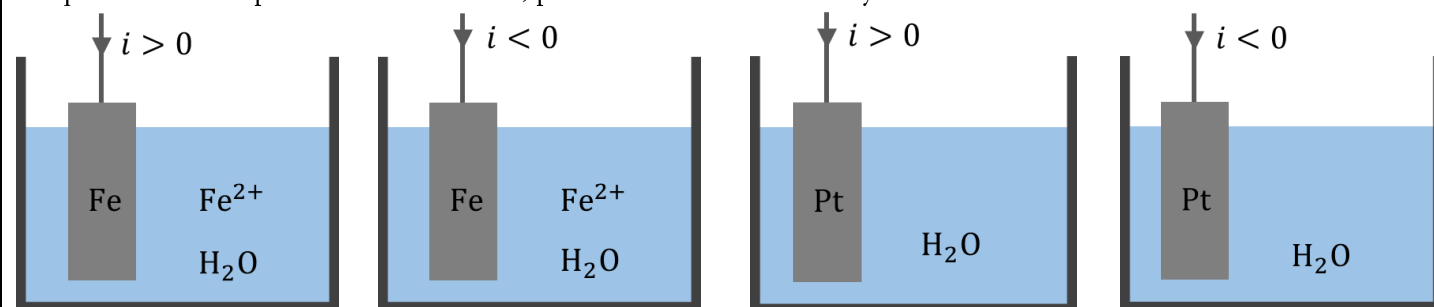
La solution est appelée **électrolyte**, et le métal est l'**électrode**.

Une réaction électrochimique est donc une **réaction hétérogène**, c'est-à-dire qui se produit à l'interface entre deux phases, et non au sein d'une unique phase. Lors d'une réaction électrochimique, un seul couple redox intervient. Le gain ou la perte d'électrons est lié au courant partant ou arrivant de l'électrode.

Exemples de réactions électrochimiques

On impose une intensité entrante dans l'électrode comme indiqué sur chaque image. Dans chaque cas :

Indiquer le sens de déplacement des électrons, puis écrire la demi-réaction ayant lieu à la surface de l'électrode.



Cathode et anode

Si des électrons arrivent dans l'électrode via le fil (donc il y a une réduction à l'interface), c'est une **cathode** ;

Si des électrons quittent l'électrode (donc il y a une oxydation à l'interface), c'est une **anode**.

I.2 - Vitesse de réaction électrochimique

I.2.A - Vitesse de réaction pour une réaction en volume (rappel) et en surface.

Les différentes notions de vitesse de réaction caractérisent l'évolution temporelle de l'avancement. Selon que la réaction se produit dans tout le volume du système ou à une interface entre deux phases, on définit la vitesse de réaction en volume, ou en surface.

Vitesse de réaction en volume (rappel)

Lors d'une réaction homogène (quand tous les composés chimiques sont dans une même phase) d'avancement ξ (en quantité de matière) s'écrivant $0 = \sum_i \nu_i A_i$, la vitesse de réaction est définie par :

Les réactions électrochimiques ne sont pas des réactions qui se produisent en volume, mais à l'interface entre un solide (l'électrode) et un liquide (la solution électrolytique). On quantifie donc la vitesse de réaction d'une autre manière :

Vitesse de réaction surfacique

Lors d'une réaction hétérogène qui se produit à une interface entre deux phases (ici, liquide-solide), d'avancement ξ , la vitesse de réaction est définie par :

Ici, cette surface est la partie de l'électrode solide en contact avec l'électrolyte liquide. Cette définition permet de s'affranchir de la surface active dans l'évaluation de la vitesse surfacique de réaction (une électrode deux fois plus grande aura la même vitesse surfacique de réaction).

Attention : la surface active n'est pas toujours une grandeur facilement mesurable. Les micro-aspirités du matériau peuvent avoir une grande influence sur la surface active.

I.2.B - Lien entre l'intensité et la vitesse de réaction électrochimique

Puisque la réaction est permise par l'arrivée ou le départ d'électrons dans l'électrode, il existe un lien entre l'intensité circulant dans le circuit électrique, et la vitesse de réaction à la surface de l'électrode. Pour établir cette relation, on considère l'exemple de l'oxydation d'un métal quelconque M en ion M^{k+} :

	M	=	M^{k+}	+	$k e^-$
État initial					
Etat quelconque					

Où n_e est la quantité de matière d'électrons produite par la réaction, et donc sortant de l'électrode, vers le circuit (on rappelle que les électrons ne peuvent pas être libres en solution). On peut alors lier la vitesse surfacique de réaction à l'intensité :

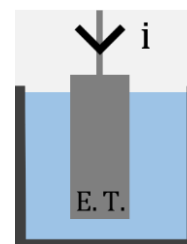
On peut alors isoler l'intensité sortante de l'électrode :

En électrochimie, on impose le sens de la flèche courant comme sur l'image ci-contre.

- Si les électrons entrent dans l'électrode, le courant est donc négatif, $i < 0$;
- Si les électrons sortent (pour aller vers le circuit), le courant est positif, $i > 0$.

En respectant les conventions électrochimiques, on a donc : $i = i_{\text{entrant}} = e N_A k S v_s$

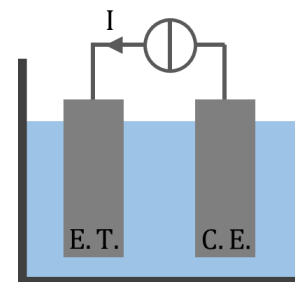
Remarque : on définit souvent la **densité surfacique de courant** par la relation : $j_s = \frac{i}{S} = e N_A k v_s$.



Comme toutes les réactions chimiques, la cinétique des réactions électrochimiques est *a priori* influencée par la température et la pression. Cela dit, le caractère hétérogène de la réaction vient ajouter un autre facteur d'influence : l'état de surface de l'électrode (est-elle propre, décapée, polie, rugueuse ?)

I.3 - Étude expérimentale des réactions électrochimiques

Pour observer une réaction électrochimique à la surface de l'électrode, il est nécessaire de permettre à la charge entrante dans le milieu réactionnel d'en sortir par une autre électrode. On utilise donc une **contre-électrode**, à la surface de laquelle se produira une réaction d'oxydoréduction inverse, libérant ou faisant entrer des électrons dans le circuit, de sorte à ce que le courant entrant/sortant de la première électrode (l'**électrode de travail**) soit exactement celui sortant/entrant de la contre-électrode.



Ce montage pourrait parfaitement convenir si l'objectif était simplement d'imposer un courant dans le système chimique afin de forcer une réaction particulière (comme la réduction d'un métal oxydé sous forme d'ions en solution). Cela dit, pour étudier les réactions électrochimiques, **on souhaite faire le lien entre le potentiel électrique de l'électrode de travail et l'intensité qui s'établit en réaction dans le circuit**. On pourrait penser placer un voltmètre entre l'électrode de travail et la contre-électrode, mais il est nécessaire de rappeler que celui-ci n'indique alors que la **différence de potentiel** entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Or, rien ne garantit que le potentiel de cette dernière reste constant au cours de la réaction qu'on souhaite étudier.

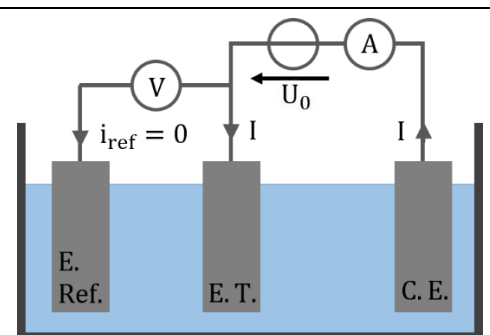
I.3.A - Montage à 3 électrodes

On fait alors usage d'une autre électrode, appelée **électrode de référence**, dont le rôle n'est pas d'intervenir dans la réaction, ni d'être traversée par une intensité, mais simplement de garder un potentiel constant tout au long de l'expérience, de sorte à ce qu'un voltmètre placé entre l'électrode de référence, et l'électrode de travail indique toujours une valeur égale, à une constante près, au potentiel de l'électrode de travail (indépendamment des variations éventuelles du potentiel de la contre-électrode).

Montage à trois électrodes

Le **montage à trois électrodes** permet de connaître (ou d'imposer) la tension entre l'**électrode de travail** et la **contre-électrode**, tout en connaissant à chaque instant le potentiel de l'électrode de travail (via la différence de potentiel avec l'électrode de référence, dont le potentiel est constant).

Ce montage doit savoir être retrouvé de mémoire, et on doit pouvoir justifier de l'utilité de l'électrode de référence.



I.3.B - Électrode de référence

L'électrode de référence est une demi-pile^b qui doit garder un potentiel électrique constant lors de l'expérience. Par convention, on définit le potentiel nul comme celui de l'**électrode standard à hydrogène**, dont la réalisation pratique est impossible (c'est une référence virtuelle, qui fait intervenir des éléments dans leur état standard). On utilise donc des électrodes de référence dont la valeur du potentiel est non-nulle, mais constante. On a donc $U = V_{e.tr.} - V_{ref.} = V_{e.tr.} - cte.$

On pourrait se demander pourquoi il est nécessaire de plonger l'électrode de référence dans le même milieu réactionnel que les deux autres électrodes (puisque'elle n'est pas censée intervenir dans la réaction étudiée, et n'est traversée par aucun courant). C'est qu'en réalité, la mesure donnée par un voltmètre passe invariablement par la mesure d'un courant, certes faible, très souvent négligeable, mais non-nul. Il s'établit un faible courant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, suffisant pour permettre une mesure de tension, mais beaucoup trop faible pour avoir un quelconque effet sur les concentrations des composés en solution, et sur le fonctionnement du couple électrode de travail / contre-électrode. **Ce courant sera toujours négligé.**

^b La notion de demi-pile sera revue dans le chapitre suivant. On rappelle ici qu'une demi-pile est un système physico-chimique qui réunit les deux espèces redox d'un même couple (susceptible d'être le lieu d'une demi-réaction redox). La réunion de deux demi-piles via deux électrodes et un pont salin constitue une pile.

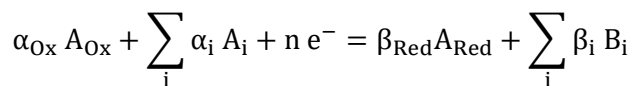
II - COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL D'UN COUPLE REDOX

II.1 - Loi de Nernst d'un couple redox

On rappelle la loi de Nernst, abordée en première année :

Loi de Nernst (rappel)

La loi de Nernst indique le potentiel d'un couple redox lorsque l'équilibre entre la forme réduite et oxydée est atteint. On considère la demi-équation suivante :



Dans laquelle les composés A_i et B_i peuvent être H_2O , H^+ , HO^- , etc. Le potentiel à l'équilibre est donné par :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \cdot \prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{Red}}} \cdot \prod_i a_{B_i}^{\beta_i}} \right) = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha_{\text{Ox}}} \cdot \prod_i a_{A_i}^{\alpha_i}}{a_{\text{Red}}^{\beta_{\text{Red}}} \cdot \prod_i a_{B_i}^{\beta_i}} \right)$$

Les quantités $E_{\text{Ox/Red}}^0(T)$ sont des grandeurs standard tabulées (donc à pression standard), et à $\text{pH} = 0$. La loi de Nernst doit donc toujours être écrite dans un milieu acide (avec des ions H^+ , et non pas HO^-).

Un exemple pour comprendre – Potentiel de Nernst de quelques couples électrochimiques

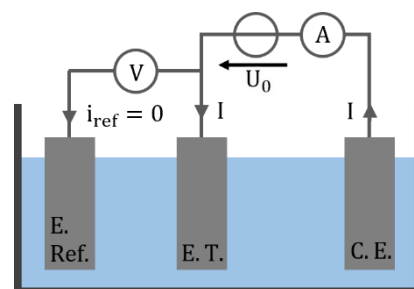
Déterminer l'expression du potentiel à l'équilibre des couples redox suivants : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Zn^{2+}/Zn et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Quel est l'effet d'une augmentation du pH sur ces équilibres entre forme oxydée et réduite ?

- $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+} \rightarrow E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$
- $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn} \rightarrow E = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^0}\right)$
- $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow E = E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}) + 0,059 \cdot \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$

À la surface d'une électrode, les transformations entre formes réduites et oxydées nécessitent une arrivée ou un départ d'électrons, donc un courant électrique. Parallèlement, l'équilibre entre ces deux formes est associé à un certain potentiel électrique. On comprend donc qu'une modification du potentiel d'électrode aura un effet sur le courant et l'équilibre redox, et vice-versa. Les parties suivantes s'attachent à décrire cette dépendance par l'étude de **courbes intensité-potentiel**.

II.2 - Construction de la courbe intensité-potentiel

L'objectif de cette partie est de comprendre l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues à l'aide d'un montage à 3 électrodes. **Pour réaliser ces courbes**, on fait varier la tension de consigne U_0 , puis on lit la valeur du potentiel d'électrode de travail sur le voltmètre (en tenant compte du potentiel de l'électrode de référence), et l'intensité circulant dans l'électrode sur l'ampèremètre. On peut alors tracer la valeur de l'intensité I traversant l'électrode en fonction du potentiel de l'électrode de travail E .



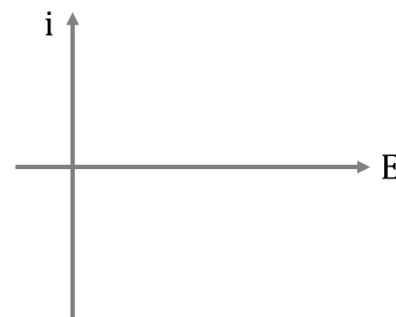
Si on prend l'exemple du couple fer (II) / fer (III) présents sous forme d'ions en solution, l'équilibre chimique impose le potentiel du milieu (donc de l'électrode) :

Si le générateur de tension impose un potentiel E' , l'équilibre se déplace pour que cette relation reste valable. Plus précisément :

- Si $E' > E$, la quantité $0,06 \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ doit augmenter, c'est-à-dire qu'il y a formation de Fe^{3+} (oxydation de Fe^{2+}) ;
- Si $E' < E$, la quantité $0,06 \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ doit diminuer, c'est-à-dire qu'il y a formation de Fe^{2+} (réduction de Fe^{3+}).

Tracé d'une courbe intensité-potentiel

- Si on impose $E_{E.T.} > E_{Nernst}$, alors $i \geq 0$, le système subit une oxydation à l'électrode de travail ;
- Si on impose $E_{E.T.} < E_{Nernst}$, alors $i \leq 0$, le système subit une réduction à l'électrode de travail ;
- Si $E_{E.T.} = E_{Nernst}$, alors $i = 0$, le système est à l'équilibre chimique.



Remarque : si on impose un potentiel supérieur à E_N pendant un temps long, il n'y aura pas de conversion infinie de l'oxydant en réducteur ; le courant finit donc toujours par revenir à une valeur nulle (ne serait-ce que lorsqu'un des réactifs est entièrement consommé). Il faut donc interpréter l'intensité de ces courbes comme la valeur prise pendant un temps bref (avant que les concentrations aient pu varier significativement).

L'allure de ces courbes est bien sûr variable selon le couple redox considéré. Dans la partie suivante, on détaille les différentes formes que peuvent prendre des courbes.

II.3 – Cinétique des couples redox

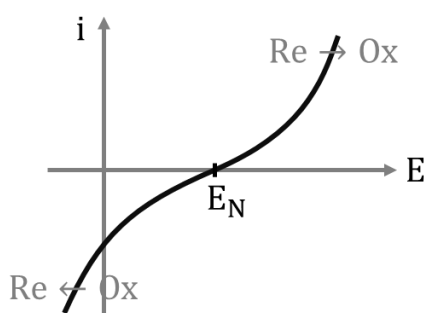
II.3.A – Proche du potentiel d'équilibre : couples rapides et couples lents

La relation de Nernst semble indiquer que la moindre déviation du potentiel de Nernst résulte en un déplacement de l'équilibre chimique du système. C'est oublier que **la relation de Nernst est une relation thermodynamique, qui ne présume en rien de la réalisation réelle de la réaction.**

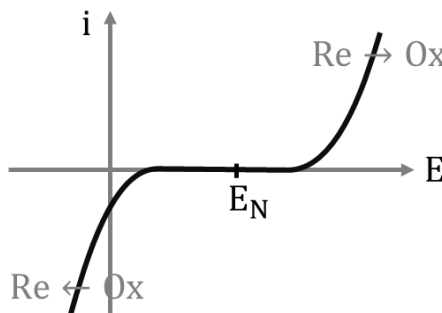
Il arrive souvent qu'il soit nécessaire de dévier suffisamment du potentiel de Nernst pour qu'une réaction d'oxydation ou de réduction commence (c'est-à-dire que l'intensité circule).

Couple redox rapide / lent

Couple rapide : Le transfert de charge se fait aisément. Toute déviation du potentiel de Nernst engendre un courant, et donc un déplacement d'équilibre.



Couple lent : Le transfert de charge se fait difficilement. Un courant ne s'établit qu'après le dépassement d'un seuil d'écart au potentiel de Nernst.



η_c est la **surtension cathodique** (en réduction)

η_a est la **surtension anodique** (en oxydation)

Remarques :

- Les surtensions en oxydation et réduction (η_a et η_c) peuvent être différentes. Cela dit, un couple lent (rapide) dans un sens l'est aussi dans l'autre sens.
- Si la forme oxydée et réduite sont toutes deux en solution (comme Fe^{3+}/Fe^{2+}), la valeur de la surtension peut dépendre de la nature de l'électrode (c'est pourquoi on parle parfois, plus rigoureusement de *système* lent ou rapide). Par exemple, le couple H^+/H_2 en réduction présente une surtension de 100 mV sur le platine, 400 mV sur le fer, et 800 mV sur le zinc.

Le caractère lent ou rapide d'un couple redox s'explique par la plus ou moins grande difficulté à réaliser les étapes de la transformation chimique, c'est-à-dire :

- L'aisance avec laquelle les électrons « sautent » de l'électrode à l'espèce accepteuse en solution ;
- L'ampleur de la réorganisation moléculaire qui se produit lors de la transformation $Ox \leftrightarrow Red$.

II.3.B - Loin du potentiel d'équilibre : palier de diffusion

Lorsqu'on s'éloigne du potentiel de Nernst, la valeur de l'intensité n'augmente pas indéfiniment. Pour expliquer cela, on considère une réaction qui se produit à l'interface électrode/solution, et qui consomme au moins une espèce chimique sous forme de soluté.

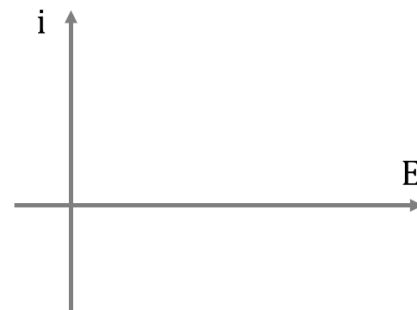
Lors de cette réaction, le soluté réagit uniquement à la surface de l'électrode. Pour que la réaction se produise dans la durée, il est nécessaire que le soluté environnant diffuse vers la surface. Lorsque la vitesse de réaction devient suffisamment grande, cette diffusion devient le facteur limitant qui borne la vitesse de réaction (donc l'intensité) à une valeur maximale.

Palier de diffusion

Lorsque la cinétique de réaction est limitée par le transfert de matière de la solution vers la surface, le courant électrique atteint une valeur maximale appelé « **courant limite de diffusion** » (noté i_d sur le graphique ci-contre).

Le palier atteint par la courbe $i - E$ est appelé « **palier de diffusion** ».

La valeur du palier est **proportionnelle à la concentration** du soluté.



En agitant la solution, le soluté peut être amené à la surface de l'électrode par convection ; on peut alors repousser le palier de diffusion à une valeur plus élevée.

Remarque : Le palier de diffusion n'est présent **que lorsqu'un soluté doit diffuser vers l'électrode** afin que la réaction se produise. Lorsque c'est le métal de l'électrode qui est directement consommé, ou le solvant lui-même, il n'existe **pas de palier de diffusion**.

Application – Courbe intensité-potentiel du zinc

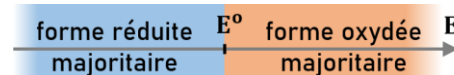
Déterminer l'allure de la courbe $i-E$ du couple Zn^{2+}/Zn , pour une concentration $[\text{Zn}^{2+}] = c_0 = 10^{-2} \text{ mol}$, puis $[\text{Zn}^{2+}] = 2 c_0$. On considèrera que la solution n'est pas agitée, que ce couple est lent (de surtensions cathodique et anodique de 0,2 V), et que $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,76 \text{ V}$.

II.4 - Prédominance des espèces chimiques

II.4.A - Lien avec les diagrammes de prédominance

Diagramme de prédominance (rappel)

Un diagramme de prédominance est une représentation des formes redox majoritaires en fonction du potentiel E de la solution.



Remarque : ces diagrammes se déduisent de la relation de Nernst du couple redox considéré. Lorsque l'équilibre chimique fait intervenir la concentration en ions H^+ , il est possible de placer le pH en axe des abscisses (et le potentiel en ordonnée) afin d'obtenir un diagramme potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix).

III - COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL DE PLUSIEURS COUPLES REDOX

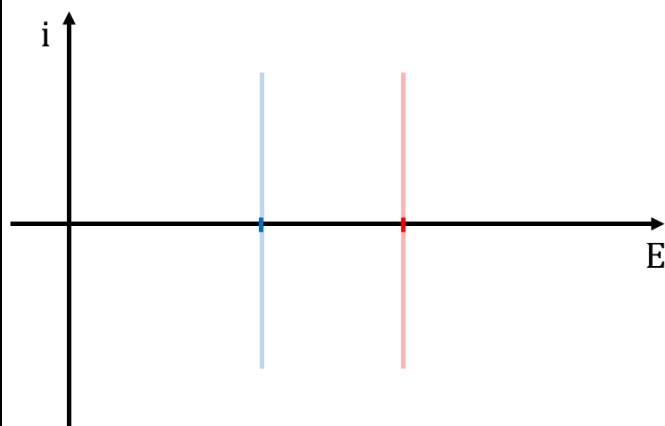
Jusqu'à maintenant, on a considéré qu'un seul couple redox était susceptible de subir une réduction ou une oxydation à l'électrode de travail (il existe bien sûr d'autres réactions susceptibles de se faire sur la contre-électrode, mais on ne les considère pas ici). Dans cette partie, on verra comment construire le courbe intensité-potentiel d'un mélange faisant intervenir plusieurs couples redox.

III.1 - Espèces en quantités comparables dans le milieu réactionnel

Courbe intensité-potentiel d'un mélange

Lorsque plusieurs espèces chimiques sont présentes en **concentrations comparables**, on ajoute les courbes intensité-potentiel de chaque constituant pour obtenir l'allure de la courbe totale (chaque réaction électrochimique se produit en parallèle).

Un exemple pour comprendre – Courbe intensité-potentiel de deux couples



Une électrode d'argent est plongée dans un électrolyte contenant des ions Ag^+ , I_3^- et I^- , appartenant aux couples redox suivants :

- $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

On a $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, et $[\text{I}_3^-] = [\text{I}^-] \sim 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On considérera que le coefficient de diffusion des ions I^- est plus grand que celui des ions Ag^+ , lui-même plus grand que celui de I_3^- . Tous les couples redox sont rapides.

Tracer les courbes $i - E$ individuelles, puis la courbe globale.

III.2 - Espèces dont l'une est en large excès

III.2.A - Cas d'un métal impur

Courbe intensité-potentiel d'un mélange dont l'un des composants est en large excès

Lorsque plusieurs espèces chimiques actives sont présentes, mais que l'une d'entre elles est en large excès, seule cette dernière détermine le courant et/ou le potentiel de l'électrode de travail. Dans ce cas, les autres couples redox présents subissent le potentiel, et réagissent en conséquence.

Il ne faut pas oublier que lors du tracer d'une courbe intensité-potentiel, des réactifs sont consommés. Pour qu'une intensité puisse exister pendant un temps mesurable, il est nécessaire que le réactif consommant ou libérant les électrons soit présent en quantité suffisante dans le milieu réactionnel (sinon, l'intensité retourne rapidement à une valeur nulle). Dans le cas où une espèce est présente en très faible quantité, sous forme d'impuretés, elle va certes contribuer au courant, mais de manière négligeable par rapport au composant principal du mélange : soit elle va être très rapidement épuisée, soit elle est consommée si lentement que sa contribution au courant global est négligeable.

Application – Purification du cuivre

L'étape finale de purification du cuivre passe par la mise en solution forcée d'une anode de cuivre impur (environ 99 % de cuivre, et 1% de plomb et d'argent).

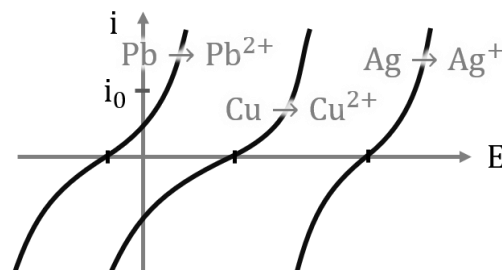
$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

L'intensité est imposée par un générateur à la valeur i_0 représentée sur le schéma.

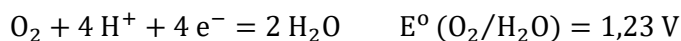
Les ions plomb en solution précipite avec des ions sulfates présents en solution.

Expliquer le fonctionnement de la purification du cuivre.

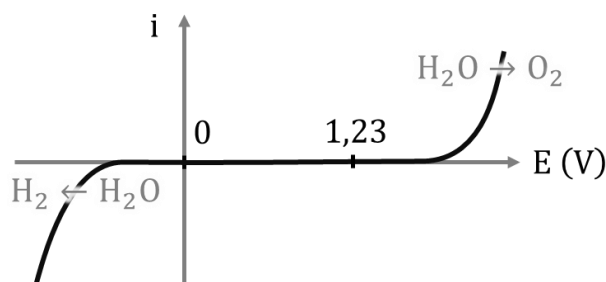


III.2.B - Cas du solvant

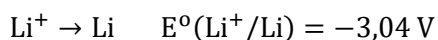
Dans tout ce chapitre, on a considéré des réactions en milieu aqueux. Or on sait que l'eau est une espèce amphotère (c'est-à-dire, un ampholyte) : elle peut intervenir en tant que réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Lorsqu'on pousse le potentiel d'une solution aqueuse vers des valeurs faibles ou élevées, on doit pouvoir observer la transformation du solvant. Les demi-équations des couples redox de l'eau ont été rappelées au début du chapitre. On les rappelle ici, uniquement en milieu acide :



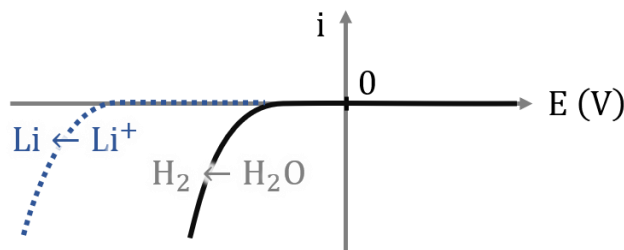
Les deux couples de l'eau sont lents, voire très lents sur la majeure partie des électrodes. Les surtensions anodiques et cathodiques sont souvent de l'ordre de plusieurs centaines de millivolts. Entre la zone d'oxydation et de réduction de l'eau, elle ne réagit pas : cet intervalle est appelé « domaine d'inertie électrochimique de l'eau ».



Le fait d'utiliser l'eau comme solvant prive l'accès à certaines réactions électrochimiques. Par exemple, considérons la réaction de réduction du lithium :



Si on baisse le potentiel de l'électrode de travail dans une solution d'ions lithium aqueux, on va d'abord transformer l'eau en dihydrogène, et cette transformation ne connaîtra pas de pallier de diffusion, puisque l'eau est omniprésente. Il sera impossible de baisser le potentiel jusqu'à réduire le lithium (l'intensité augmentera de manière très importante avant d'atteindre le potentiel requis).



Murs du solvant

Les deux zones de réactions de l'eau sont appelées les « **murs du solvant** ». Il est impossible de réaliser des transformations électrochimiques hors du **domaine d'inertie électrochimique** de l'eau.

Remarque : Pour oxyder le lithium, ou d'autres couples redox au-delà des murs du solvant, il suffit de choisir un solvant dont le domaine d'inertie électrochimique est plus large, ou placé de manière plus adaptée à l'opération souhaitée.

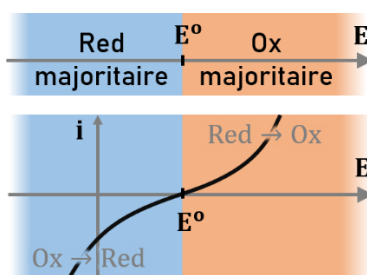
IV - THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

IV.1.A - Lien avec les diagrammes de prédominance

Il faut toujours se rappeler qu'en chimie, les raisonnements thermodynamiques sont des comparaisons entre un état final et un état initial. Quand bien même l'état final serait bien plus favorable, il est possible qu'un état intermédiaire soit si difficilement accessible que la réaction soit quasi-impossible ; on peut parler de **blocage cinétique** (un blocage cinétique est souvent le signe qu'un état intermédiaire nécessaire à la transformation est difficilement réalisable).

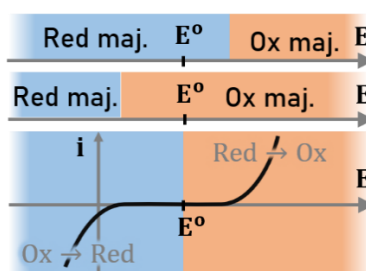
Le diagramme de prédominance est établi sur des considérations thermodynamique uniquement. Les courbes intensité-potentiel, elles, représentent la cinétique de la réaction électrochimique. Il est donc utile de confronter les deux, puisqu'il est tout à fait possible qu'une transformation thermodynamiquement favorable soit cinétiquement bloquée.

On considère dans la suite un couple redox, dont la relation de Nernst s'écrit : $E_N \approx E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + 0,059 \cdot \log([\text{Ox}]/[\text{Red}])$. Si on se place à concentration égale en oxydant et réducteur, l'équilibre implique $E_N = E^\circ$. À partir de cette situation, si le couple est rapide ou lent, on peut établir les diagrammes suivants :



Couple rapide :

Le diagramme de prédominance correspond aux courbes intensité-potentiel.



Couple lent :

Il existe des zones de potentiel dans lesquelles une réaction redox devrait se produire, mais est cinétiquement bloquée. On peut parler de prédominance apparente pour des raisons cinétiques.

Cet exemple est un des nombreux cas dans lesquels les **considérations thermodynamiques ne suffisent pas** à prédire le comportement du système. On se rappellera que l'aspect cinétique et thermodynamique sont tous deux essentiels pour décrire correctement les transformations chimiques (et souvent, les transformations physiques).

IV.2 - Aspects thermodynamiques des réactions

IV.2.A - Constante d'équilibre

Constante d'équilibre et potentiel standard (rappel)

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction entre un oxydant noté Ox et un réducteur noté Red s'exprime :

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

Où n_e est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction.

Si on considère que la réaction est totale lorsque $K > 10^3$, alors cela correspond à :

Il suffit donc d'une différence de quelque 0,1 V pour qu'une réaction d'oxydoréduction puisse être considérée totale (voire encore moins si plusieurs électrons sont échangés lors de la réaction).

IV.2.B - Règle du gamma

La règle du gamma est une représentation permettant de prévoir sans calcul si une transformation est thermodynamiquement possible ou non, c'est-à-dire concrètement si sa constante d'équilibre est supérieure ou inférieure à 1.

Un exemple pour comprendre – Utilisation de la règle du gamma

En utilisant les potentiels standards des couples représentés sur l'axe ci-contre, déterminer si :

- Une réaction entre Cu^{2+} et Pb est possible ;
- Une réaction entre Zn^{2+} et Pb est possible.

	E°	
$\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34 V	
$\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13 V	
$\text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76 V	

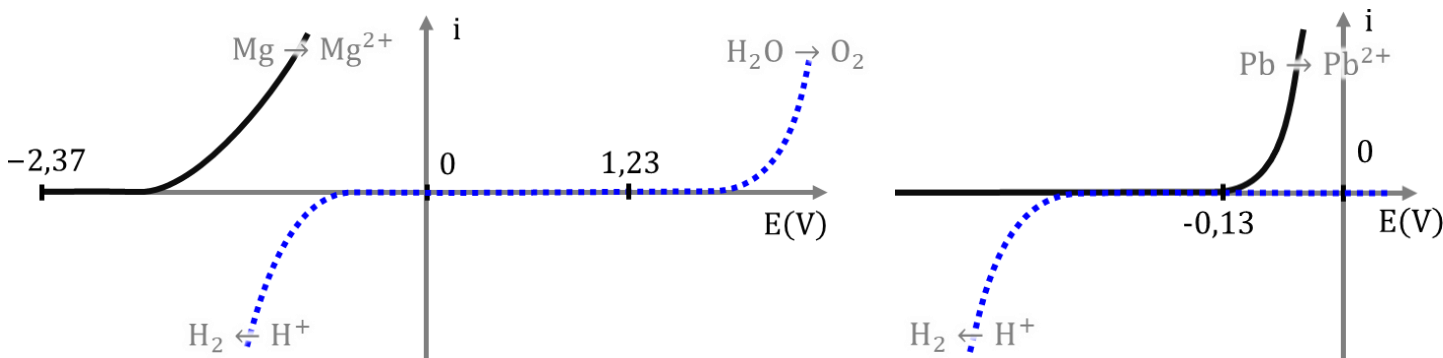
IV.3 - Aspects cinétiques des réactions dans une pile

IV.3.A - Courant anodique et cathodique

Lors d'une réaction spontanée (sans générateur de tension ou de courant), le courant ne peut pas être apporté ou retiré du système : le courant d'oxydation (anodique) doit être exactement opposé au courant de réduction (cathodique). Lors de la réaction, on appelle **potentiel mixte** E_m la valeur du potentiel du système pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

Un exemple pour comprendre – Potentiel mixte (et blocage cinétique)

On étudie la stabilité du magnésium ($E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$) et du plomb ($E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$) en milieu acide ($E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$). On représente les courbes intensité-potentiel ci-dessous. On remarque que la surtension cathodique du couple H^+/H_2 est nettement plus élevée sur le plomb que sur le magnésium.



1. Montrer que ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles.
2. Indiquer les différentes surtensions visibles sur les courbes.
3. Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le magnésium. Conclure.
4. Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le plomb. Conclure.

Potentiel redox non-imposé dans un mélange

Dans un système électrochimique, le potentiel d'oxydoréduction E prend une valeur identique pour tous les couples du système.

- lorsque le système est à l'équilibre, E vérifie les lois de Nernst relatives à chaque couple ;
- lorsque la réaction est en cours, E est contraint par les courbes intensité-potentiel.

Attention : La relation de Nernst n'est valable qu'à l'équilibre d'un système. Elle ne peut être appliquée lorsqu'une transformation chimique est en cours.