

- **Migration**

La migration de l'espèce électroactive peut être gênante; on peut la rendre négligeable en ajoutant une espèce très mobile et non électroactive dans le domaine d'étude, en forte concentration par rapport à l'espèce électroactive; il s'agit d'un électrolyte support (KCl, KNO₃, acides,...) qui assure alors l'électroneutralité en chaque point de la solution.

- **Diffusion**

La diffusion de l'espèce électroactive qui réagit à l'électrode existe dans tous les cas et peut se trouver être le phénomène prépondérant si la convection et la migration sont rendues négligeables (cf. Remarques précédentes).

La vitesse de disparition de l'espèce qui augmente avec le potentiel E devient alors, pour une certaine valeur de E , égale à la vitesse de diffusion.

Lorsqu'une augmentation de potentiel n'entraîne plus d'augmentation de la vitesse d'échange des électrons, on a atteint le régime de diffusion limite. Ce phénomène étant dû au gradient de concentration, la vitesse de diffusion limite, donc l'intensité limite, est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive et au nombre d'électrons échangés. Cette propriété est largement utilisée dans les applications analytiques.

- **Conclusion**

- si l'on ne prend aucune précaution particulière, l'étape de migration est cinétiquement déterminante (la vitesse de transfert de charges augmente avec le potentiel de l'électrode);

- si l'on se place en régime de diffusion, c'est ce phénomène qui devient cinétiquement déterminant.

c) **Mode d'étude**

La cinétique du phénomène d'oxydo-réduction à l'électrode est caractérisée par la vitesse d'échange des électrons et mesurée par la densité de courant, j , (intensité par unité de surface de l'interface électrode-solution) traversant l'électrode.

Il est facile de mesurer l'intensité de courant, i , passant dans une électrode en fonction du potentiel imposé à cette électrode (par rapport à une référence, par exemple l'ECS);

On tracera donc des courbes $i = f(E)$.

2.2 Étude du système Fe(III)/Fe(II) sur une électrode de platine

2.2.1 Mode opératoire

* Pour le tracé de la courbe anodique $i_a = f(E_a)$, la cellule électrochimique sera constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium à 0,1 mol L⁻¹ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol L⁻¹;

- une électrode de travail en platine;
- une électrode auxiliaire en platine;
- une électrode de référence ECS qu'il est vivement recommandé de protéger de la solution étudiée par une allonge de protection remplie d'une solution saturée en KCl.

* Relever des mesures de i_a et E_a en couvrant régulièrement l'échelle d'intensité de valeurs régulièrement espacées (jusqu'à environ 2 mA si l'on utilise des électrodes de Pt dont le fil a un diamètre d'environ 1 mm et une longueur d'environ 11,5 mm).

* Pour le tracé de la courbe cathodique $i_c = f(E_c)$, la cellule électrochimique sera constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol L^{-1} ;
- les mêmes électrodes que précédemment.

* Les mesures i_c et E_c seront relevées dans les mêmes conditions.

* Tracer les deux courbes sur le même graphe avec la convention $i_a > 0$ et $i_c < 0$. En déduire la courbe $i_t = i_a + i_c = f(E)$ et la porter sur le même graphe.

Remarque : la protection de l'électrode au calomel est impérative car la diffusion des solutions à l'intérieur de l'électrode entraînerait, à la suite des deux manipulations précédentes, un mélange des solutions des ions hexacyanoferrate(II) et hexacyanoferrate(III) qui conduisent à la formation d'une espèce qui colorerait en bleu la solution à l'intérieur de l'électrode, (cf. figure 3).

2.2.2 Résultats et interprétation

Les courbes obtenues sont données figure 4.

* La courbe $i_t = f(E)$ correspond au comportement d'un mélange des deux espèces électroactives. Elle coupe l'axe des potentiels en un point unique d'abscisse E_{eq} correspondant à $i_t = 0$, obtenu pour $|i_a| = |i_c|$.

Cela signifie qu'une électrode de platine (reliée à une électrode de référence) plongeant dans une telle solution donnerait un potentiel stable. La valeur $E_{\text{eq}} + E_{\text{réf}}$ peut être comparée à la valeur du potentiel d'oxydo-réduction déterminée par l'équation de Nernst. Le calcul sera conduit en tenant compte des activités et non pas des concentrations.

* L'examen de la courbe $i_t = f(E)$ montre également qu'il suffit de s'éloigner légèrement de la valeur E_{eq} (on dira qu'il suffit d'imposer une très faible surtension η par rapport au potentiel d'équilibre) pour observer une intensité de courant notable. On est donc en présence d'un système rapide.

* Les paliers horizontaux, obtenus pour des surtensions η_a et η_c d'environ $\pm 100 \text{ mV}$ par rapport au potentiel d'équilibre, mettent en évidence la limitation de l'intensité par le phénomène de diffusion de l'espèce électroactive; ce phénomène est visible ici grâce à la présence de la solution de KCl jouant le rôle d'électrolyte support (cf. 2.1.3.b.).

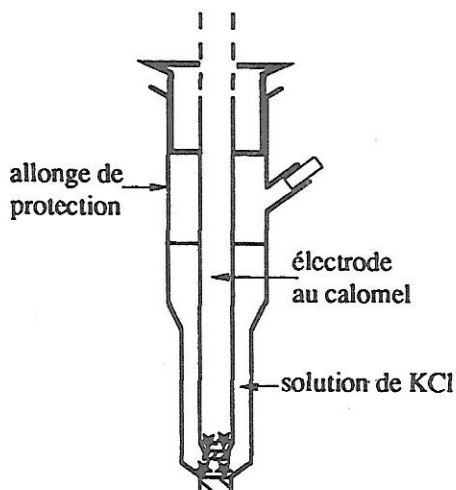
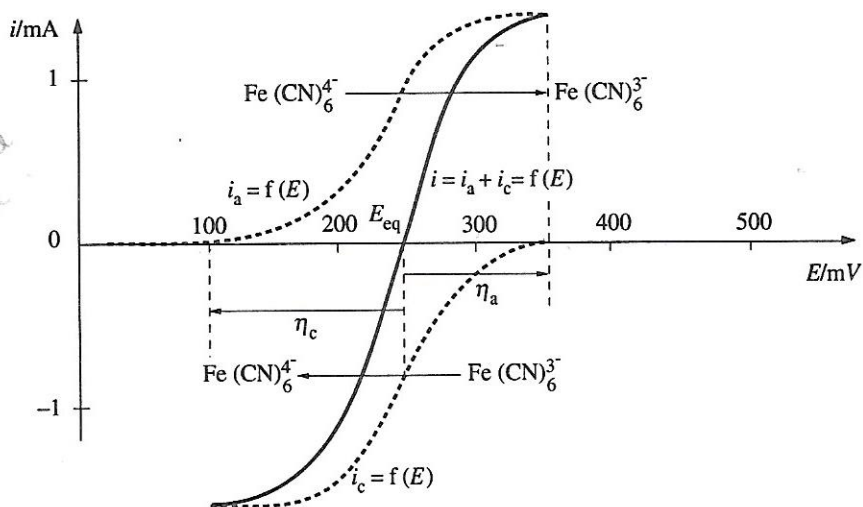


Figure 3. – Allonge de protection pour électrode au calomel

Figure 4. – Courbes $i = f(E)$ pour le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. $E = E_T - E_{\text{ECS}}$

2.3 Étude du couple $\text{H}_{\text{aq}}^+/\text{H}_2$ sur diverses électrodes

2.3.1 Mode opératoire

Cellule électrochimique :

- solution d'acide perchlorique à 1 mol L^{-1} ;
- électrode de travail successivement en platine, fer (acier inox), mercure;
- électrode auxiliaire en platine.