

Electrochimie

**Agrégation de Sciences Physiques
Option Physique**

2019-2020

Claire COLONNA

claire.colonna@sorbonne-universite.fr

1 Rappels sur les réactions d'oxydo-réduction

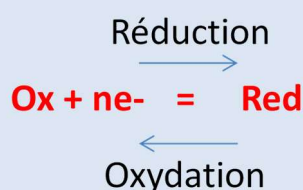
1.1 Définitions

1.1.1 Couple oxydant/réducteur

Un **réducteur** est une espèce (atomique, moléculaire ou ionique) susceptible de céder un ou plusieurs électrons

Un **oxydant** est une espèce (atomique, moléculaire ou ionique) susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

A tout oxydant correspond un réducteur, selon le schéma formel appelé **demi-équation d'oxydoréduction** (ou **rédox**) :



- Une réduction correspond à un gain d'électron(s) pour l'élément étudié ;
- Une oxydation correspond à une perte d'électron(s) pour l'élément étudié.

1.1.2 Nombre (ou degré) d'oxydation

➤ Définition :

Le nombre (ou degré) d'oxydation est un **concept** introduit pour déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Il correspond à la différence d'électrons de valence entre l'atome isolé et l'atome lorsque l'atome est dans son édifice, toutes les liaisons étant considérées comme purement ioniques.

➤ Propriétés et utilisation du nombre d'oxydation.

Dans un couple rédox, l'étude du n.o. permet d'identifier l'oxydant et le réducteur :

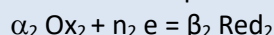
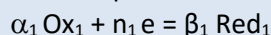
- Plus le n.o. de l'élément considéré dans une entité donnée est élevé, plus l'élément est dans un état oxydé. Il cherchera donc à se réduire lors d'une réaction rédox : il est l'oxydant du couple.
- Plus le n.o. de l'élément considéré dans une entité donnée est faible, plus l'élément est dans un état réduit. Il cherchera donc à s'oxyder lors d'une réaction rédox : il est le réducteur du couple.

Au cours de la réaction, l'étude de la variation du n.o. permet de déterminer si l'on a à faire à une oxydation ou à une réduction :

- Lorsque le n.o. d'un élément augmente, il subit une oxydation (il perd des électrons).
- Lorsque le n.o. d'un élément diminue, il subit une réduction (il gagne des électrons).

1.1.3 Réaction d'oxydoréduction ou réaction rédox

Une **réaction d'oxydoréduction ou rédox** correspond à un échange d'électrons entre deux couples :



a pour équation bilan : $n_2 \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 \beta_2 \text{Red}_2 = n_1 \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 \beta_1 \text{Red}_1$

Une équation d'une réaction rédox ne fait pas apparaître les électrons transférés dans l'équation bilan.

On définit Q_r le quotient réactionnel $Q_r = \frac{a_{\text{Ox}_1}^{\alpha_1 n_2} a_{\text{Red}_2}^{\beta_2 n_1}}{a_{\text{Ox}_2}^{\alpha_2 n_1} a_{\text{Red}_1}^{\beta_1 n_2}}$:

1.1.4 Ampholyte rédox ; réactions de dismutation et de médiamutation

Un **ampholyte** (adjectif dérivé : amphotère ; on parle donc d'« espèce amphotère ») est un composé à la fois oxydant dans un couple et réducteur dans un autre.

Lors d'une réaction de dismutation, une espèce amphotère réagit sur elle-même, jouant à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

Une **médiamutation** est la réaction inverse de la dismutation.

1.2 Les cellules électrochimiques

1.2.1 Demi-cellule

Une **demi-cellule** est l'ensemble constitué par les deux espèces Ox et Red d'un couple rédox et d'un électrolyte en contact avec un conducteur électronique. Le conducteur peut être, ou non, une des espèces Ox ou Red du couple.

On parle également d'**électrode**.

Ex :

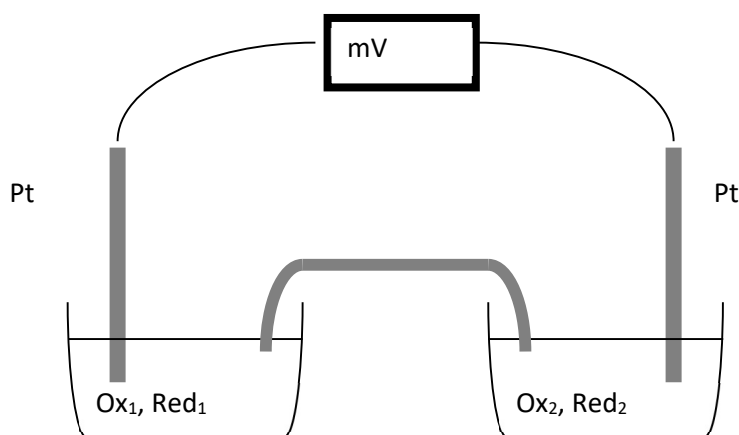
- lame d'un métal Cu plongeant dans l'un de ses sels $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$: couple : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$

- Fil de platine (conducteur) plongeant dans une solution contenant des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$: couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.
- Fil de Pt plongeant dans une solution contenant $\text{H}^+(\text{aq})$ et où barbote du $\text{H}_2(\text{g})$: couple $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$

Par définition :

- L'**anode** est le siège de l'oxydation,
- La **cathode** est le siège de la réduction

1.2.2 Cellule électrochimique – force électromotrice




Une **cellule électrochimique** (ou « cellule galvanique ») est l'ensemble constitué par deux demi-cellules.

On parlera :

- De « **pile** » si elle transforme une énergie chimique en énergie électrique (générateur électrique)
- d'**électrolyseur** (ou « cellule électrolytique ») dans le cas contraire (récepteur électrique).

Dans le cas où la réaction directe peut avoir lieu entre les différentes espèces, on sépare les demi-piles pour obliger les électrons à circuler par le circuit extérieur. On ajoute alors une séparation entre les demi-piles qui doit assurer la conduction du courant (c'est-à-dire l'égalité des potentiels des solutions en l'absence de courant) en assurant l'électroneutralité des électrolytes par échange d'ions. On parle de jonction électrolytique, ou de pont salin, où l'électrolyte est fixé dans un gel, paroi poreuse. Le pont salin se comporte comme une résistance.

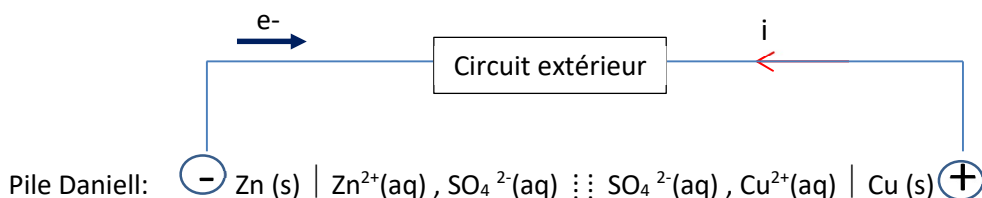
 Les porteurs de charges qui transitent par le pont salin sont des IONS et non des électrons.

Dans ce cours, on abordera principalement le principe des piles.

➤ Représentation conventionnelle des cellules électrochimiques

- Une barre verticale | représente une jonction entre deux phases différentes
- Une double barre verticale || représente une jonction électrolytique.

Ex : $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \parallel \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}), \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}(\text{s})$.



Pour une pile, le sens conventionnel est tel que les électrons vont de l'électrode de gauche à l'électrode de droite à travers un conducteur les reliant à l'extérieur de la cellule.

➤ Fonctionnement de la pile

- Lorsque le circuit est fermé, les électrons circulent (la pile débite), C'est donc un système **hors-équilibre** qui évolue vers son état d'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est « morte » : il n'y a alors plus de circulation d'électrons, donc plus de changement de quantité de matière.
- Lorsque le circuit est ouvert (ou que la pile est branchée aux bornes d'un millivoltmètre dont la résistance, supposée infinie, le fait se comporter comme un interrupteur ouvert), les électrons ne peuvent pas circuler : la réaction est bloquée dans un état **hors-équilibre**.

➤ Polarité et sens de circulation des électrons

Dans le circuit électrique extérieur à la pile, les électrons circulent de l'anode vers la cathode et le courant électrique circule de la cathode vers l'anode.

Lors du fonctionnement d'une pile, l'anode constitue le pôle « - » et la cathode le pôle « + »

Exemple : dans la pile Daniell, les électrons libérés par l'oxydation du zinc partent vers le pôle « + » de la pile. Le pôle négatif est donc la plaque de zinc et le pôle positif la plaque de cuivre.

⚠ Il ne faut pas associer un nom à la polarité de l'électrode car, en cas d'électrolyse, la situation s'inverse et provoque des confusions... La définition de l'anode et de la cathode donnée au début du chapitre est, quant à elle, toujours exacte.

➤ Mouvement des porteurs de charges

Les électrons circulent dans le circuit électrique de l'anode vers la cathode.

Les cations du pont salin se déplacent vers la demi-pile cathodique (pour assurer l'électroneutralité de l'électrolyte qui s'appauvrit en cation métallique)

Les anions du pont salin se déplacent vers la demi-pile anodique (pour assurer l'électroneutralité de l'électrolyte qui s'enrichit en cation métallique)

Remarque : il est cependant possible que, dans les textes, la convention ne soit pas respectée : c'est le cas des problèmes où l'on demande de trouver les signes des électrodes (ben oui... sinon, c'est trop simple !...)

➤ Différence de potentiel (ddp) d'une cellule électrochimique

Par convention, la ddp (pour « différence de potentiel ») d'une pile, encore appelée « **force électromotrice** » d'une pile (fem), est la différence entre le potentiel électrique de sa borne de droite et le potentiel électrique de sa borne de gauche, en circuit ouvert ($i = 0$) c'est-à-dire quand elle ne débite pas :

Par convention, elle s'écrit : $e_{\text{pile}} = E_D - E_G$ avec E_D = potentiel de la demie-cellule de droite
 E_G = potentiel de la demie-cellule de gauche

Elle s'exprime en volt.

C'est cette grandeur que l'on mesure lorsque l'on branche un millivoltmètre aux bornes de la pile.

Un système est dans les conditions standards lorsque les activités de tous les constituants de la pile sont égales à 1 (en particulier sous une pression P égale à $P^\circ = 1$ bar et toutes les concentrations égales à $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Lorsque tous les constituants de la pile sont dans les conditions standards, la ddp de la pile est la **ddp standard** notée e° .

1.3 Potentiel d'électrode

1.3.1 Définition théorique

$$E (\text{Ox/Red}) = V_{\text{métal}} - V_{\text{solution}}$$

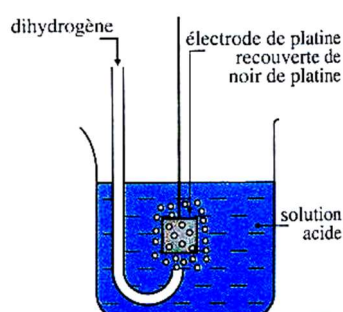
1.3.2 Définition expérimentale

➤ Différence de potentiel entre électrodes - électrode de référence

Seules les différences de potentiel sont mesurables expérimentalement.

On utilise donc une **référence absolue** pour comparer toutes les électrodes entre elles : on considère donc les piles dont le couple de droite (couple 2) est celui qui nous intéresse et le couple de gauche (couple 1) le couple H^+/H_2 dans les conditions standard ($a_{\text{H}_3\text{O}^+}=1$ et $a_{\text{H}_2}=1$).

Cette demi-pile est appelée **électrode standard à hydrogène** (ESH).



Cette électrode correspond donc au couple H^+/H_2 , ($\text{H}_2 = 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$)

L'électrode standard à hydrogène (ESH) est l'électrode de référence absolue.

Mais elle ne peut être réalisée en pratique car l'ESH implique les suppositions suivantes :

$$a_{H^+} = a_{H_2} = 1$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{H_2} = 1$$

où a représente l'activité chimique des différentes espèces et γ leur coefficient d'activité.

Ces suppositions reviennent donc à considérer que, pour réaliser une ESH, la réaction d'oxydation du dihydrogène devrait avoir lieu avec :

- une pression partielle P_{H_2} égale à 1 bar ;
- une concentration en H^+ égale à 1 mol.L⁻¹ ;
- le dihydrogène se comportant comme un gaz parfait ;
- le coefficient d'activité du proton γ_{H^+} égale à 1 ;

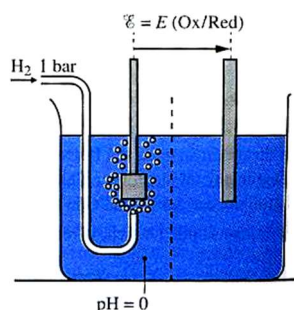
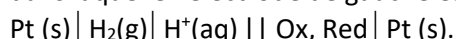
Les deux premiers critères peuvent être vérifiés. On obtient alors une électrode normale à hydrogène. Les deux seconds critères ne peuvent être vérifiés. C'est pourquoi l'ESH ne peut être réalisée.

On réalise donc généralement une électrode normale à hydrogène (ENH) pour l'étalonnage des autres électrodes de référence en considérant généralement comme négligeables les différences existant entre l'ENH et l'ESH.

Remarque : Le caractère à part de l'ESH vient de la convention thermodynamique suivante. On a fixé arbitrairement le potentiel chimique standard des protons en solution comme étant nul à toute température : $\mu_{H^+} = 0$.

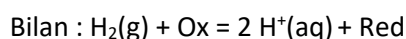
➤ Potentiel d'électrode et convention de mesure

Le potentiel rédox d'un couple rédox (ou potentiel d'électrode) est égal à la ddp d'une cellule électrochimique dans laquelle l'électrode de gauche est l'E.S.H. et la demi-pile à étudier est à droite :



La réaction associée est :

- Oxydation pour le couple $H^+(aq)/H_2(g)$: $H_2(g) = 2 H^+(aq) + 2 e^-$
- Réduction pour le couple étudié : $Ox + ne^- = Red$



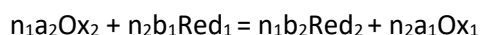
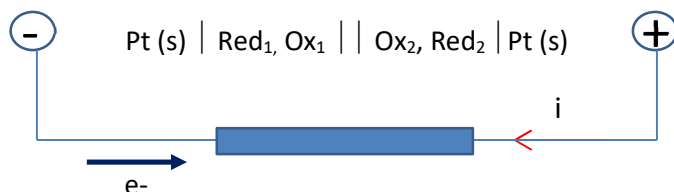
Le potentiel d'oxydo-réduction est un potentiel relatif à l'E.S.H. ; c'est une **grandeur algébrique**.

Par construction, à toute température, le potentiel de Nernst de l'E.S.H est égal à 0,000V car on mesure la différence de tension avec elle-même.

Une telle électrode n'est pas simple d'utilisation en pratique, on utilise des électrodes de références dites secondaires.

2 Thermodynamique des réactions rédox

Dans cette partie, on s'intéresse maintenant à une réaction entre DEUX couples Ox/Red, par la pile :



Le quotient réactionnel s'écrit est :
$$Q_r = \frac{a(\text{Ox}_1)^{a_1 n_2}}{a(\text{Red}_1)^{b_1 n_2}} \frac{a(\text{Red}_2)^{b_2 n_1}}{a(\text{Ox}_2)^{a_2 n_1}}$$

2.1 Travail électrique

Par définition, on a :

$$\delta W_{\text{elec}} = e_{\text{pile}} dq$$

$$\delta W_{\text{electrique}} = -F \cdot dx = -qE \cdot dx = +q \text{grad}(\Phi) \cdot dx$$

Convention « égoïste » : le travail est positif quand le système reçoit de l'énergie.

En intégrant à une dimension (entre deux points de potentiel Φ_1 et Φ_2 situés à x_1 et x_2) :

$$\delta W_{\text{electrique}} = q \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot dx = q d\Phi \Rightarrow W_{\text{electrique}} = q(\Phi_2 - \Phi_1)$$

Ou encore :

$$E_p = q \Phi + \text{cte}$$

Relation fondamentale qui relie l'énergie et le potentiel. Pour un électron, l'énergie est d'autant plus faible que le potentiel est grand.

$$dU = \delta W + \delta Q$$

δW contient tous les travaux possibles (pression, électrique, etc)

$$\delta Q = T \delta S_e$$

En électrochimie, en plus des forces de pression, on prend en compte l'énergie électrique :

$$dU = -PdV + \delta W_{\text{elec}} + TdS$$

A T, P constantes : on préfère utiliser l'enthalpie libre « G » :

$$\begin{aligned} dG &= \delta Q + \delta W_{\text{el}} - PdV + PdV + VdP - SdT - T\delta S_c - \delta Q \\ &= \delta W_{\text{elec}} - T\delta S_c \quad \text{à T et P constantes} \end{aligned}$$

Donc $\Delta_r G \, d\xi = \delta W_{\text{elec}}$ en cas réversible

$\Delta_r G$ correspond au travail maximal que l'on peut recueillir dans des conditions quasistatiques et réversibles, à P et T constants.

2.2 Evolution spontanée d'une réaction rédox

En cas réversible, on a vu que :

$$\begin{aligned}\Delta_r G \, d\xi &= e_{\text{pile}} \, dq \\ &= e_{\text{pile}} (-n_1 n_2 F \, d\xi)\end{aligned}$$

Donc

$$\Delta_r G = - n F e_{\text{pile}}$$

Critère d'évolution :

- $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow e_{\text{pile}} > 0$
 $\Rightarrow d\xi > 0$: la réaction se déroule bien comme prévu, la cathode (+) est à droite et l'anode (-) à gauche, le courant circule de la droite vers la gauche.
- $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow e_{\text{pile}} < 0$
 $\Rightarrow d\xi < 0$: la réaction se déroule en sens inverse; la cathode est à gauche et l'anode à droite, le courant circule de la gauche vers la droite

Comme $e_{\text{pile}} = E_D - E_G = E_{\text{Ox2/Red2}} - E_{\text{Ox1/Red1}}$, prévoir le sens d'une réaction revient donc à comparer les valeurs des potentiels de Nernst des couples impliqués : il suffit de calculer les potentiels de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right) \text{ de chaque électrode pour connaître le}$$

signe de ΔE , et donc le sens d'évolution de système.

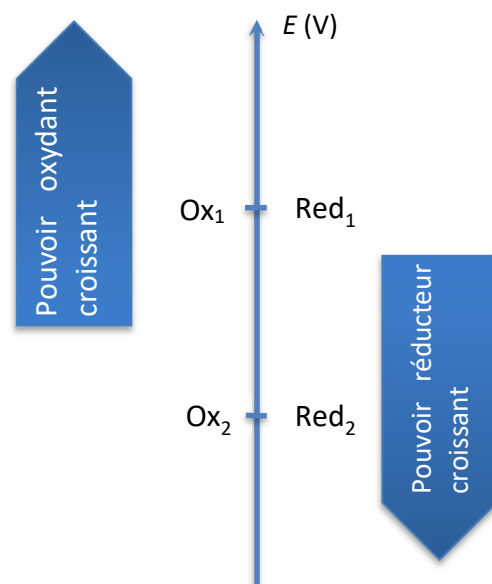
On présente l'échelle verticale sur un axe en $E_{\text{Ox/Red}}$, avec référence, par convention : électrode à hydrogène.

Sur l'échelle de potentiel, on obtient donc :

- Plus $E_{\text{Ox/Red}}$ est grand, plus l'oxydant est fort (et le réducteur associé faible)
- Plus $E_{\text{Ox/Red}}$ est petit, plus le réducteur est fort (et l'oxydant associé faible).

Lorsque les couples sont mis en contact, l'oxydant du système appartient au couple possédant le E le plus élevé et le réducteur du système appartient au couple possédant le E le plus faible.

- Plus un oxydant est fort (= pouvoir oxydant élevé = plus il capte facilement un électron), plus $E_{\text{Ox/Red}}$ du couple est grand ;



- Plus un réducteur est fort (= pouvoir réducteur élevé = plus il cède facilement un électron), plus $E_{\text{Ox/Red}}$ du couple est petit.

prévoir le sens d'une réaction revient donc à comparer les valeurs des potentiels de Nernst des couples impliqués :

il suffit de calculer les potentiels de Nernst $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox})^\alpha}{a(\text{Red})^\beta} \right)$ de chaque électrode pour connaître le signe de e_{pile} et donc le sens d'évolution de système.

2.3 Enthalpie libre électrochimique

Or, par définition : $e_{\text{pile}} = E_D - E_G = E_{\text{Ox2/Red2}} - E_{\text{Ox1/Red1}}$

Donc $\Delta_r G = -n_1 n_2 F E_{\text{Ox2/Red2}} - (-n_1 n_2 F E_{\text{Ox1/Red1}})$

On définit ainsi:

l'enthalpie libre électrochimique associée à la demi équation du couple Ox/Red :

$$\widetilde{\Delta_r G}_{\text{Ox/Red}} = -n F E_{\text{Ox/Red}}$$

pour la demi-équation écrite dans le sens : $\nu_{\text{Ox}} \text{Ox} + n e^- = \nu_{\text{Red}} \text{Red}$

Avec n : nombre d'électrons échangés dans le couple Ox/Red

Dans les conditions standard : $\Delta_r G^\circ = -n F e^\circ_{\text{pile}}$

l'enthalpie libre électrochimique standard associée à la demi-équation du couple Ox/Red :

$$\widetilde{\Delta_r G^\circ}_{\text{Ox/Red}} = -n F E^\circ_{\text{Ox/Red}}$$

pour la demi-équation écrite dans le sens : $\nu_{\text{Ox}} \text{Ox} + n e^- = \nu_{\text{Red}} \text{Red}$

2.4 Expression de la fem en circuit ouvert (à courant nul)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$$

Donc

$$e_{\text{pile}} = e^\circ_{\text{pile}} - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

2.5 Relation de Nernst

$$e_{pile} = E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1} + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \left(\frac{a(Ox_2)^{n_1 a_2} a(Red_1)^{n_2 b_1}}{a(Red_2)^{n_1 b_2} a(Ox_1)^{n_2 a_1}} \right)$$

Comme :

$$e_{pile} = E_D - E_G = E_{Ox2/Red2} - E_{Ox1/Red1}$$

$$e_{pile} = \left[E^{\circ}_{Ox2/Red2} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \left(\frac{a(Ox_2)^{a_2}}{a(Red_2)^{b_2}} \right) \right] - \left[E^{\circ}_{Ox1/Red1} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{a(Ox_1)^{a_1}}{a(Red_1)^{b_1}} \right) \right]$$

On obtient :

relation de Nernst :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)^{v_{Ox}}}{a(Red)^{v_{Red}}} \right)$$

pour la demi-équation écrite dans le sens : $v_{Ox} Ox + n e^- = v_{Red} Red$

Dans le cas d'un système à 298 K, le terme $\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)^{v_{Ox}}}{a(Red)^{v_{Red}}} \right)$ peut être exprimé sous la forme $\frac{RT}{nF} \ln 10 \times \log \left(\frac{a(Ox)^{v_{Ox}}}{a(Red)^{v_{Red}}} \right) = \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(Ox)^{v_{Ox}}}{a(Red)^{v_{Red}}} \right)$.

A 298 K, la relation de Nernst s'écrit :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(Ox)^{v_{Ox}}}{a(Red)^{v_{Red}}} \right)$$

2.6 Equilibre d'une réaction rédox

Une pile qui ne débite pas est un système hors équilibre.

Pour atteindre l'équilibre avec une pile, il faut la laisser débiter et l'équilibre est atteint lorsque la réaction s'arrête, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de différence de potentiel entre les deux électrodes. Ainsi, pour étudier une pile à l'équilibre, il faut étudier le cas particulier où la ddp e est nulle (la pile est « morte »).

$ddp = 0 V \quad \Leftrightarrow \quad E(+) = E(-) \quad \Leftrightarrow \quad$ le système rédox a atteint son équilibre chimique

\Rightarrow Toutes les activités sont celles de l'équilibre chimique.

On a alors $Q_r = K^{\circ}$

$$e_{pile} = E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1} + \frac{0,059}{n_1 n_2} \log\left(\frac{1}{K^{\circ}}\right) = 0$$

$$\text{Donc } \ln K^{\circ} = \left(E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1}\right) \frac{n_1 n_2 F}{RT}$$

$$\text{Soit, à 298 K : } K^{\circ} = 10^{\left(E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1}\right) \frac{n_1 n_2}{0,06}}$$

On peut donc prévoir la constante d'équilibre (et donc la position de l'équilibre en faveur des réactifs ou des produits) à partir des valeurs des E° .

2.6.1 Retour sur le critère d'évolution d'une réaction rédox

On peut donc réécrire la loi de Nernst en faisant les transformations suivantes :

$$e_{pile} = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln\left(\frac{K^{\circ}}{Q_r}\right)$$

Pour savoir si c'est réellement ce qui se passerait si on laissait le système évoluer spontanément, on calcule le quotient de réaction Q_r associé à la réaction dans les conditions expérimentales données et on compare la valeur trouvée à la constante d'équilibre K° de cette réaction.

- Si $Q_r < K^{\circ} \Leftrightarrow e_{pile} > 0$: la réaction se déroule bien comme prévu, la cathode (+) est à droite et l'anode (-) à gauche, le courant circule de la droite vers la gauche
- Si $Q_r > K^{\circ} \Leftrightarrow e_{pile} < 0$: la réaction se déroule en sens inverse; la cathode est à gauche et l'anode à droite, le courant circule de la gauche vers la droite
- si $Q_r = K^{\circ} \Leftrightarrow e_{pile} = 0$: le système est à l'équilibre, il n'y a pas de courant. Autrement dit, la réaction se poursuit jusqu'à ce que les potentiels de 2 couples soient égaux.

2.7 Grandeurs standard de réaction rédox

$$\Delta_r S^{\circ} = - \frac{d\Delta_r G^{\circ}(T)}{dT} = nF \frac{de^{\circ}}{dT} \quad \text{où} \quad \frac{de^{\circ}}{dT} \text{ est le coefficient de température de la pile.}$$

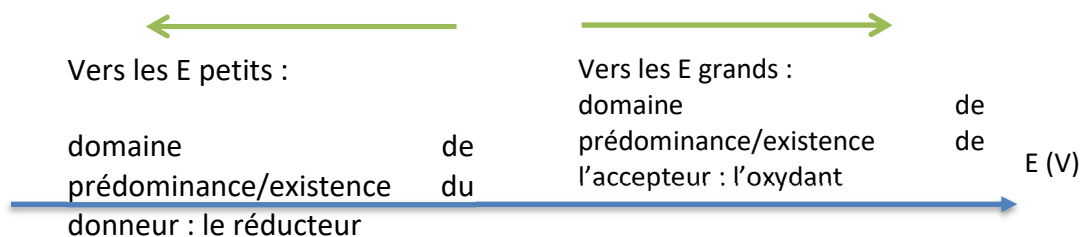
$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r G^{\circ} + T \Delta_r S^{\circ} = -nFe^{\circ} + nFT \frac{de^{\circ}}{dT}$$

2.8 Domaines de prédominance (DP) ou d'existence

Certains composants existent sous forme de couples rédox, composés d'un oxydant et de son réducteur conjugué. Ainsi, le fer peut se trouver sous forme de Fe^{3+} (oxydant) ou de Fe^{2+} (réducteur conjugué).

On pourra donc parler de **spéciation rédox**. Elle ne dépend que du potentiel E .

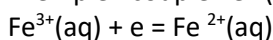
A l'aide de la formule de Nernst, on voit déjà se dessiner la tendance générale :



2.8.1 Valeur des frontières

➤ Élément ayant la même atomicité sous la forme oxydée et sous la forme réduite

Exemple : couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$



$$E = 0,77 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]} \right)$$

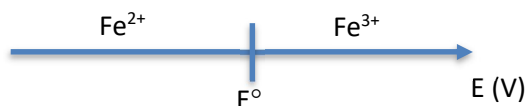
La convention de frontière de predominance, est « égalité des concentrations de l'élément pour les deux espèces Ox et Red ».

$$\text{Donc } [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] = [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$$

Si $E > 0,77 \text{ V}$ alors $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] > [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ prédomine sur $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

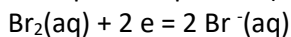
Si $E < 0,77 \text{ V}$ alors $[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] < [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ prédomine sur $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Dans ce cas où l'élément fer a la même atomicité sous la forme oxydée et sous la forme réduite, la position de la frontière ne dépend pas des concentrations.



➤ Élément n'ayant pas la même atomicité sous la forme oxydée et sous la forme réduite

Exemple : couple : $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^-(\text{aq})$



$$\text{La loi de Nernst s'écrit : } E = E^0_{(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2(\text{aq})]}{[\text{Br}^-(\text{aq})]^2}$$

La convention de frontière de predominance, est « égalité des concentrations de l'élément pour les deux espèces ».

La convention de frontière s'écrit : [élément brome pour $\text{Br}_2(\text{aq})$] = [élément brome pour $\text{Br}^-(\text{aq})$]

Frontière définie pour : $2 [\text{Br}_2(\text{aq})]_{\text{front}} = [\text{Br}^-(\text{aq})]_{\text{front}}$

La conservation de la matière en élément brome, introduit avec une concentration totale C_0 , s'écrit : $2 [\text{Br}_2(\text{aq})]_{\text{front}} + [\text{Br}^-(\text{aq})]_{\text{front}} = C_0$

$$\text{Soit } [\text{Br}^-(\text{aq})]_{\text{front}} = \frac{C_0}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Br}_2(\text{aq})]_{\text{front}} = \frac{C_0}{4}$$

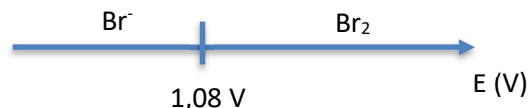
A la frontière de prédominance des espèces Ox et Red : $E_{\text{front}} = E^0_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2(\text{aq})]}{[\text{Br}^-(\text{aq})]^2}$

$$E_{\text{front}} = E^0_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{\frac{C_0}{4}}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^2} = E^0_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{C_0}$$

La valeur de E_{front} dépend, ici, de la concentration totale en élément brome :

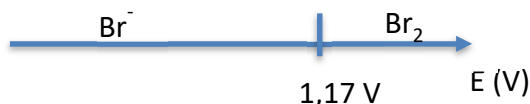
Pour $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_{\text{front}} = E^0_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} = 1,08 \text{ V}$$



Pour $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$E_{\text{front}} = E^0_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{10^{-3}} \right) = 1,17 \text{ V}$$



➤ Frontière entre espèce en solution et espèce solide

C'est le cas de tout corps pur dans sa phase : ex : Hg(l)

La frontière est définie pour :

- Apparition du solide : donc $\alpha_{\text{solide}} = 1$
- Concentration de l'espèce en solution fixée à une valeur donnée (attention au cas vu précédemment où il n'y a pas atomicité de 1 pour l'espèce en solution).

2.8.2 Application : stabilité d'une espèce en solution aqueuse

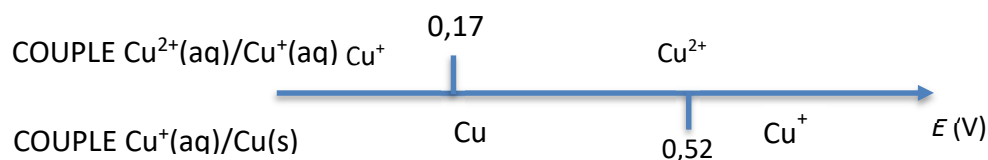
➤ Stabilité d'une espèce rédox en solution aqueuse

Exemple des ions Cu^+ en solution aqueuse

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}^+(\text{aq})$: $E^0_1 = 0,17 \text{ V}$

$\text{Cu}^+(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$: $E^0_2 = 0,52 \text{ V}$

Domaines de prédominance tracés pour $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$



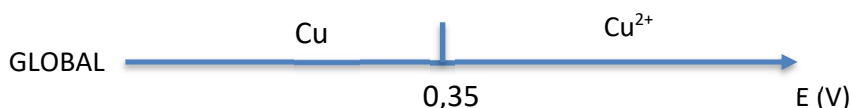
L'ion Cu^+ n'est pas stable car ses domaines de prédominance sont disjoints. Seule la frontière entre Cu^{2+} et Cu a un sens. Il y a dismutation de Cu^+ .

Il faut recalculer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$:

A partir de la relation type barycentrique :

$$2 E^{\circ}_3 (\text{Cu}_2^{+}/\text{Cu}) = E^{\circ}_1 (\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}^{+}(\text{aq})) + E^{\circ}_2 (\text{Cu}^{+}(\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s}))$$

$$\text{Soit } E^{\circ}_3 (\text{Cu}_2^{+}/\text{Cu}) = 0,35 \text{ V}$$

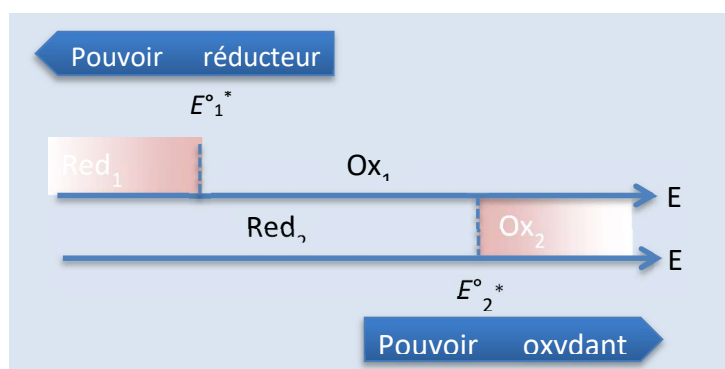


Dès que les domaines sont disjoints, l'espèce instable dismute.

2.8.3 *Prévisions d'une réaction rédox à partir des domaines de prédominance/existence*

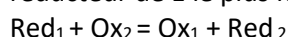
La RP peut également être déterminée par utilisation des diagrammes de prédominance/existence : la RP est celle qui fait réagir l'oxydant et le réducteur ayant les domaines de prédominances les plus éloignés.

- Ox_1 réagit sur Red_2 si leur DP sont disjoints.
- Si les DP ont une zone commune, le mélange ($\text{Ox}_1 + \text{Red}_2$) est stable



* La valeur du potentiel de frontière n'est pas toujours E° :
voir le paragraphe sur les domaines de prédominance/existence correspondant dans le chapitre rédox.

Là encore, la réaction spontanée qui se produit est entre l'oxydant du couple de E le plus élevé avec le couple du réducteur de E le plus faible :



2.9 Influence du pH : diagrammes de Pourbaix

Les diagrammes potentiel-pH, ou diagrammes de Pourbaix, présentent les interactions entre les réactions d'échange d'électrons contrôlés par le potentiel, et les réactions d'échange de protons contrôlés par le pH. Ils permettent de visualiser les **domaines de prédominance** des différentes espèces, en mettant en évidence l'évolution du « pouvoir rédox » des composés étudiés avec le pH du milieu.

En rajoutant une dimension au diagramme de prédominance/existence, il devient possible d'effectuer de nombreuses prévisions sur l'état d'équilibre d'un système : dismutation, stabilité des espèces...

2.9.1 *Domaine de stabilité de l'eau.*

- Pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, en milieu acide : $\text{O}_2 (\text{gaz}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e} = 6 \text{H}_2\text{O}$

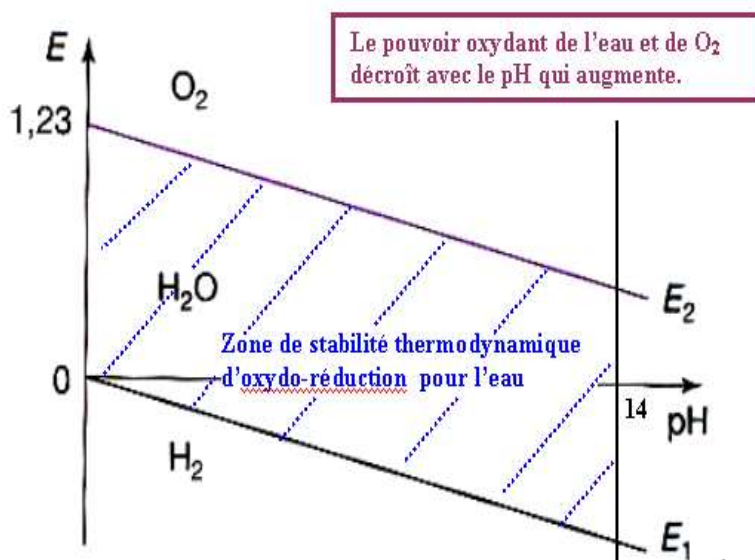
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} [\text{H}^+]^4 \right) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad \text{pour } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar, à } 25^\circ\text{C},$$

➤ Pour le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, en milieu acide : $2 \text{ H}^+(\text{aq}) + 2 \text{ e} = \text{H}_2(\text{g})$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{P_{\text{H}_2}} = -0,06 \text{ pH pour } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar, à } 25^\circ\text{C}.$$

Entre les deux droites précédentes, l'eau ne peut être ni réduite en d'hydrogène ni oxydée en dioxygène. Ce domaine du plan (E ; pH) est le **domaine de stabilité** de l'eau. Sa largeur est indépendante du pH puisque les deux droites sont parallèles (elle dépend par contre des pressions de trace choisies).

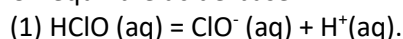
L'expérience montre que la largeur observée en pratique est supérieure à 1,23 V : elle est de l'ordre de 2V. Cette observation s'explique par la cinétique : la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à température ordinaire, il faut une tension nettement supérieure (jusqu'à 0,5 V) à la tension de la frontière pour la rendre cinétiquement observable. De même, à température ordinaire, la réaction de réduction de l'eau est lente, il faut souvent une tension nettement supérieure (jusqu'à 0,25 V pour la rendre rapide. On parle alors du **domaine de métastabilité** de l'eau.



2.9.2 Utilisation des diagrammes de Pourbaix

➤ Exemple du chlore :

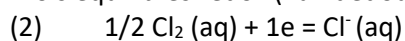
Un équilibre acide-base:



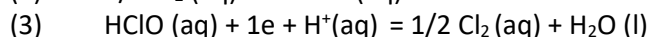
$$\text{pK}_a = 7,5.$$

Représenté par une droite **verticale**.

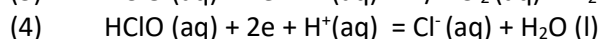
Trois équilibres redox (l'un dédoublé suivant qu'on part d'une forme acide ou basique) :



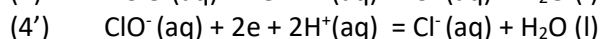
$$E^\circ_1 = 1,39 \text{ V.}$$



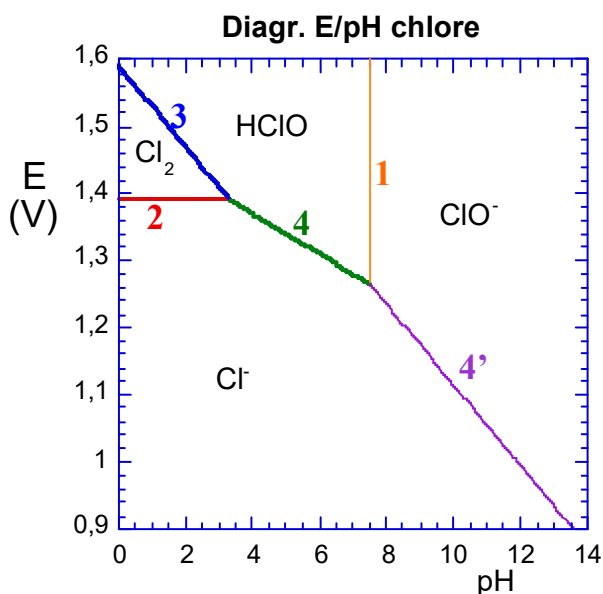
$$E^\circ_2 = 1,59 \text{ V.}$$



$$E^\circ_3 = 1,49 \text{ V.}$$



$$E^\circ_3 = 1,715 \text{ V.}$$



➤ Utilisation du diagramme :

Le domaine de stabilité de Cl₂ dissous s'étendra jusqu'au point de croisement des droites (1) et (2), qui correspond à $E^{\circ}_1 = E^{\circ}_2 - 0,06 \text{ pH}$, d'où pH = 3,33. A pH plus basique, Cl₂ se « dismute » selon :
 $\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

On voit sur ce diagramme pourquoi il ne faut pas mélanger de l'eau de Javel (solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium) avec un détartrant (solution acide) : cela conduit à un dégagement de dichlore.

Remarques :

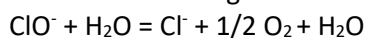
Conditions et les conventions usuelles d'établissement d'un diagramme E-pH :

- Solvant protique (souvent l'eau)
- Température : usuellement 25°C
- P totale : 1 bar (pression standard) = 10⁵ Pa (SI) = 0,987 atm
- Gaz considérés comme parfaits
- Activité et concentration sont égales pour les espèces en solution.
- Référence des potentiels : vs. ESH
- Établi pour une concentration de trace C_i = 10⁻ⁿ mol.L

➤ Superposition des diagrammes de E-pH

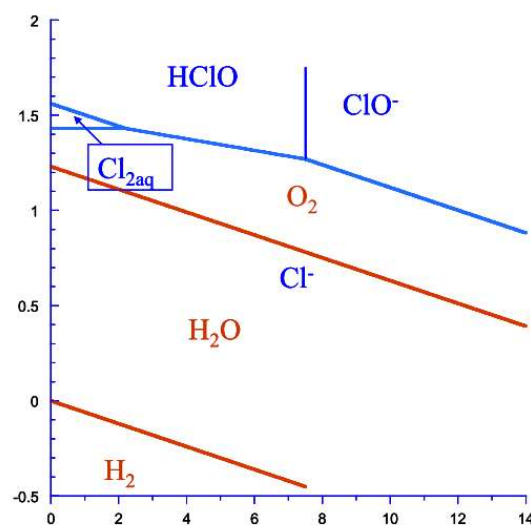
Superposition avec les diagrammes du chlore, quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

Le domaine de prédominance de ClO⁻ et celui de H₂O sont disjoints. Comme dans les diagrammes de prédominance à une dimension vus jusqu'à présent (en rédox et en acido-basique notamment), l'absence de domaine commun traduit qu'une réaction aura lieu entre ces 2 espèces. Ainsi, les ions hypochlorite ClO⁻ vont réagir avec l'eau pour donner



L'eau de javel n'est donc pas stable.

Toutefois, la réaction est lente car on voit que le domaine de ClO⁻ se superpose partiellement au domaine de métastabilité de l'eau.

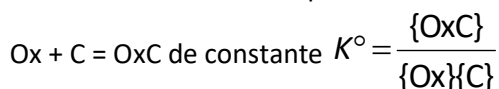


2.9.3 Généralisation des diagrammes E-pH : diagrammes E-pL

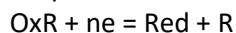
Soit un couple Ox + ne = Red

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}}$$

Soit une réaction de complexation ou de précipitation que l'on peut formuler de la façon suivante :



On peut donc observer un autre couple d'oxydoréduction :



$$E_{\text{OxC/Red}} = E^\circ_{\text{OxC/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{\{\text{OxC}\}}{\{\text{Red}\}\{\text{C}\}} = E^\circ_{\text{OxC/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} K^\circ \right)$$

$$= E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Red}\}} \quad (\text{par unicité du potentiel de la solution})$$

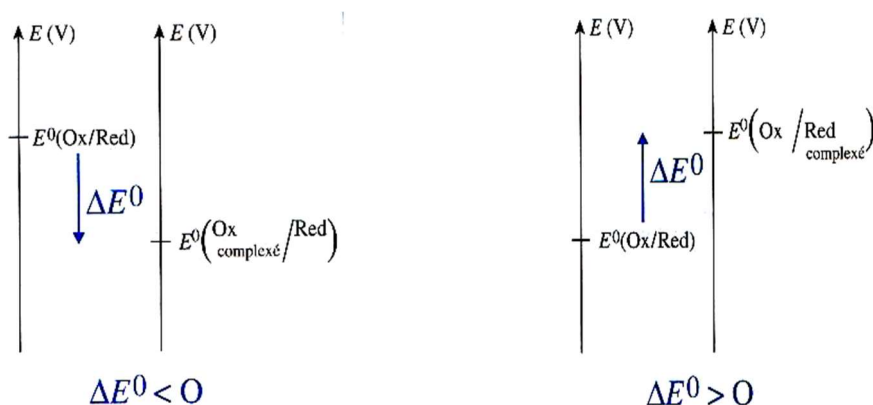
$$\text{Donc } E^\circ_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{OxC/Red}} + \frac{0,06}{n} \log K^\circ$$

- Si $K^\circ > 1$ (réaction consommant Ox), on a $E^\circ_{\text{Ox/Red}} > E^\circ_{\text{OxC/Red}}$

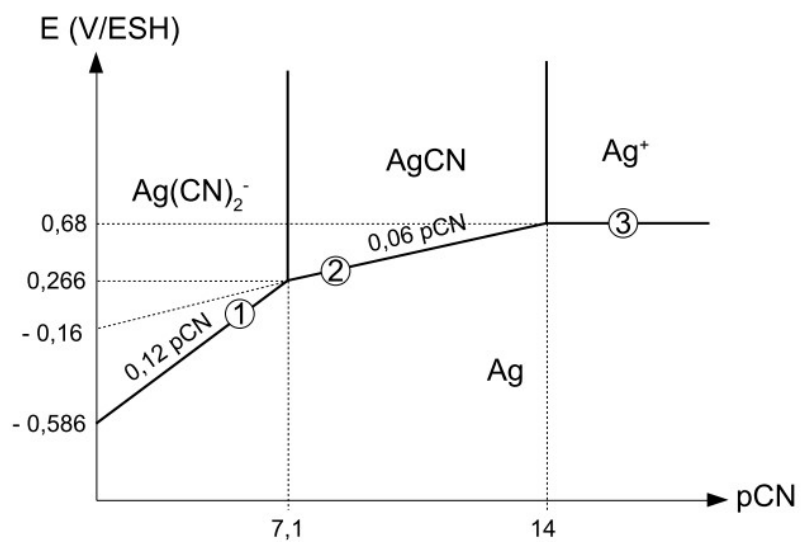
⇒ toute réaction faisant diminuer la concentration de l'espèce oxydante (soit par formation de complexe soit par formation de précipité) fait diminuer le pouvoir oxydant de Ox et augmenter le pouvoir réducteur de Red.

- Si $K^\circ < 1$ (réaction consommant Red), on a $E^\circ_{\text{Ox/Red}} < E^\circ_{\text{OxC/Red}}$

⇒ toute réaction faisant diminuer la concentration de l'espèce réductrice (soit par formation de complexe soit par formation de précipité) fait diminuer le pouvoir réducteur de Red et augmenter le pouvoir oxydant de Ox.



Exemple de l'argent en milieu cyanure :



3 Cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbes intensité-potentiel

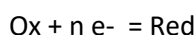
3.1 Le courant, une mesure de la cinétique de la réaction

3.1.1 Relation entre courant et vitesse

Un courant correspond à un déplacement de charges pendant un temps donné :

$$i = \frac{dq}{dt} \quad \text{Unité Ampère (A)} = \text{C.s}^{-1}$$

Sur une électrode où se déroule une réaction



La vitesse vaut $v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{nF} \frac{dq}{dt}$ avec q la charge traversant l'électrode.

Donc

$$i = -nFv$$

3.1.2 Courants anodiques et cathodiques

Courant anodique : courant créé par la réaction d'oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$

Courant cathodique : courant créé par la réaction de réduction $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$

Convention :

- La courant anodique i_a est positif : $i_a = nFv_a$
- La courant cathodique i_c est négatif : $i_c = -nFv_c$

La vitesse globale du processus d'équation $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ s'écrit alors :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i}{nF} = -\frac{i_c + i_a}{nF}$$

L'intensité totale est la somme algébrique des intensités anodique et cathodique, quantités de signes opposés :

- $i > 0$ si la vitesse d'oxydation est supérieure à la vitesse de réduction
- $i < 0$ si la vitesse d'oxydation est inférieure à la vitesse de réduction.
- $i = 0$ lorsque la vitesse des réactions d'oxydation et de réduction sont identiques, c'est-à-dire à l'équilibre (attention, les courants d'oxydation et de réduction ne sont pas nuls mais seulement égaux en valeur absolue)

3.1.3 Densité de courant

La densité de courant (notion locale) correspond au courant divisé par la surface S :

$$j = \frac{i}{S} = \frac{1}{S} \frac{dq}{dt}$$

$$\text{Unité } A \cdot m^{-2} = C \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$$

La densité de courant présente l'intérêt de ne pas dépendre de la dimension du système.

Par contre, utiliser l'intensité permet de d'utiliser le principe de conservation de l'intensité (l'intensité est unique en tout point du circuit et de visualiser le point de fonctionnement du système ($i_a = -i_c$)).

3.2 Facteurs influençant la vitesse d'une réaction chimique

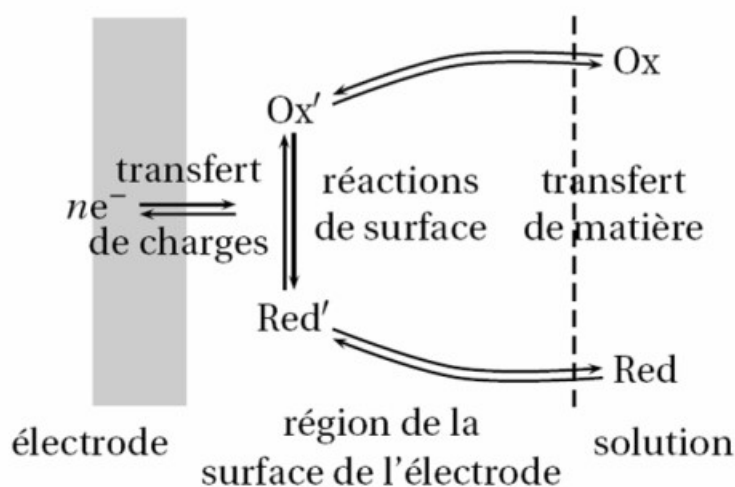
Expérimentalement, on constate que l'intensité dépend, pour un matériau d'électrode et un couple choisis, de :

- La température
- La surface utile de l'électrode
- Le potentiel appliqué
- Les concentrations

3.2.1 Conservation de la charge

La réaction se déroulant à la surface d'une électrode :

- s'accompagne d'un transfert d'électron à l'interface
- nécessite un échange de matière entre la solution et la surface de l'électrode



Conservation de la charge électrique à l'interface électrode-solution \Leftrightarrow pas d'accumulation de charge à l'interface.

\Rightarrow charge transportée par les électrons dans le métal = charge transportée par les ions en solution.

Donc le courant (donc la vitesse globale de la réaction électrochimique) est imposé par le processus qui impose le flux de charges à l'électrode le plus faible (plus faible densité de courant).

3.2.2 Transfert de matière

- la convection : due aux gradients de densité, de température,... (convection naturelle) ou à une agitation imposé par l'utilisateur (convection forcée)
- la diffusion : mouvement des espèces sous l'action d'un gradient de potentiel chimique, dû essentiellement à un gradient de concentration s'établissant entre l'interface et la partie homogène de la solution. Ce phénomène dépend de l'espèce considérée (par l'intermédiaire de son coefficient de diffusion, de la taille de l'espèce etc.).
- la migration : mouvement des espèces sous l'action d'un champ électrique (gradient de potentiel électrostatique) pouvant exister dans la zone interfaciale. Ce mode de transport ne concerne que les espèces chargées.

La densité surfacique d'espèce transportée est donnée par l'équation de Nernst-Planck (à une dimension) :

$$J(x, t) = \underbrace{-D \left\{ \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right\}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{zF}{RT} DC(x, t) \left\{ \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right\}}_{\text{Migration}} + \underbrace{C(x, t) v_x(x, t)}_{\text{Convection.}}$$

➤ **Suppression du phénomène de convection : 2 méthodes :**

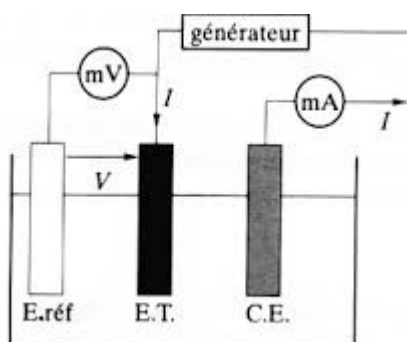
- Solution laissée au repos sans agitation mécanique (on suppose que sur l'échelle de temps de l'expérience la convection naturelle ne joue aucun rôle).
- Agitation de la solution : le phénomène de convection pourra être négligé dans une zone de faible épaisseur au voisinage de l'électrode (environ 20 µm, appelée couche de diffusion) car la vitesse normale du fluide par rapport à l'objet est nulle (le fluide ne traverse pas l'objet).

➤ **Suppression du phénomène de migration :**

En ajoutant au milieu un électrolyte spectateur en concentration beaucoup plus élevée que les espèces électroactives (électrolyte support).

3.3 Courbes intensité-potentiel (ou courbes de polarisation)

3.3.1 Tracé : montage à 3 électrodes



Grandeur mesurée E : potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence (ddp (ou tension) entre cette électrode et une électrode de référence).

Lorsque le courant qui circule dans le circuit est nul, la ddp mesurée est :

$$E(0) = E_{eq} - E_{ref}$$

où E_{eq} est :

- le potentiel de Nernst , si mélange d'oxydant et de réducteur du même couple.
- un potentiel "mixte" dans le cas contraire

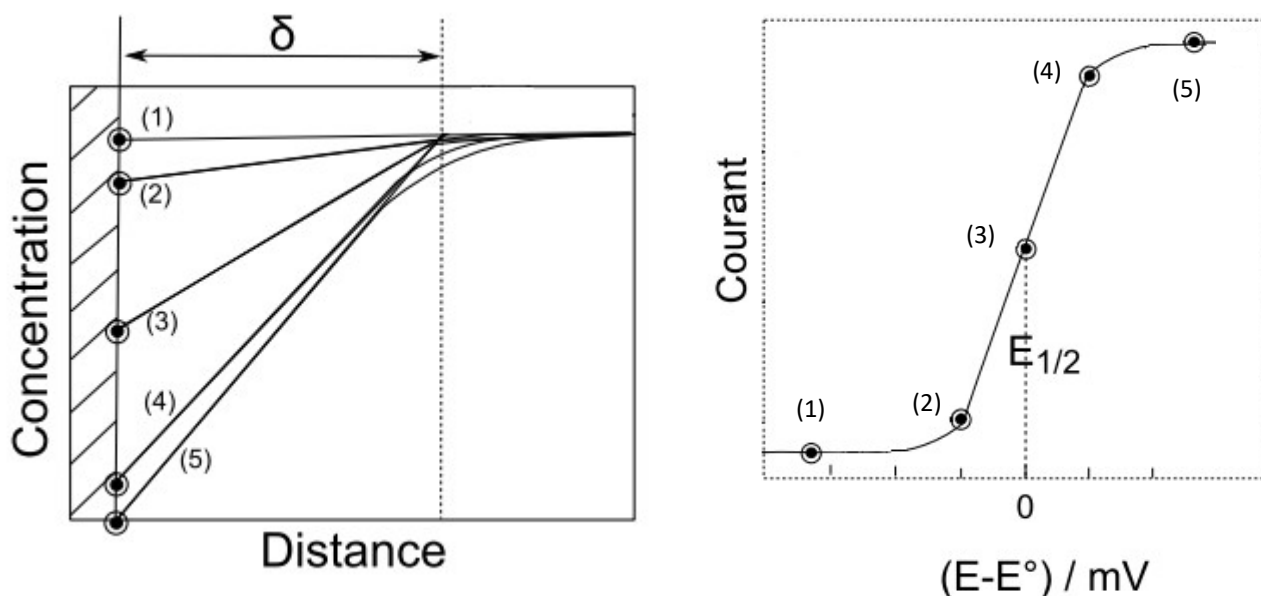
3.3.2 *Système rapide*

= lorsque la vitesse du transfert électronique est très grande par rapport à la vitesse du transport de matière à l'électrode.

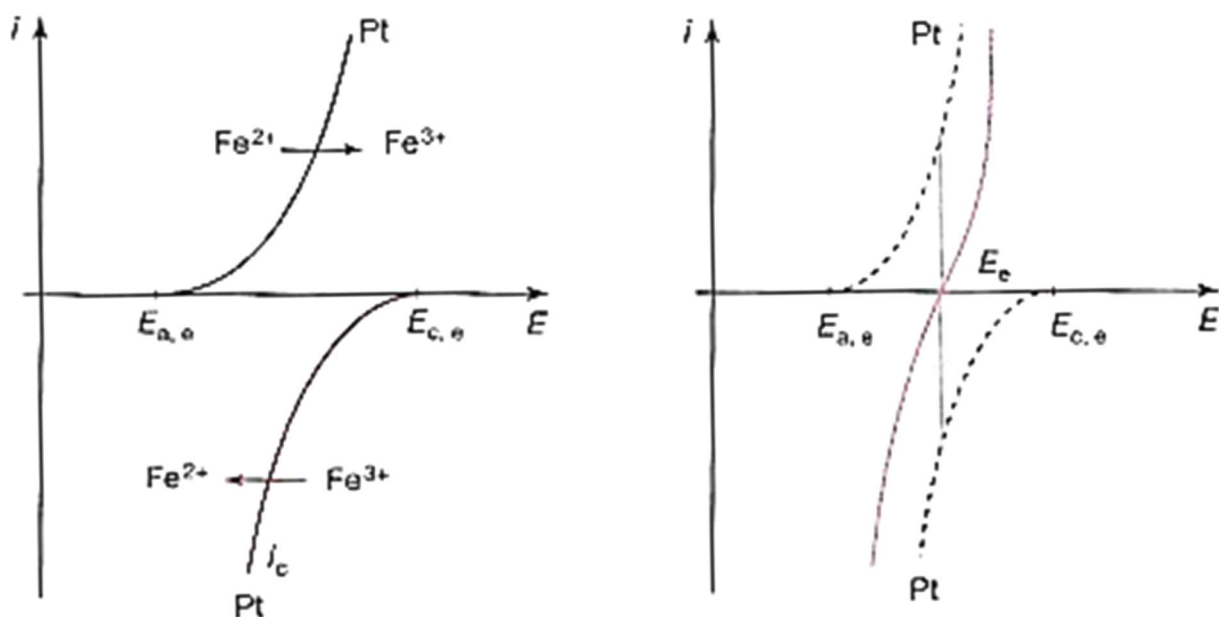
Dans ce système, les électrons sont transférés suffisamment rapidement entre les espèces électroactives et l'électrode pour que l'équilibre électrochimique soit toujours établi. Cela signifie que les concentrations des espèces électroactives à l'électrode s'ajustent automatiquement à la valeur de son potentiel selon la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{(x=0,t)}}{[Red]_{(x=0,t)}}$$

Le phénomène limitant est le transport de matière des espèces électroactives à l'électrode. Ainsi, la quantité de charges transférée à l'électrode doit dépendre du flux de matière de l'espèce à l'électrode :



- (1) La solution ne contient à l'instant initial que du réducteur et le potentiel de l'électrode est bien inférieur au potentiel standard du couple Ox / Red
- (2) Le potentiel de l'électrode est progressivement augmenté jusqu'à ce que l'oxydation du réducteur débute.
- (3) à (5) Evolution de la concentration en réducteur au voisinage de l'électrode pour un potentiel plus élevé.



Courbe au-dessus : Solution initiale contenant uniquement des ions Fe^{2+}

Courbe au-dessous : Solution initiale contenant uniquement des ions Fe^{3+}

La courbe de polarisation pour une solution contenant initialement les 2 : somme des 2 courbes précédentes.

Dans le cas d'un mélange d'oxydant et de réducteur du même couple, quand le courant qui circule dans le circuit est nul, la ddp mesurée est $E(0) = E_{eq} - E_{ref}$ où E_{eq} est le potentiel de Nernst.

En effet, l'équilibre est caractérisé par une intensité nulle ($i = 0$, soit $i_a = -i_c$), le potentiel à courant nul est obtenu à l'aide de la relation de Nernst.

➤ Courant limite de diffusion

En augmentant progressivement le potentiel de l'électrode E , il y a augmentation de la vitesse de transfert des électrons à l'électrode, ce qui diminue la concentration du réducteur au niveau de l'électrode, jusqu'à une valeur limite, E_{lim} , pour laquelle cette concentration devient nulle.

Toute augmentation de E au-delà de E_{lim} ne peut oxyder plus de réducteur qu'il n'en parvient à l'électrode (concentration nulle de l'espèce qui réagit à l'électrode). Un courant limite dit courant limite de diffusion est alors atteint.

Pour un profil de concentration supposé linéaire dans la couche de diffusion :

$$[\text{Ox}]_{(x,t)} = [\text{Ox}]_{(0,t)} + \frac{x}{\delta} ([\text{Ox}]_{(\infty,t)} - [\text{Ox}]_{(0,t)})$$

$$[\text{Red}]_{(x,t)} = [\text{Red}]_{(0,t)} + \frac{x}{\delta} ([\text{Red}]_{(\infty,t)} - [\text{Red}]_{(0,t)})$$

Donc le courant s'exprime en fonction de la diffusion vers l'électrode (loi de Fick) : (valable si les espèces électro-actives sont en solution) :

$$i = \frac{nFSD_{Ox}}{\delta}([Ox]_{(0,t)} - [Ox]_{(\infty,t)}) = \frac{nFSD_{Red}}{\delta}([Red]_{(\infty,t)} - [Red]_{(0,t)})$$

Les courants limites de diffusion anodique et cathodique apparaissant sur les courbes courant – potentiel ont donc pour expression :

$$i_{lim,a} = \frac{nFSD_{Red}}{\delta} [Red]_{(\infty,t)} \quad \text{et} \quad i_{lim,c} = -\frac{nFSD_{Ox}}{\delta} [Ox]_{(\infty,t)}$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation à laquelle est associée l'intensité i ,
 S l'aire de l'électrode de travail,
 F la constante de Faraday.

La hauteur du palier de diffusion dépend donc :

- de la surface S de l'électrode
- du nombre d'électrons échangés
- de la concentration de l'espèce en solution

Comme le système est rapide, la relation de Nernst est vérifiée en tout point de la courbe :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{(x=0,t)}}{[Red]_{(x=0,t)}}$$

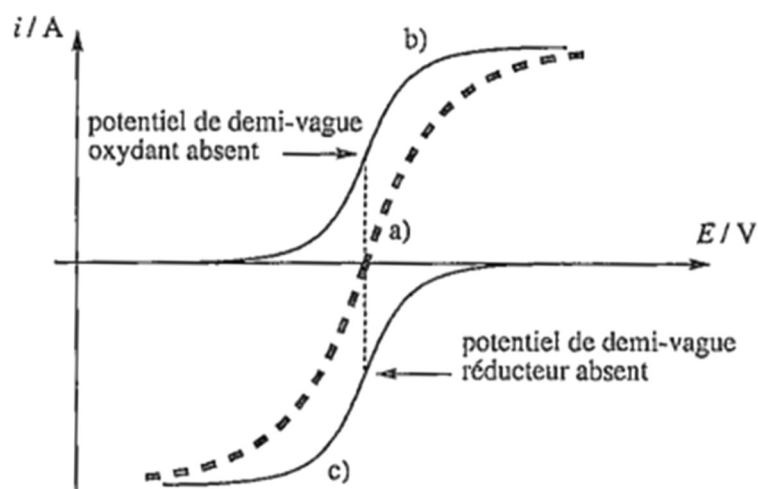
Donc

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i - i_{lim,c}}{i_{lim,a} - i}$$

Quand une espèce est seule en solution, le potentiel de demi-vague, noté $E_{1/2}$, vaut quasiment le potentiel standard si l'on admet que les coefficients de diffusion de l'oxydant et du réducteur sont voisins.

Ex : si le réducteur est le seul présent ($[Ox]_{(x=0)} = 0$) :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{lim,a} - i}$$

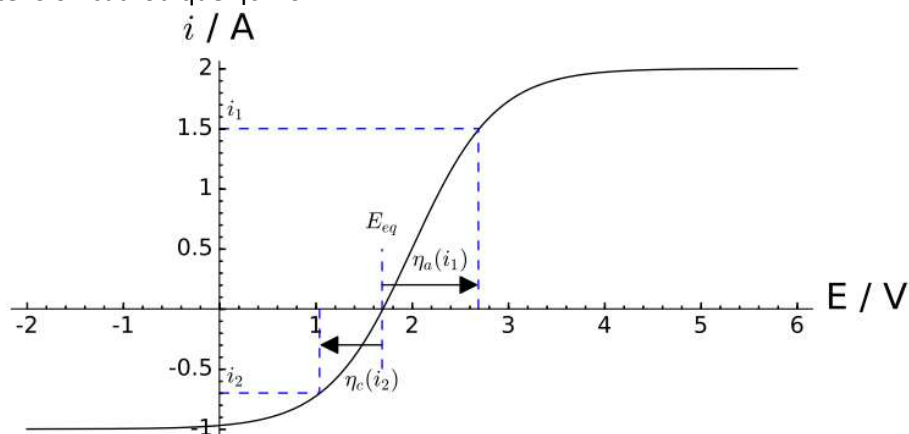


Surtension : $\eta(i) = E(i) - E_{eq}$

Cette grandeur traduit l'énergie supplémentaire qu'on doit apporter au système pour compenser la lenteur du transfert de charge, afin d'obtenir une valeur donnée du courant.

Elle est définie algébriquement :

- surtension anodique $\eta_a > 0$
- surtension cathodique $\eta_c < 0$.

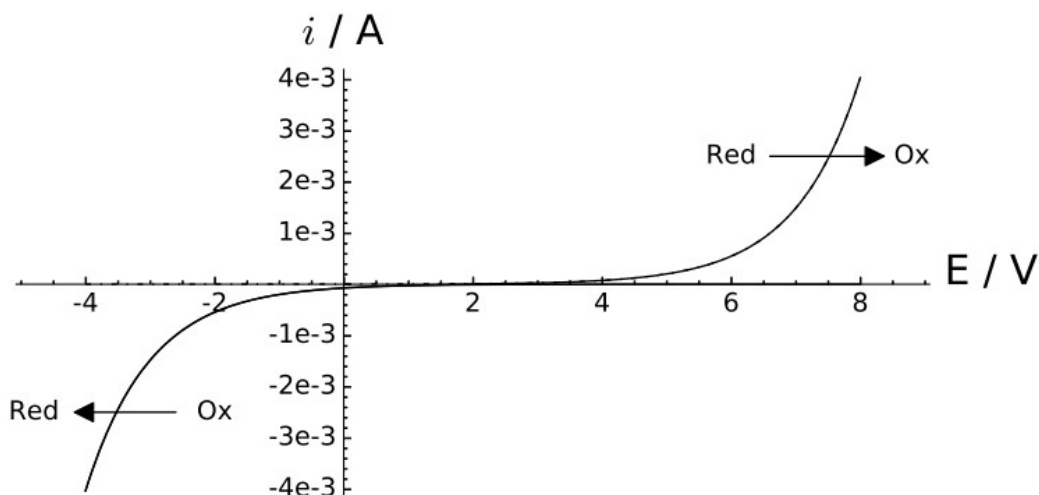


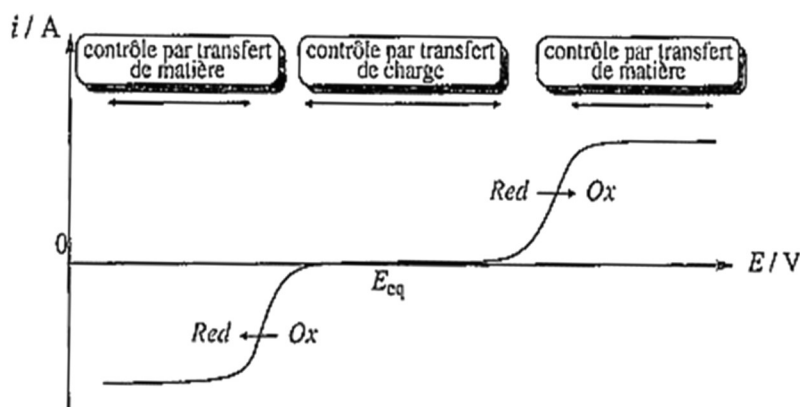
3.3.3 *Système lent*

= lorsque le transfert de charge à l'électrode est le phénomène limitant la vitesse de la réaction redox.

On rencontre souvent ce genre de système lorsque la réaction rédox implique une profonde modification de structure.

L'équilibre de la réaction électrochimique n'est plus établi et les concentrations des espèces électro-actives à l'électrode ne sont plus déterminées par le potentiel de Nernst mais par les phénomènes cinétiques.





Quand le potentiel s'éloigne fortement du potentiel d'équilibre, le transfert de charge devient important et le courant global devient imposé par le phénomène de transport de matière. On peut observer alors l'apparition d'un palier de diffusion.

Dans le cas d'un système lent, on appelle souvent "surtension" le terme $\eta(i) = E(i) - E_{eq}$ où $E(i)$ est la tension à appliquer pour observer une intensité "mesurable".

3.3.4 Facteurs influençant l'allure des courbes

➤ Système rapide/lent :

Le couple joue bien sur un rôle.

La nature de l'électrode entre aussi en jeu :

Ex : H^+/H_2 est un système :

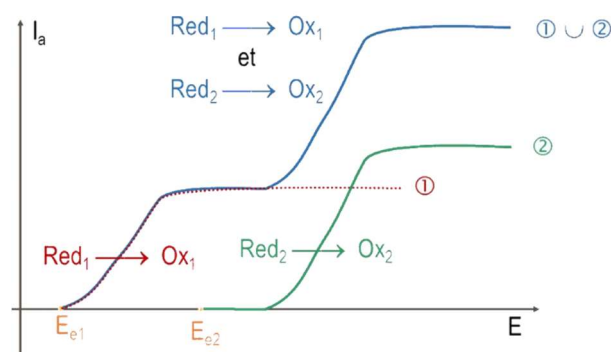
- rapide sur un électrode de platine platiné (quasi-réversible)
- lent sur une électrode de fer ($\eta_c \approx -0,40$ V)
- très lent sur une électrode de mercure ($\eta_c \approx -1,40$ V)

Remarque :

Les courbes courant - potentiel sont tracées pour des concentrations fixées. Au fur et à mesure que le système évolue, les courbes se modifient. Retenons, que les courbes intensité-potentiel décrivent une situation instantanée du système.

3.4 Cas de vagues successives

L'intensité résultante est la somme algébrique des intensités de chaque couple présent à l'électrode.

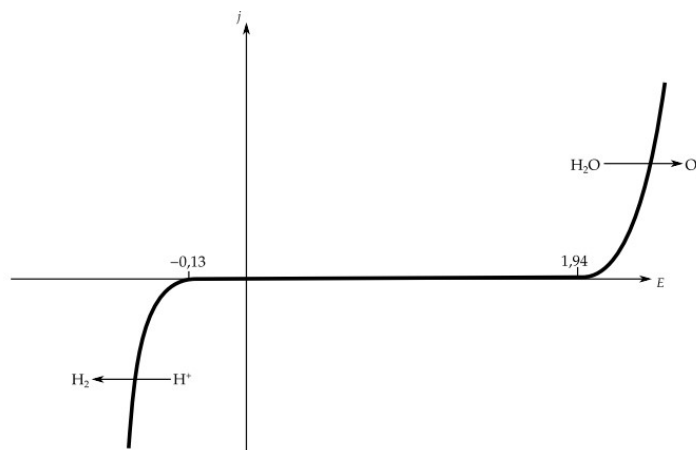


3.5 Courbes intensité-potentiel de l'eau solvant

Pour une électrode de platine, la surtension associée à la réduction du proton est de l'ordre de 70 mV et celle associée à l'oxydation de l'eau de l'ordre de 770 mV.

Pour une solution de pH égal à 1, le potentiel pour lequel il y a :

- réduction est donc $E_{red} = -0,06 - 0,07 = -0,13$ V
- oxydation est donc $E_{ox} = 1,23 - 0,06 + 0,77 = 1,94$ V.

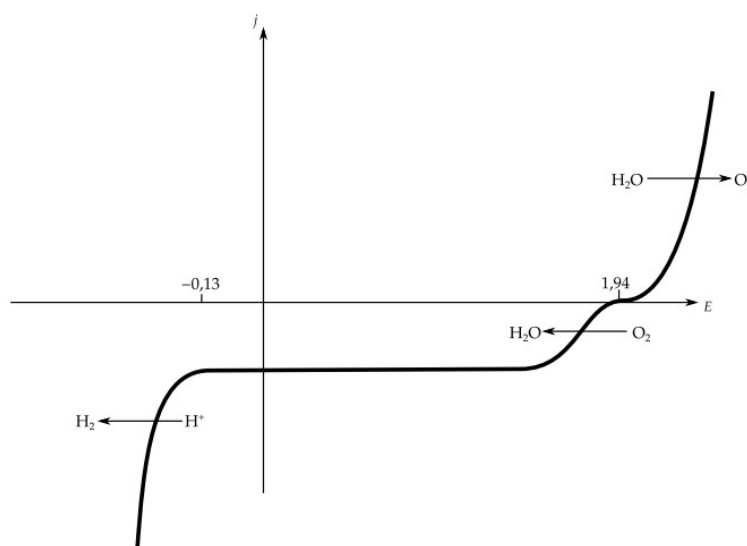


Comme il n'y a pas de limitation par la diffusion, en dessous de E_{red} et au-dessus de E_{ox} (l'eau étant le solvant, il n'y a pas de limitation par diffusion), il n'est plus possible d'observer la cinétique des couples autres que l'eau : on parle du "mur du solvant".

Remarque : on observe le même type de mur dans tous les cas où il n'y a pas de palier de diffusion : ex : avec les électrodes métalliques.

Toute espèce, dont l'oxydation ou la réduction a lieu en dehors du domaine délimité par les 2 murs de l'eau, est électroinerte dans l'eau.

Attention : s'il y a du dioxygène dissout, la courbe peut prendre cette allure :

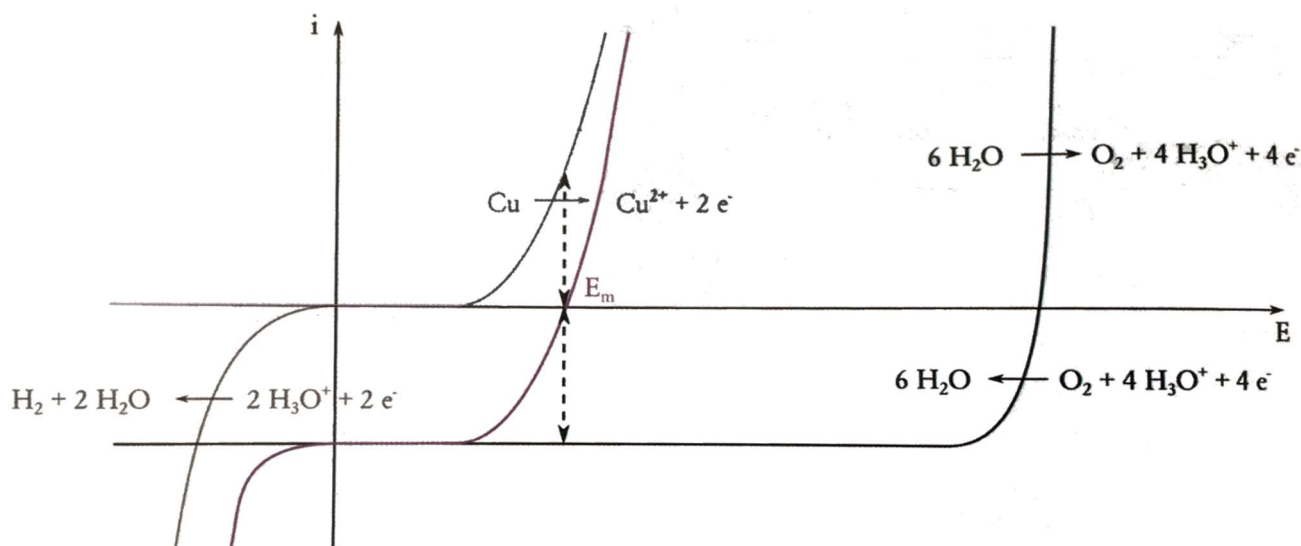


3.6 Potentiel mixte

Si une seule des deux espèces d'un couple est présente dans le milieu (par exemple avant d'introduire une goutte de réactif titrant lors d'un dosage potentiométrique), la formule de Nernst ne permet pas de donner la valeur du potentiel à l'équilibre.

Le potentiel est alors contrôlé par la superposition des courbes intensité potentiel de toutes les espèces électroactives, solvant compris : il est obtenu par égalité des courants anodique et cathodique dus à des espèces appartenant à deux couples différents.

Ci-dessous l'exemple d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution contenant du dioxygène :



Le point de fonctionnement définit le potentiel mixte (ou potentiel d'abandon car aucune action n'est effectuée sur le système).



Le potentiel mixte est une grandeur cinétique et non thermodynamique.

Dans le cas dans métal oxydé par le dioxygène, on parle de potentiel de corrosion.

3.7 Utilisation des courbes intensité-potentiel

3.7.1 Prévisions des réactions chimiques

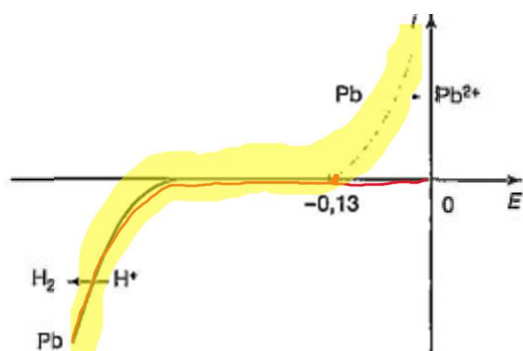
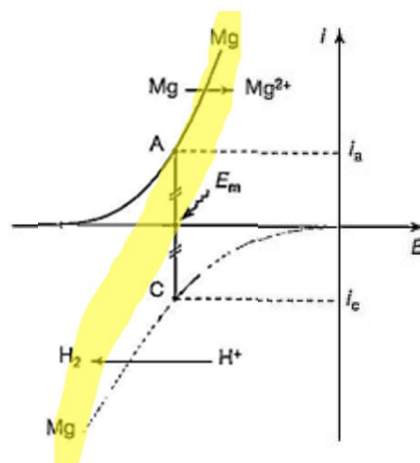
Prévisions thermodynamiques (mais courbes i-E inutiles : un diagramme E-pH suffit)

Prévisions cinétiques uniquement sur les réactions thermodynamiquement possibles.

➤ Action des acides sur les métaux :

- Ag ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ESH}$) non oxydable par H^+

- Mg ($E^\circ (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V/ESH}$) : réaction avec H^+ thermodynamiquement faisable \Rightarrow prévisions cinétiques par recherche du point de fonctionnement (potentiel mixte = potentiel de corrosion)



- Pb ($E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V/ESH}$) : réaction avec H^+ thermodynamiquement faisable \Rightarrow prévisions cinétiques par recherche du point de fonctionnement : blocage cinétique

➤ Cémentation

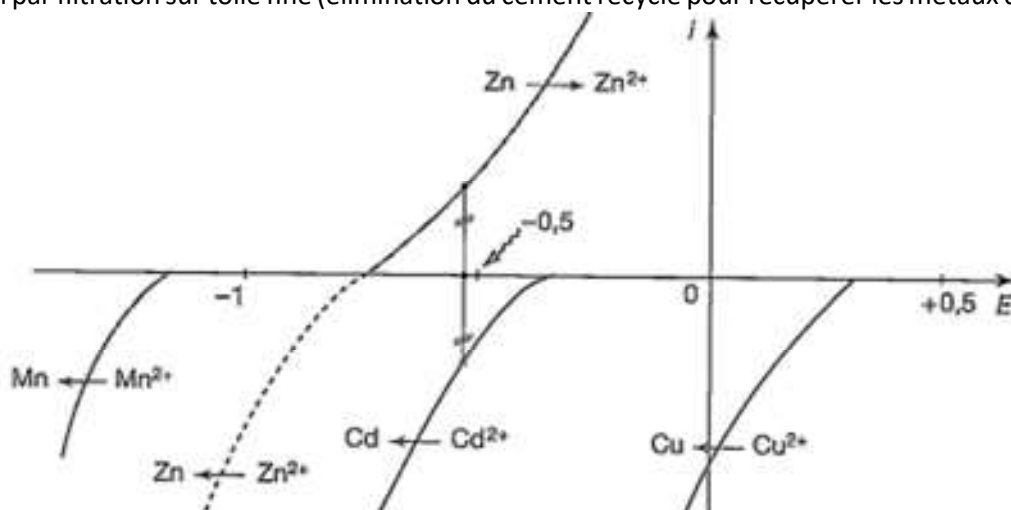
La cémentation est une étape de purification de métaux.

Ex : dans le cas du zinc, à ce terme du processus industriel (après grillage et lixiviation du minerai ZnS), on a une solution contenant des ions métalliques de différentes natures.

La cémentation va permettre d'éliminer tous ceux qui ont un potentiel plus élevé que Zn^{2+} , qui poseront problème lors de l'électrolyse ultérieure.

On ajoute du zinc en poudre : apparition d'un potentiel mixte qui réduit les ions Cd^{2+} et Cu^{2+}

\Rightarrow Élimination par filtration sur toile fine (élimination du ciment recyclé pour récupérer les métaux qu'il contient)



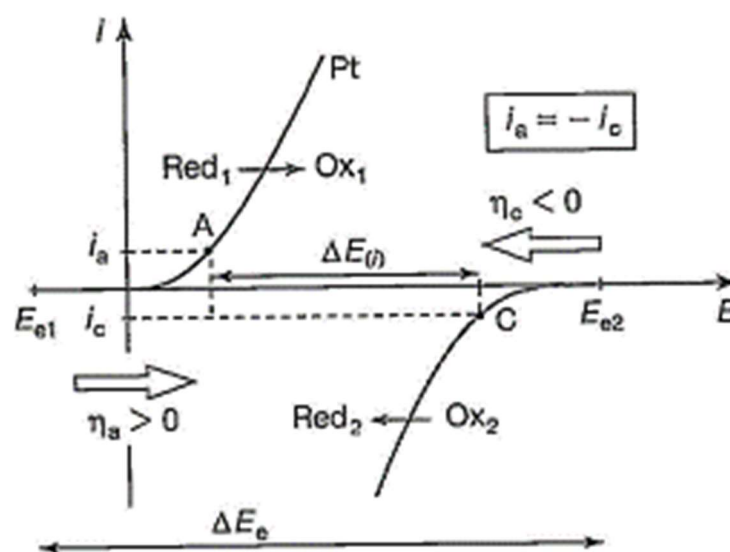
3.7.2 Fonctionnement des piles

➤ Aspect thermodynamique :

Une pile correspond à l'assemblage de demi-piles qui conduit à une réaction SPONTANEE (se produit dans le sens thermodynamiquement favorable avec l'oxydant du couple ayant le E le plus élevé sur le réducteur du couple ayant le E le plus faible (cf. Thermo).

➤ Aspect cinétique :

La tension U délivrée par la pile est toujours inférieure à e_{pile} prévue par la thermodynamique, à cause d'irrégibilités d'origine cinétique et à l'effet Joule.



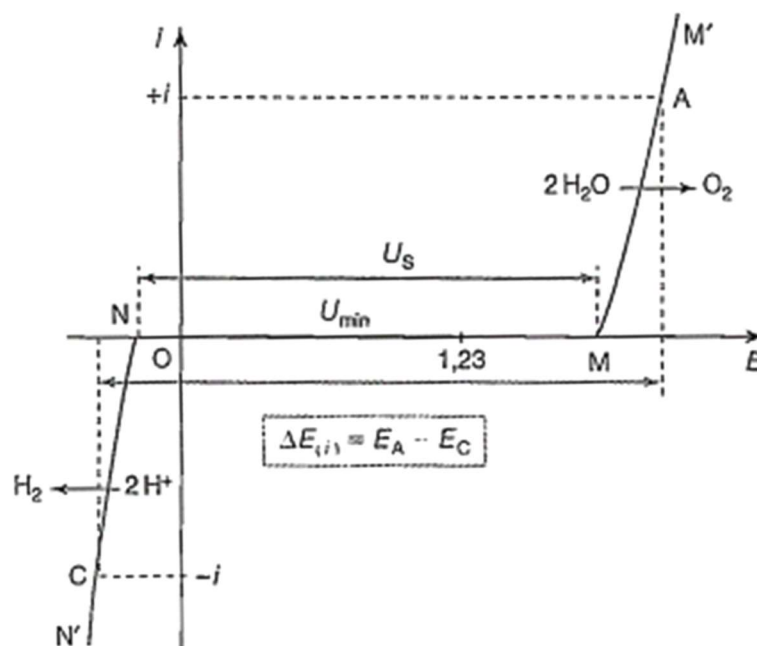
$$U = \Delta E - ri = \underbrace{\Delta E_e}_{\text{Thermo}} - \underbrace{\eta_a(i) - (-\eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}$$

Optimisation d'un générateur :

- fem ΔE_e d'origine thermo élevée
- surtensions cinétiques faibles (\Rightarrow utiliser des systèmes rapides)
- grandes concentrations pour éviter les paliers de diffusion et augmenter la capacité de la pile
- résistance interne la plus faible possible

3.7.3 Fonctionnement des électrolyseurs

Leur bilan de fonctionnement correspond à une réaction chimique "forcée" (non spontanée d'après la thermodynamique) \Rightarrow générateur indispensable pour son fonctionnement



U_{\min} : tension minimale thermodynamique

U_s : tension de seuil cinétique

Chute ohmique :

$$U = U_{\min} + \eta_{a(i)} - \eta_{c(i)} + r i$$

thermodynamique
cinétique
ohmique

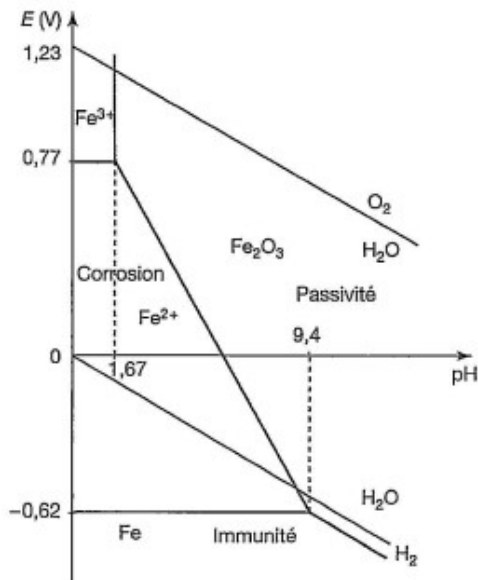
Compétition possible entre plusieurs réactions à une électrode.

⇒ Rendement faradique : $\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{appliquée}}}$

4 La corrosion (oxydation nuisible) du fer

4.1 Rappels sur l'oxydation du fer

4.1.1 Aspect thermodynamique

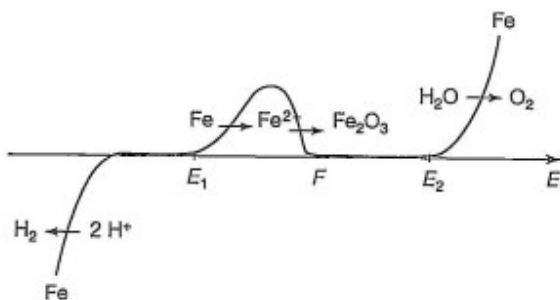


Domaine de corrosion : le fer est oxydé en Fe^{2+} et Fe^{3+}

Immunité : domaine de stabilité du fer métal pour des potentiels négatifs

Passivité : formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice (dans les faits, pour le fer, cette couche est perméable : la passivation n'est pas efficace dans le temps : les défauts de surface permettent à la corrosion de continuer en profondeur et de corroder tout le métal en formant de la rouille)

4.1.2 Aspect cinétique : étude d'un acier



$E < E_1$: immunité du fer

$E_1 < E < E_F$: corrosion de fer

$E_F < E$: passivité d du fer (mais souvent pas efficace dans le temps)

4.2 La corrosion humide

4.2.1 Corrosion uniforme ou différentielle

➤ Corrosion uniforme :

Si toute la surface du métal est oxydée de la même façon et qu'il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

➤ Corrosion différentielle :

Lorsque l'attaque est différente en deux zones de la surface du métal : il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces 2 zones.

Cette corrosion est due à la présence de micropiles de corrosion (les deux zones différentes constituent les électrodes, le métal assure la conduction électronique et la solution au contact la conduction ionique).

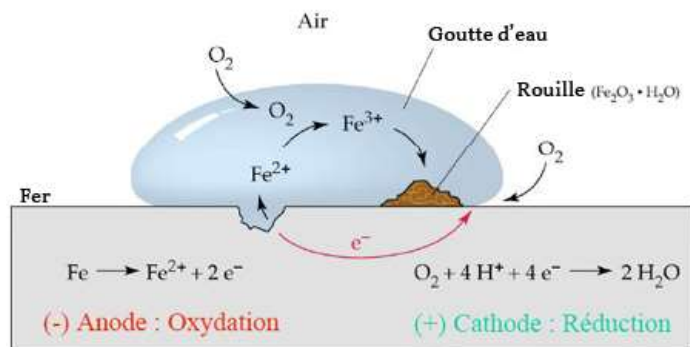
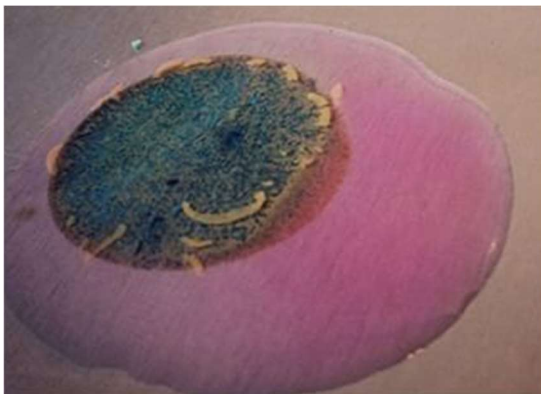
1. Micropiles par association de métaux différents (couplage galvanique)

C'est le plus électropositif (le plus petit E°) qui se corrode.

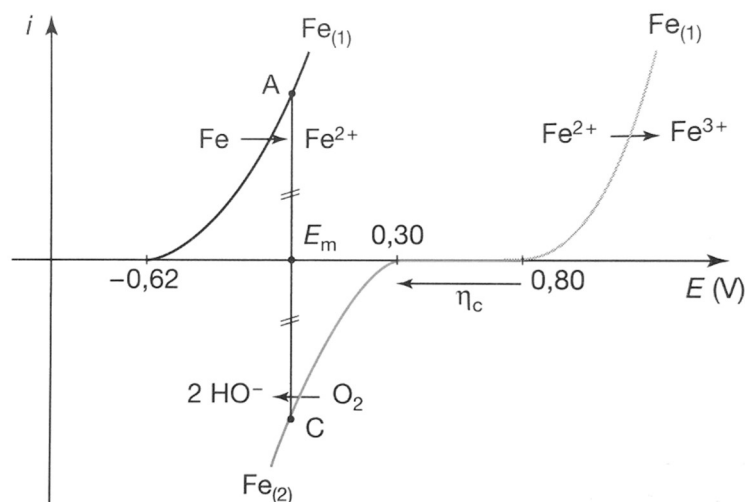
Cinétique : point de fonctionnement = potentiel mixte (potentiel de corrosion)

2. Micropiles dans un même métal

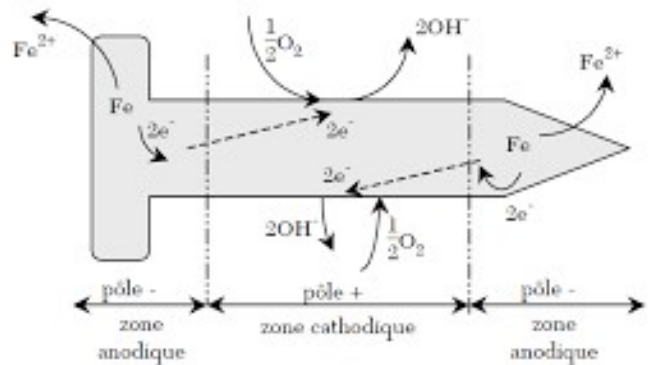
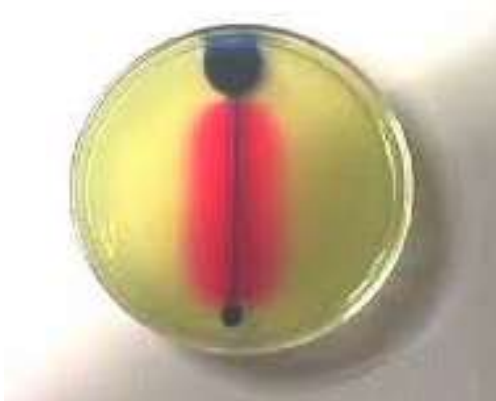
- *Expérience de la goutte d'Evans (ou pile par aération différentielle)*



- Thermodynamique : Le fer se corrode dans la zone la moins oxygénée car O_2 présent en grande quantité dans la zone la plus aérée est l'oxydant le plus fort (il se réduit en H_2O)
- Cinétique : potentiel mixte Fe/O_2



- **Corrosion d'un clou (ou corrosion sous contrainte)**



4.2.2 Protection

➤ Protection physique

Couche protectrice :

- Peinture
- Plastique (ex : grillage plastifié)

➤ Protection chimique

Cette fois, la couche protectrice est créée par réaction chimique.

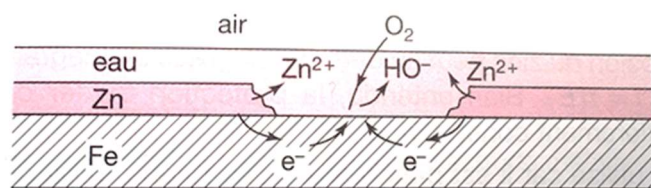
Le fer est plongé dans un bain, chaud de phosphate de zinc \Rightarrow formation d'une couche de phosphate d fer imperméable (technique de parkérisation)

➤ Protection métallique :

- Avec un métal plus électropositif (ex : Zn)

La couche de Zn ne doit pas s'oxyde : passivation du zinc.

Avantage : en cas d'éraflure : formation d'une pile de corrosion dans laquelle le métal le plus électropositif (Zn) s'oxyde.



- Galvanisation (pièce de fer plongée dans un bain de Zn fondu vers 450°C : formation d'un alliage Zn-Fer en surface.
- Electrozingage : dépôt de Zn par électrolyse (le fer étant la cathode)
- Avec un métal plus électro négatif (ex : Cr ou Sn) : on se rapproche de la protection physique. (sauf si réaction complémentaire - comme complexation - qui inverse les potentiels rédox)

Pas de protection en cas d'éraflure. Mais :

- Le chromage est très utilisé car en présence d'oxydant, le chrome développe un film d'oxyde très résistant à la corrosion.
- L'étain forme avec de l'acier un alliage inoxydable.

➤ Protection électrochimique

- Protection cathodique

On relie le fer à protéger au pôle – d'un générateur, pour que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer (le pôle + est une anode inerte).

Protection des canalisations enterrées, plates-formes métalliques.

- Protection anodique

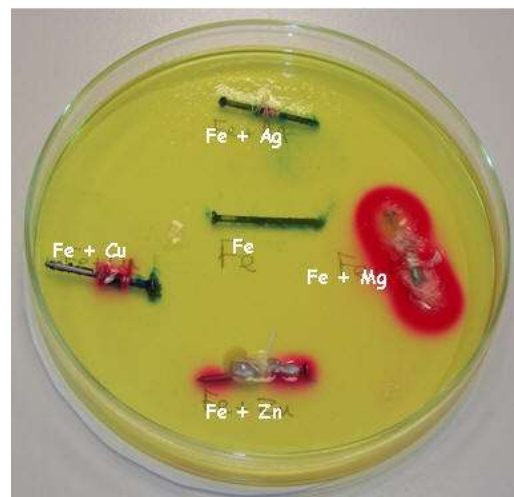
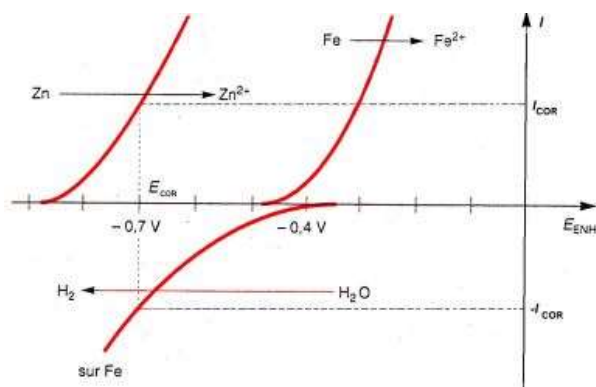
On relie le fer à protéger au pôle + d'un générateur, pour que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivité du fer (le pôle - est une anode inerte).

➤ Protection par anode sacrificielle

Le fer est relié électriquement à un métal plus électropositif que lui (ex : zinc).

On réalise ainsi une pile de corrosion :

- Cathode : le fer : réduction de l'eau
- Anode : le zinc : qui s'oxyde



Utilisations : cuves en acier enterrées ou immergées, coques de navire