

Courbes intensité- potentiel

I- Notion de cinétique des réactions rédox en solution :

1- Introduction :

Les diagrammes E-pH étudiés précédemment permettent une étude thermodynamique des phénomènes rédox en solution. Ils permettent donc de prévoir le sens d'évolution d'un système réactionnel. Mais les phénomènes rédox impliquant un mécanisme souvent complexe lié à l'échange d'électron, le contrôle cinétique est souvent fréquent.

De même que dans l'étude thermodynamique, la f.e.m. E d'une pile est apparue comme la traduction électrique de la grandeur chimique $\Delta_r G$ décrivant le système réactionnel mis en jeu dans la pile, on cherche ici la grandeur électrique qui traduit la vitesse d'évolution du système.

2- Définitions :

On appelle **anode** : le lieu de la pile où se produit l'**oxydation**.

On appelle **cathode** : le lieu de la pile où se produit la **réduction**.

L'**anode** est l'électrode par laquelle le courant entre dans la cellule électrochimique.

3- Cinétique de réaction

a) Vitesse de réaction

La demi-équation électronique associée à un couple rédox ne correspond pas à un processus réel dans la solution car les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

Cependant, cet échange d'électron peut être réalisé à la surface d'un conducteur solide qui permet la circulation des électrons. On parle dans ce cas de réaction électrochimique.

L'équation $\alpha \text{ Ox} + n e = \beta \text{ Red}$ décrit alors ce processus et l'on peut définir les vitesses de la réaction dans le sens direct ou dans le sens inverse.

$$v_{red} = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{dn(ox)}{dt} \right)_{red} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{dn(red)}{dt} \right)_{red} = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt}$$
$$\text{et } v_{ox} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{dn(ox)}{dt} \right)_{ox} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{dn(red)}{dt} \right)_{ox} = \frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt}$$

Pour le bilan global, on peut définir un avancement de réaction $\xi(t)$ caractérisant chaque état du système au cours du temps. La vitesse de réaction correspondante est

$$v = \frac{d\xi(t)}{dt} = v_{red} - v_{ox}$$

Si le bilan global est une réduction, la vitesse v est positive ; elle sera négative pour une oxydation globale.

b) Intensité du courant

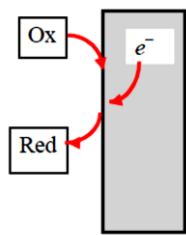
$$q = F * n_e ; F = e * N_A ;$$

La charge diélectrique $dq = F * dn_e$

$$I = dq/dt$$

$$v_{red} = -\frac{1}{\alpha * S} \left(\frac{dn(ox)}{dt} \right)_{red} = \frac{1}{\beta * S} \left(\frac{dn(red)}{dt} \right)_{red} = -\frac{1}{n * S} \frac{dn_e}{dt} = -\frac{1}{n * S * F} \frac{dq}{dt}$$
$$et v_{ox} = \frac{1}{\alpha * S} \left(\frac{dn(ox)}{dt} \right)_{ox} = -\frac{1}{\beta * S} \left(\frac{dn(red)}{dt} \right)_{ox} = \frac{1}{n * S * F} \frac{dq}{dt}$$

Le bilan est écrit dans le sens de la réduction donc cette charge traverse algébriquement l'interface dans le sens métal-solution.



Convention: L'intensité du courant électrique qui traverse l'interface métal-solution est orientée algébriquement dans le sens métal => solution.

Avec la convention précédente, on peut écrire $dq = Idt$ d'où $I_c = -n * S * F * V_{Red} < 0$ et $I_a = n * S * F * V_{ox} > 0$. Ou encore

$$I = nF(v_{ox} - v_{red})$$

Conclusion :

L'intensité qui traverse l'interface métal-solution d'une électrode est proportionnelle à la vitesse du processus électrochimique qui s'y déroule.

Si **I** est **positive**, l'électrode est globalement le siège d'une réaction d'oxydation : elle fonctionne en **anode**.

Si **I** est **négative**, l'électrode est globalement le siège d'une réaction de réduction : elle fonctionne en **cathode**

c) Mécanisme

La réaction électrochimique se produit au sein d'un milieu réactionnel hétérogène au voisinage de l'interface électrode-solution mettant en jeu les trois processus suivants :

- Les réactifs approchent de l'électrode : c'est le **transfert de matière**, assuré au sein de la solution par trois phénomènes :

La migration : déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique.

La diffusion : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode.

La convection : principalement par agitation mécanique de la solution.

- Il y a ensuite **transformation chimique** dans une zone entourant l'électrode baptisée double couche (réactions chimiques éventuelles : complexation, échange de proton ou réaction à la surface : absorption, désorption, cristallisation). Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.
- Enfin, il y a transfert de charges à la surface de l'électrode, puis les produits s'éloignent de l'électrode

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes ; les étapes sont limitantes du point de vue cinétique sont en général l'approche par les réactifs et le transfert d'électrons.

II- Courbes intensité-potentiel

1- Définition

Les facteurs cinétiques qui interviennent sont les mêmes que pour une réaction hétérogène non rédox : concentration des espèces dissoutes c_i , température T , aire S de l'interface métal-solution, état de l'interface, nature du métal. Il existe un facteur supplémentaire qui est la d.d.p. E entre le métal et la solution.

L'intensité I du courant dépend de tous les facteurs précédents. En particulier, les courbes représentant les variations de I en fonction de E , en maintenant T, S et c_i aux mêmes valeurs, sont appelées courbes **intensité-potentiel** du couple Ox/Red de l'électrode considérée.

2- Montage expérimental

Un courant ne peut traverser une électrode de manière permanente que si celle-ci appartient à un circuit permettant la circulation des électrons.

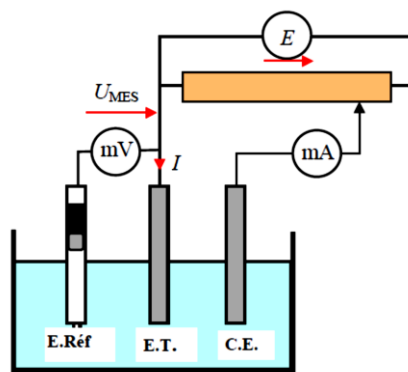
On ne peut mesurer que les différences de potentiel (et non les potentiels seuls).

Le montage utilisé pour relever les courbes intensité-potentiel tient compte de ces deux contraintes c'est un montage à trois électrodes :

L'électrode étudiée est appelée **électrode de travail** (E.T).

Une électrode en métal inerte permet la circulation du courant. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent on l'appelle **contre-électrode** (C.E).

Une **électrode de référence** (E.Réf) permet de déterminer une d.d.p. Elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.



La source de tension est continue et le montage potentiométrique permet d'imposer une d.d.p. ($E_{ET}-E_{CE}$) de valeur et de signe variable entre les électrodes C.E et E.T.

- Si $(E_{ET}-E_{CE}) > 0$, le courant entre dans la solution par E.T et en sort par C.E. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc positif et E.T joue le rôle d'anode.
- Si $(E_{ET}-E_{CE}) < 0$, le courant entre dans la solution par C.E et en sort par E.T. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc négatif et E.T joue le rôle de cathode.

On mesure l'intensité parcourant l'électrode de travail à l'aide du milliampèremètre. La tension mesurée n'est pas $(E_{ET}-E_{CE})$ mais $U_{MES} = (E_{ET}-E_{REF})$. Comme l'intensité du courant qui traverse l'électrode de référence est très faible du fait de la très forte impédance interne du voltmètre. Le potentiel V_{REF} par rapport à l'électrode standard à hydrogène est par définition le potentiel rédox E_{REF} de l'électrode de référence, c'est-à-dire le potentiel d'équilibre de cette électrode. Il est calculable par la formule de Nernst. Le plus souvent, il est donné par le constructeur.

Dans la suite, on choisit comme origine des potentiels électrique, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène. On notera donc $E = E_{ET} = U_{MES} + E_{REF}$.

Si la tension imposée $(E_{ET} - E_{CE})$ est nulle, l'intensité du courant qui traverse l'électrode de travail est nulle. Le potentiel qu'elle prend est alors caractéristique de son état d'équilibre et l'on peut dire qu'il est égal au potentiel rédox du couple mis en jeu dans l'électrode, soit $E_{Ox/Red}$. Il est calculable à partir de la formule de Nernst, connaissant les concentrations des espèces. On a dans ce cas : $E_{Ox/Red} = (U_{MES})_{I=0} + E_{REF}$

3- Systèmes rapides et systèmes lents.

Un système électrochimique est l'ensemble constitué par un couple rédox et le métal au contact duquel s'effectue la réaction électrochimique associée à ce couple.

On remarquera que la nature du métal joue un rôle aussi déterminant que le couple rédox étudié selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on distingue deux types de système.

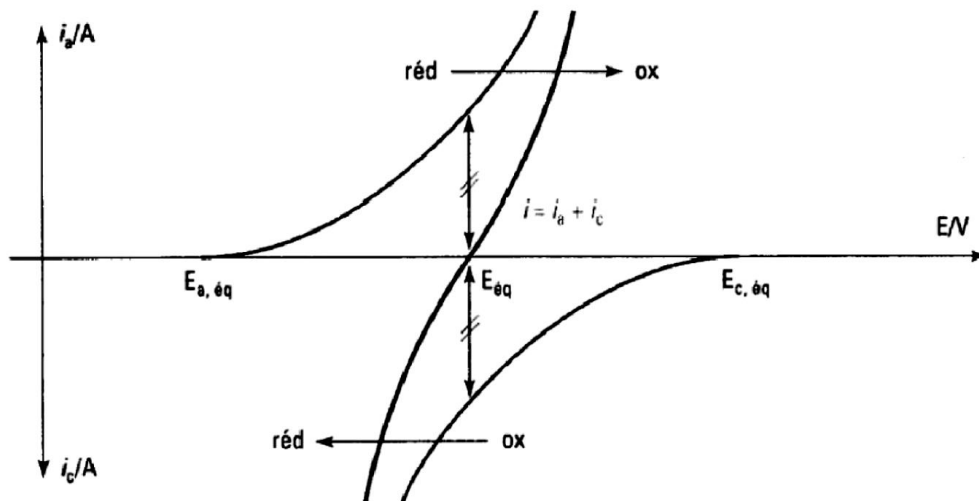
- Systèmes rapides :

L'intensité qui traverse E.T est mesurable dès que la d.d.p. $E - E_{\text{Ox/Red}}$ est non nulle. Si $E > E_{\text{Ox/Red}}$ l'intensité est positive et il se produit une oxydation, c'est une réduction dans le cas contraire. La valeur élevée de I pour $E \neq E_{\text{Ox/Red}}$ traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur le métal considéré. L'intersection de la courbe expérimentale avec l'axe $I=0$ permet de déterminer $E_{\text{Ox/Red}}$

Exemple de systèmes rapides :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur platine, Ag^+/Ag sur argent, Zn^{2+}/Zn sur zinc ou encore H^+/H_2 sur platine

🚦 Allure de la courbe $I(E)$ pour un système rapide :



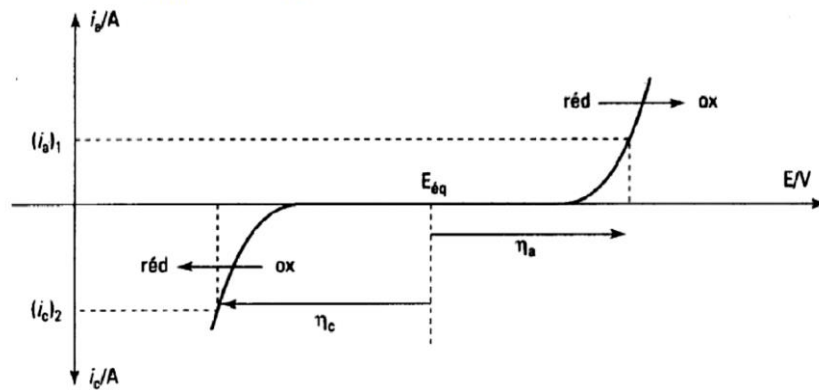
- Systèmes lents :

Les échanges électroniques du couple sur le métal sont lents. Lorsque $E - E_{\text{Ox/Red}}$ est faible. L'intensité dans E.T. reste indécélable. On n'obtient un courant mesurable que pour une valeur de $(E - E_{\text{Ox/Red}})$ suffisamment élevée. Il existe donc une plage de valeurs de $(E - E_{\text{Ox/Red}})$ Pour laquelle l'intensité dans E.T. est nulle ou quasi-nulle, il en résulte qu'il est impossible de déterminer $E_{\text{Ox/Red}}$ à partir de la détermination expérimentale de la courbe $I(E)$. Autrement dit, le potentiel d'équilibre (à courant nul) n'est pas bien défini pour un tel système : les électrodes de référence sont, pour cette raison, constituée avec les systèmes lents.

Exemples de systèmes lents :

H^+/H_2 sur Fer ou Mercure ou encore $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur toute électrode

🌈 Allure de la courbe $I(E)$ pour un système lent :



Remarques :

Un même couple rédox peut être rapide avec un métal et lent avec un autre. Par exemple, les échanges électroniques pour le couple H^+/H_2 sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

Lorsque la réaction électrochimique entraîne une importante modification de la structure des espèces, le couple rédox sera lent quel que soit le métal utilisé. Par exemple, le couple O_2/H_2O est lent quelle que soit l'électrode.

4- Surtension

* Définition : On appelle surtension pour le système considéré la quantité $E - E_{Ox/Red}$

La surtension dépend donc de l'intensité qui traverse l'électrode.

Si E.T. joue le rôle d'anode, alors $(E - E_{Ox/Red})$ est positive et s'appelle surtension anodique η_A .

Si E.T. joue le rôle de cathode, alors $(E - E_{Ox/Red})$ est négative et s'appelle surtension cathodique η_C .

Pour un système rapide, η s'annule quand I s'annule.

En revanche, pour un système lent, η_A et η_C sont non nulles même si I s'annule. On appelle surtension à vide (η_A et η_C) les valeurs minimales de $(E - E_{Ox/Red})$ permettant de détecter un courant.

Les valeurs de surtensions à vide dépendent de la nature du couple rédox et de la nature du métal (et du choix de l'appareil de mesure choisi pour détecter le courant).

Exemples :

Surtension cathodique du dihydrogène :

Il s'agit du processus rédox suivant $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2(g)$

métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
-------	------------	---------	----	----	----

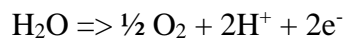
η_{CO} (en V)	-0,01	-0,09	-0,40	-0,75	-1,04
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------

Le platine platiné est du platine sur lequel a été déposé un dépôt électrolytique de platine pulvérulent).

On constate que $\eta_{CO(H_2)}$ prend des valeurs très différentes suivant le métal utilisé. Elle peut être négligeable ou atteindre des valeurs importantes (dans le cas du mercure)

Surtension anodique du dioxygène :

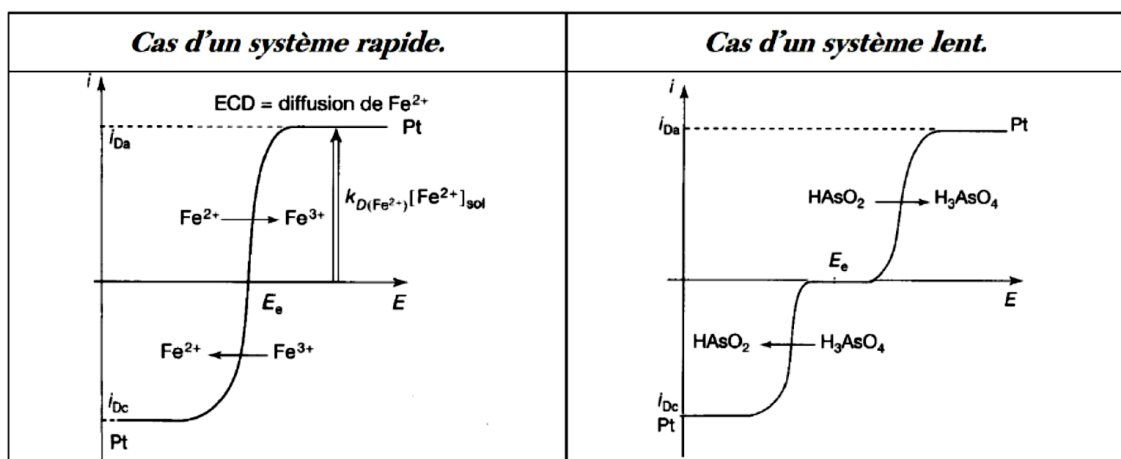
Il s'agit du processus suivant :



La surtension varie beaucoup moins dans le cas de H_2 . On peut considérer qu'une valeur moyenne pour l'ensemble des métaux est $\eta_{A0} = 0,5$ V (c'est la valeur pour une électrode de platine poli)

5- Influence de la diffusion

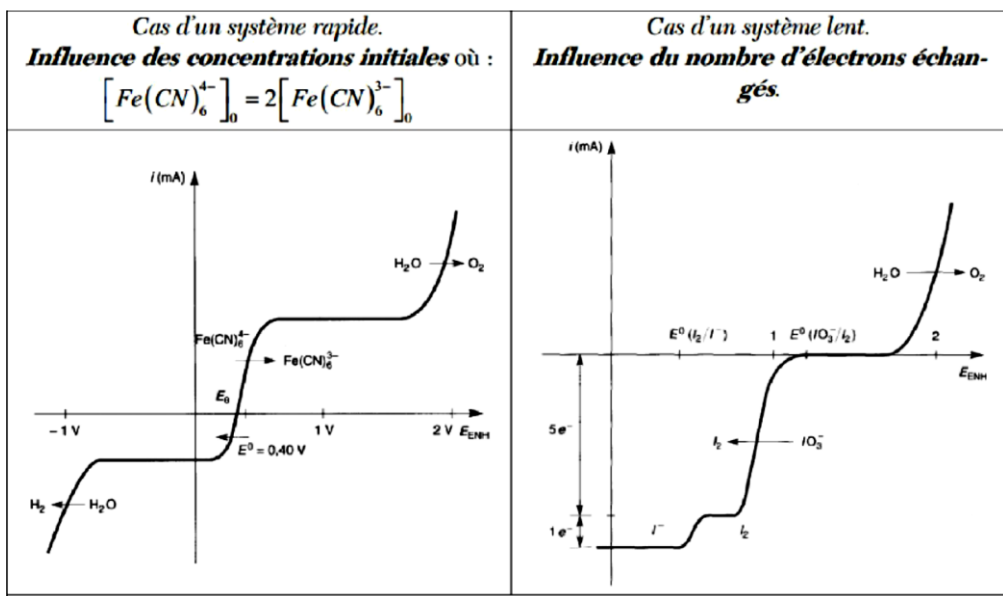
- **Généralité** : A partir du moment où le transfert de charge est rapide, le processus cinétiquement limitant correspond au déplacement de matière jusqu'à la zone voisine de l'électrode. Généralement ce déplacement est réalisé par la diffusion. En effet, la réaction à l'électrode appauvrit la solution à son voisinage en la forme qui réagit avec elle. Tant que les densités de courant sont faibles, la vitesse de diffusion est insuffisante et ne limite donc pas la réaction.
- On retiendra : Pour des densités de courant élevées, la concentration de l'espèce qui réagit au niveau de l'électrode diminue fortement la réaction est alors limitée par la diffusion.
- Le courant atteint une intensité limitée, dite intensité de diffusion. On observe alors un palier horizontal..
- Présence d'un seul couple rédox :
Supposons que l'électrode soit une anode on a $\beta \text{ red} \Rightarrow \alpha \text{ ox} + ne^-$. Le courant de diffusion anodique est alors proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur et à la concentration du réducteur entre solution et l'électrode : $i_{Da} = K_{D(\text{red})} [\text{red}]_{\text{sol}}$.
On obtient alors les courbes intensités-potentiels suivantes:



- Présence de plusieurs couples rédox à l'électrode :

Si la solution contient plusieurs espèces susceptibles d'être oxydées ou réduites, et que le potentiel imposé à l'électrode permette leur transformation, le courant qui traverse l'électrode est la somme des courants correspondants à chacune des réactions.

Lorsque l'écart entre les courbes est suffisant pour que la première courbe ait atteint son palier de diffusion, on observe des sauts de courants successifs, la hauteur de chaque palier étant proportionnelle au nombre d'électrons échangés.



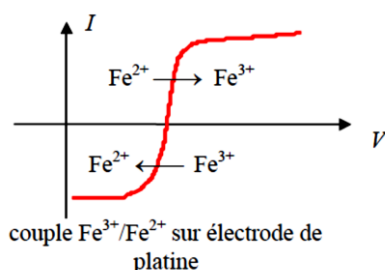
On notera par ailleurs l'absence de palier de diffusion :

- Pour les couples du solvant, toujours en grand excès.
- Pour l'oxydation des espèces solides, seules dans leurs phases (en particulier les métaux)

Lorsque E devient très différent de E_{Ox/Red}, la vitesse d'oxydation (ou de réduction) est de plus en plus grande, ce qui entraîne la disparition des espèces au voisinage du métal.

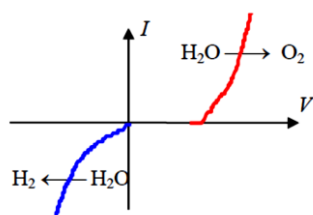
Elles sont remplacées par d'autres venues du reste de la solution. C'est alors le processus de transfert de matière (en général dû à la diffusion) qui devient cinétiquement limitant.

La vitesse de ce processus est pratiquement indépendante du potentiel de l'électrode, il est donc de même du courant qui traverse cette électrode. La courbe intensité-potentiel présente alors un palier dont l'ordonnée est proportionnelle à la concentration des espèces considérées.

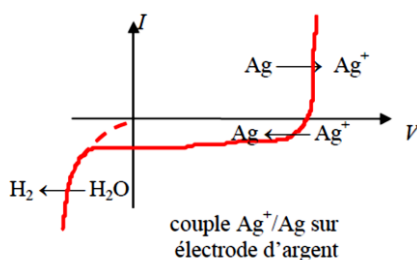


Si le réactif considéré est le solvant, la concentration est si élevée partout que le phénomène de transport n'est jamais limitant la courbe ne présente pas de palier dans ce cas.

On remarque que par ailleurs que dans le cas de l'eau, les couples rédox mis en jeu ne sont pas les mêmes selon l'électrode de travail fonctionne en anode ou en cathode.



De la même façon, lorsque le métal qui constitue l'électrode intervient dans le couple rédox, il n'existe pas de palier. Dans l'exemple ci-contre, il apparaît un palier pour la réduction (dû à la diffusion des Ag^+) mais pas pour l'oxydation (Ag constitue le métal de l'électrode). Par contre si l'on augmente la surtension cathodique, le courant augmente de nouveau à cause de la réduction de l'eau (il n'y a pas de palier dans ce cas).



Exemples :

a- Domaine d'électroactivité d'un électrolyte

L'eau est électroactive, c'est-à-dire qu'elle participe à une réaction d'oxydation si $E > 1,23 + 0,5 \approx 1,7\text{V}$ ou une réduction si $E < \eta_0(\text{H}_2)$.

Une espèce mise en solution ne pourra donc être électroactive que si l'on impose un potentiel E à l'électrode tel que $\eta_0(\text{H}_2) < E < 1,7 \text{ V}$

Limitation par le solvant :

Couples de l'eau

Le montage à trois électrodes permet de tracer la courbe $I(E)$ relative à l'eau en tant que solvant. L'eau amphotère redox, peut être réduite ou oxydée selon les deux couples suivants :

Couple	Réaction subie	Bilan de la réaction
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Oxydation anodique	$2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{\text{aq}} + 4\text{e}^-$
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	Réduction cathodique	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 4\text{OH}^-_{\text{aq}}$

Caractéristique de l'oxydation de l'eau :

L'oxydation de l'eau est lente (la surtension anodique observée est de l'ordre de 0,6V).

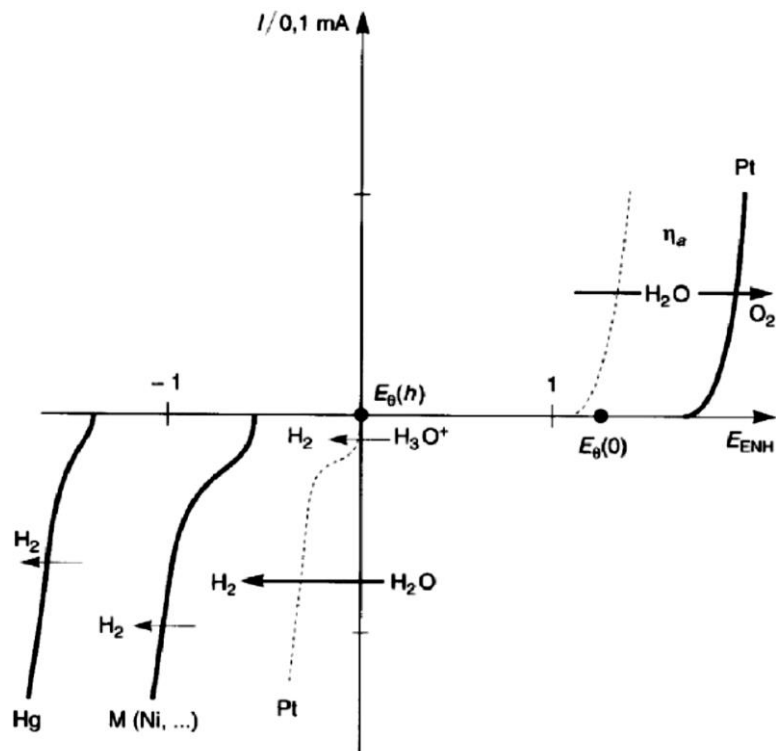
La surtension anodique élargit fortement le domaine du solvant du côté des potentiels élevés. Ainsi, de nombreuses solutions oxydantes sont stables dans l'eau.

Caractéristique réductrice de l'eau :

La réduction de l'eau dépend fortement du métal utilisé comme électrode : il n'y a pas de loi générale.

Remarque :

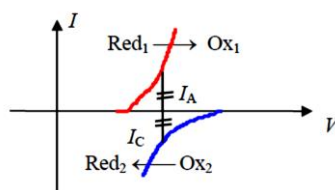
Le domaine dans lequel les réactions redox se déroulent sans que l'eau (solvant) n'intervienne est appelé domaine d'électro activité de l'eau, typiquement de largeur 2V. La courbe ci-dessous montre des domaines d'électro activité de l'eau pour différentes électrodes.



b- Réaction rédox mettant en jeu deux métaux

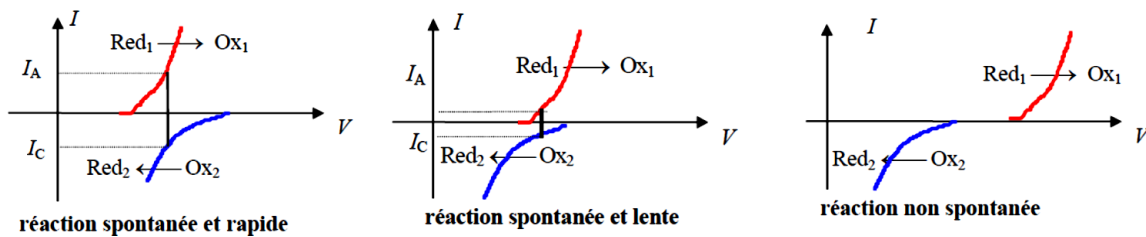
Une réaction rédox met en jeu deux couples rédox, il faut donc prendre en compte les courbes intensité-potentiel des deux systèmes électrostatiques pour étudier une situation où l'action sur un métal réducteur forme un autre métal réducteur.

Les électrons qui circulent dans un métal circulent en même quantité dans l'autre car ils ne peuvent pas le faire dans la solution. On a donc nécessairement $I_A = -I_C$. Il n'y a qu'une seule valeur du potentiel qui vérifie cette condition.



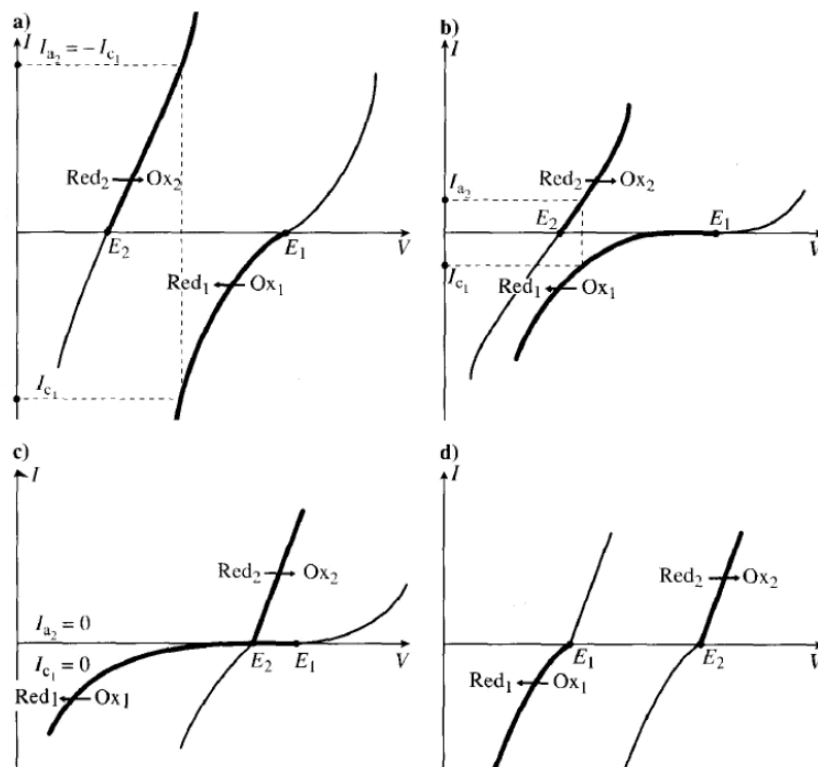
Il ne faut pas oublier que les courbes dépendent des concentrations des différentes espèces du système, elles se modifient donc au fur et à mesure que le système évolue.

L'utilisation des courbes intensité-potentiel permet d'interpréter des situations pour lesquelles les prévisions thermodynamiques des diagrammes E-pH sont mises en défaut.



Exemples :

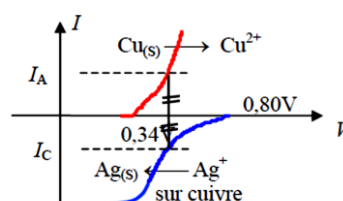
Pour les cas a), b), c), on a $E_1 > E_2$: Il y a oxydation spontanée du réducteur 2 par l'oxydant 1. La réaction est rapide pour a), lente pour b) et infiniment lente pour c). Pour d), on a $E_1 < E_2$: La réaction est forcée (non spontanée), alors I ne peut être que nulle.

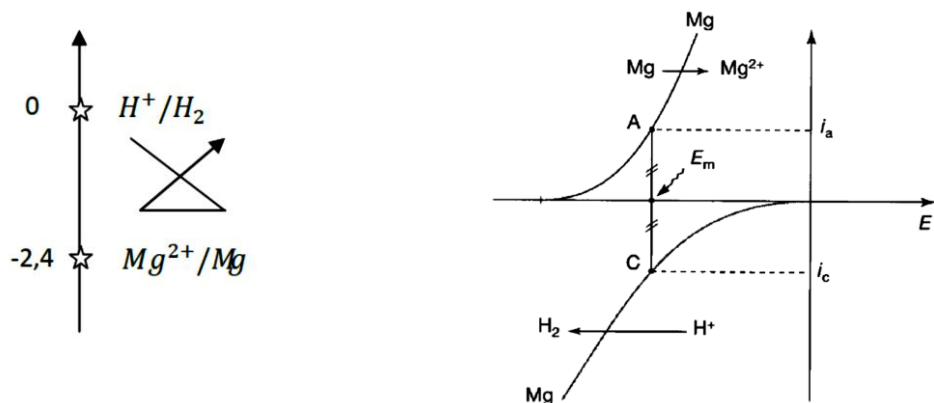


c- Cémentation

Définition : En hydroméallurgie, la réduction d'un cation métallique par un métal est appelée **cémentation**.

Cette méthode est utilisée pour la récupération des métaux précieux dans les solutions de lessivage ou encore pour la purification des solutions avant électrolyse. Le schéma ci-contre illustre la cémentation des ions Ag^+ en présence de cuivre.





• Action d'un acide à anion non oxydant sur le plomb :

Les couples en présence étudiés ici seront H^+/H_2 et Pb^{2+}/Pb . On veut savoir si la réaction qui fait réagir H^+ et Pb est thermodynamiquement possible. D'après la règle du gamma la réaction est thermodynamiquement possible.

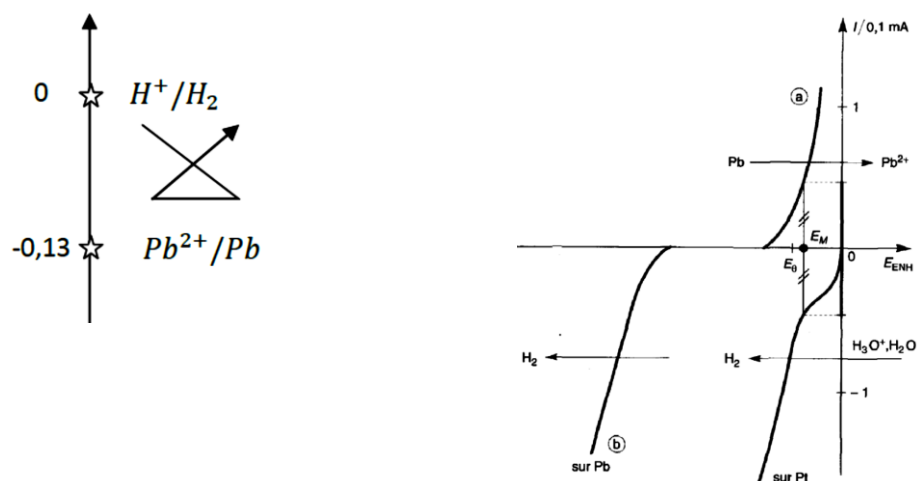
L'analyse des courbes intensité- potentiel montre qu'il ne se passe rien, même avec un ajout d'acide chloridrique concentré.

Cela prouve l'existence d'un blocage cinétique, dû à une forte surtension du couple H^+/H_2 sur le plomb et à l'absence de potentiel mixte (voir courbe).

Si en revanche, on touche le plomb immergé dans l'acide avec un fil de platine, on observe un dégagement gazeux de H_2 sur le platine et le plomb est attaqué.

Les deux réactions qui se produisent sont :

- Sur le plomb : $Pb \Rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
- Sur platine : $2 H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$



e- *Fonctionnement d'une pile*

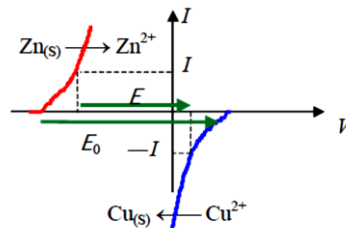
On étudie par exemple une pile Daniell mettant en jeu les couples Zn^{2+}/Zn ($E^\circ_1 = -0,76V$) et Cu^{2+}/Cu ($E^\circ_2 = 0,34V$). Considérons le cas où $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

En circuit ouvert $I=0$ et on aura la f.e.m à vide

$$U = E_0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V.}$$

C'est égale à la f.e.m. standard (car les concentrations sont égales à 1 mol.L^{-1}).

Si la pile débite un courant I , les courbes permettent de déterminer la valeur de la f.e.m $E < E_0$



Pile avec résistance

Lorsque l'on place entre les bornes de la pile un résistor quelconque de résistance R , l'intensité i traversant cette résistance implique une chute de potentiel $U = E_2 - E_1 = R.i$

Remarque :

En général il faut ajouter une chute de tension due à la perte Ohmique (due à une résistance interne r) dans les électrodes, de forme $r.i$: $U = E_2 - E_1 - r.i = R.i$