

CHAPITRE N° 17

CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

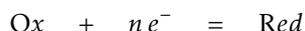
TABLE DES MATIÈRES

1 Cinétique des réactions d'oxydo-réduction	1
1.1 Définition des courants anodique et cathodique	1
1.2 Lien entre courant électrique et potentiel électrique	2
2 Acquisition expérimentale des courbes courant-potentiel	4
3 Écarts expérimentaux au modèle cinétique	5
3.1 Surpotentiel	5
3.2 Palier de diffusion	7
3.3 Passivation de l'électrode	12
4 Utilisation des courbes courant-potentiel	13
4.1 Point de fonctionnement d'un dispositif électrochimique	13
4.2 Transformation spontanée : cas d'une réaction directe en solution	13
4.3 Transformation spontanée : cas des piles électrochimiques	14
4.4 Transformation forcée : cas des électrolyseurs	18
À l'issue de ce cours	21

1. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

1.1. Définition des courants anodique et cathodique

Lors d'une réaction d'oxydo-réduction ayant lieu au sein d'un dispositif électrochimique (pile ou électrolyseur), les électrons échangés au niveau des électrodes entre le dispositif électrochimique et le circuit électrique sont issus de la réaction électrochimique. Si l'on considère le couple rédox impliqué au niveau de l'une des deux électrodes (anode ou cathode) :



on peut relier l'intensité électrique i à la vitesse de réaction v :

$$\begin{aligned}
 v &\stackrel{\text{déf}}{=} \frac{d\xi}{dt} \\
 &= \frac{1}{n} \times \frac{dn_e}{dt} && \text{(avec } n_e \text{ la quantité de matière d'électrons échangés)} \\
 &= \frac{1}{n \times \mathcal{N}_A} \times \frac{dN_e}{dt} && \text{(avec } N_e \text{ le nombre d'électrons échangés)} \\
 &= \frac{1}{n \times \underbrace{\mathcal{N}_A \times |q_e|}_{\stackrel{\text{déf}}{=} \mathcal{F}}} \times \underbrace{\left(\frac{dq}{dt} \right)}_{\stackrel{\text{déf}}{=} i} && \text{(avec } q_e \text{ la charge électrique d'un électron)}
 \end{aligned}$$

soit :

$$i = n \times \mathcal{F} \times v$$

avec \mathcal{F} la constante de FARADAY ($\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Puisque la vitesse de réaction v dépend de la surface d'échange entre le circuit électrique et le dispositif électrochimique (en raison de l'utilisation d'électrodes définissant un interface entre les deux systèmes), on travaille parfois avec la **densité de courant** définie par :

$$j = \frac{i}{\mathcal{A}}$$

où \mathcal{A} est l'aire de la surface active de l'électrode, ce qui incite à introduire la vitesse de réaction normalisée par unité de surface $v_{\text{surfactive}}$:

$$i = n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times v_{\text{surfactive}} \quad \text{et} \quad j = n \times \mathcal{F} \times v_{\text{surfactive}}$$

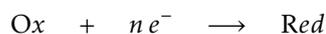
Ce courant électrique peut être interprété comme provenant de deux sources :

- ▶ le phénomène d'oxydation de l'espèce *Red* au niveau de l'électrode :



conduit à la libération d'électrons dans le circuit électrique. En se plaçant du point de vue du dispositif électrochimique, celui-ci cède (compté négativement) des électrons (chargés négativement) : le **courant anodique** i_a lié à l'oxydation ayant lieu au niveau de l'électrode est donc positif ;

- ▶ le phénomène de réduction de l'espèce *Ox* au niveau de l'électrode :



conduit à la consommation d'électrons provenant du circuit électrique. En se plaçant du point de vue du dispositif électrochimique, celui-ci capte (compté positivement) des électrons (chargés négativement) : le **courant cathodique** i_c lié à la réduction ayant lieu au niveau de l'électrode est donc négatif.

Ainsi :

$$i = i_a + i_c = n \times \mathcal{F} \times v_{\text{ox}} - n \times \mathcal{F} \times v_{\text{red}}$$

avec v_{ox} (resp. v_{red}) la vitesse du phénomène d'oxydation (resp. de réduction) ayant lieu à la surface de l'électrode considérée. Trois cas de figure peuvent alors être envisagés :

- ▶ si $i_a > |i_c|$, c'est-à-dire que le phénomène d'oxydation est plus rapide que celui de réduction : dans ce cas $i > 0$, ce qui signifie que l'électrode cède des électrons au circuit électrique. Il s'agit donc d'une électrode jouant le rôle d'anode ;
- ▶ si $i_a < |i_c|$, c'est-à-dire que le phénomène de réduction est plus rapide que celui d'oxydation : dans ce cas $i < 0$, ce qui signifie que l'électrode capte des électrons provenant du circuit électrique. Il s'agit donc d'une électrode jouant le rôle de cathode ;
- ▶ si $i_a = |i_c|$, c'est-à-dire que les vitesses d'oxydation et de réduction sont les mêmes à la surface de l'électrode : dans ce cas, le système a atteint un équilibre dynamique pour lequel $i = 0$.

1.2. Lien entre courant électrique et potentiel électrique

Par application de la loi de NERNST, le potentiel d'équilibre d'une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple rédox est donné par :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{\mathcal{R} \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln \left(\frac{[\text{Ox}]_{\text{eq}}}{[\text{Red}]_{\text{eq}}} \right)$$

Si le potentiel E appliqué au système augmente légèrement :

$$E > E_{\text{eq}} \quad \Longrightarrow \quad \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} > \frac{[\text{Ox}]_{\text{eq}}}{[\text{Red}]_{\text{eq}}}$$

ce qui traduit une oxydation du système (augmentation de $[\text{Ox}]$ et diminution de $[\text{Red}]$). Inversement, si le potentiel E appliqué au système diminue légèrement :

$$E < E_{\text{eq}} \quad \Longrightarrow \quad \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} < \frac{[\text{Ox}]_{\text{eq}}}{[\text{Red}]_{\text{eq}}}$$

ce qui traduit une réduction du système (diminution de $[\text{Ox}]$ et augmentation de $[\text{Red}]$).

En supposant un ordre global égal à un pour les phénomènes d'oxydation et de réduction ayant lieu à la surface de l'électrode¹, ramenés aux vitesses par unité de surface, on peut exprimer les intensités anodique et cathodique :

$$i_a = n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times k_{ox} \times [\text{Red}]_{\text{électrode}}$$

et

$$i_c = -n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times k_{red} \times [\text{Ox}]_{\text{électrode}}$$

où k_{ox} (resp. k_{red}) désigne la constante de vitesse (par unité de surface) pour le phénomène d'oxydation (resp. de réduction), et $[\text{Ox}]_{\text{électrode}}$ (resp. $[\text{Red}]_{\text{électrode}}$) désigne la concentration molaire en oxydant Ox (resp. en réducteur Red) dans la solution située au contact de l'électrode. Ainsi :

$$i = i_a + i_c = n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times (k_{ox} \times [\text{Red}]_{\text{électrode}} - k_{red} \times [\text{Ox}]_{\text{électrode}})$$

En utilisant le modèle d'EYRING, on peut établir les expressions suivantes pour les constantes k_{ox} et k_{red} :

$$k_{ox} = k^\circ \times \exp\left((1 - \alpha) \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E - E^\circ)\right)$$

et

$$k_{red} = k^\circ \times \exp\left(-\alpha \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E - E^\circ)\right)$$

avec α le coefficient de transfert (constante adimensionnée : $0 \leq \alpha \leq 1$; généralement, $\alpha \approx 0,5$), soit :

$$i = n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times k^\circ \times \left([\text{Red}]_{\text{électrode}} \times \exp\left((1 - \alpha) \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E - E^\circ)\right) - [\text{Ox}]_{\text{électrode}} \times \exp\left(-\alpha \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E - E^\circ)\right)\right)$$

Nota : cette relation – hors-programme – découle de la théorie de MARCUS et est connue sous le nom de « relation de BUTLER-VOLMER » et constitue la base de toute l'électrochimie. On notera qu'à l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire pour $i = 0$:

$$\begin{aligned} & n \times \mathcal{F} \times \mathcal{A} \times k^\circ \times \left([\text{Red}]_{eq} \times \exp\left((1 - \alpha) \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ)\right) - [\text{Ox}]_{eq} \times \exp\left(-\alpha \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ)\right)\right) = 0 \\ \Rightarrow & [\text{Red}]_{eq} \times \exp\left((1 - \alpha) \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ)\right) = [\text{Ox}]_{eq} \times \exp\left(-\alpha \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ)\right) \\ \Rightarrow & \ln\left(\frac{[\text{Ox}]_{eq}}{[\text{Red}]_{eq}}\right) = (1 - \alpha) \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ) + \alpha \times \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ) \\ \Rightarrow & \ln\left(\frac{[\text{Ox}]_{eq}}{[\text{Red}]_{eq}}\right) = \frac{n \times \mathcal{F}}{\mathcal{R} \times \text{T}} \times (E_{eq} - E^\circ) \\ \Rightarrow & E_{eq} = E^\circ + \frac{\mathcal{R} \times \text{T}}{n \times \mathcal{F}} \times \ln\left(\frac{[\text{Ox}]_{eq}}{[\text{Red}]_{eq}}\right) \end{aligned}$$

on reconnaît la loi de NERNST utilisée en potentiométrie (dite « à courant nul »).

Afin de mieux comprendre le lien entre le courant i traversant l'électrode et le potentiel E de cette électrode, on peut tracer la **courbe courant-potentiel** définie par $i = f(E)$ en faisant varier différents paramètres :

- ▶ oxydant seul, réducteur seul, oxydant et réducteur présents simultanément : la courbe obtenue en présence de l'oxydant et du réducteur associé est la somme des courbes obtenues pour le réducteur seul (branche en oxydation) et pour l'oxydant seul (branche en réduction). En raison du terme exponentiel, la contribution au courant (total) i de la branche en oxydation (courant anodique i_a) est négligeable lorsque E est très inférieur à E° , tandis que la contribution au courant (total) i de la branche en réduction (courant cathodique i_c) est négligeable lorsque E est très supérieur à E° ;
- ▶ rapport $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$: le potentiel d'équilibre E_{eq} pour lequel $i = 0$ dépend du rapport des concentrations molaires en oxydant $[\text{Ox}]$ et en réducteur $[\text{Red}]$. Plus la concentration molaire en oxydant $[\text{Ox}]$ est supérieure (resp. inférieure) à celle en réducteur $[\text{Red}]$, plus le potentiel d'équilibre E_{eq} est élevé (resp. faible). Lorsque $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, on retrouve $E_{eq} = E^\circ$;
- ▶ concentration molaire totale $C_{tot} = [\text{Ox}] + [\text{Red}]$ en espèces électroactives : lorsque la concentration molaire totale en espèces électroactives augmente (resp. diminue) (à rapport $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ constant), la vitesse des phénomènes d'oxydation et de réduction est augmentée (resp. diminuée) par application de la loi de vitesse supposée précédemment. En conséquence, le courant total i augmente (resp. diminue);

1. Ce qui est étayé par les observations expérimentales.

- ▶ surface \mathcal{A} de l'électrode : lorsque la surface de l'électrode augmente (resp. diminue), les échanges entre la solution et le circuit électrique se font plus vite (resp. plus lentement). En conséquence, le courant total i augmente (resp. diminue);
- ▶ constante de vitesse k° : lorsque la constante de vitesse augmente (resp. diminue), les échanges entre la solution et le circuit électrique se font plus vite (resp. plus lentement). En conséquence, le courant total i augmente (resp. diminue);
- ▶ coefficient de transfert α : plus le coefficient de transfert α s'écarte de la valeur $\alpha = 0,5$, plus on observe une dissymétrie entre les phénomènes d'oxydation et de réduction à l'électrode. Lorsque $\alpha \rightarrow 1$, les phénomènes d'oxydation deviennent infiniment lents; lorsque $\alpha \rightarrow 0$, les phénomènes de réduction deviennent infiniment lents.

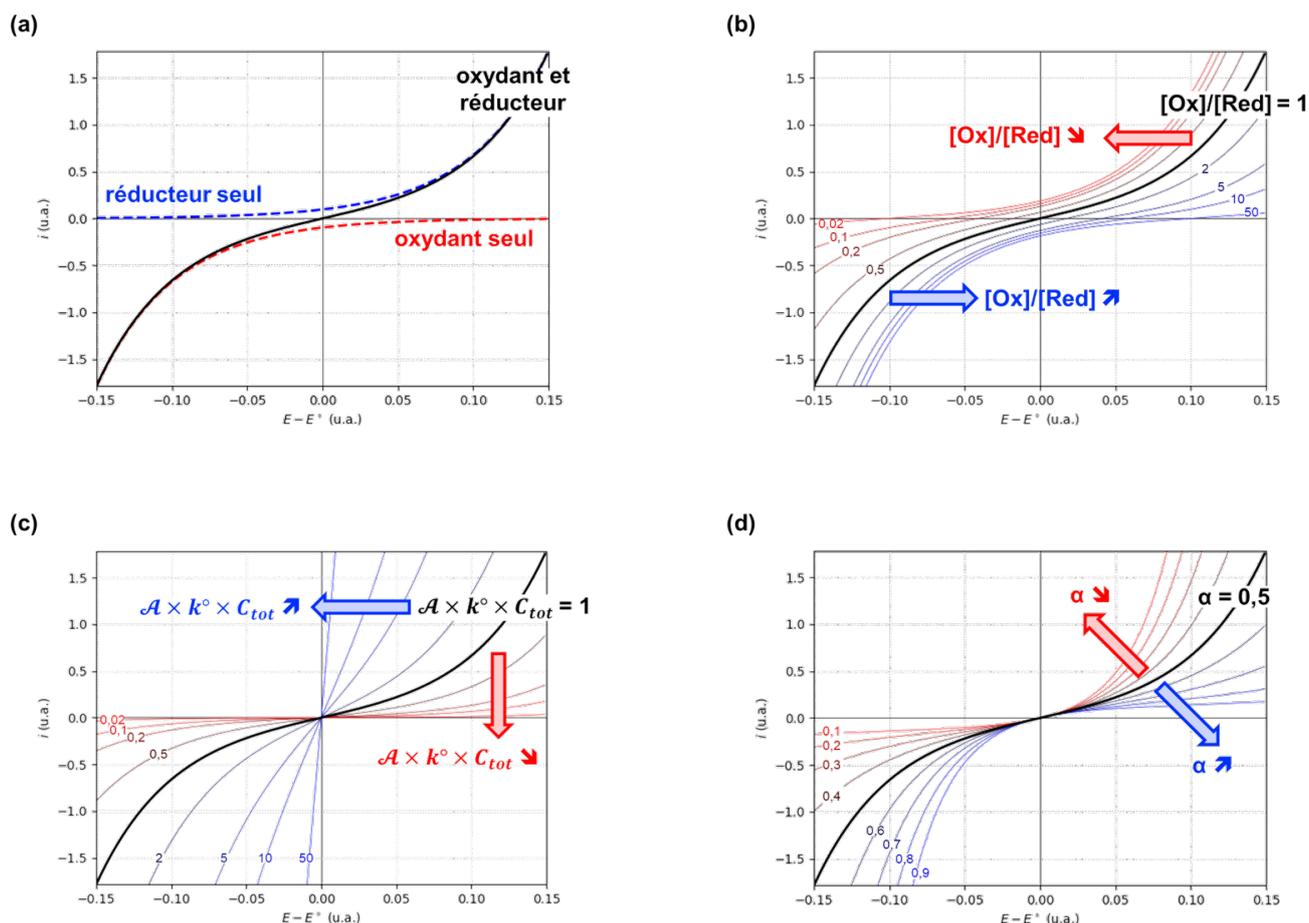


Fig. 1 – illustration de l'effet de différents paramètres sur l'allure des courbes courant-potentiel associées à un couple rédox Ox / Red. Chaque graphique est centré sur le point de coordonnées $(E = E^\circ, i = 0)$:

- (a) présence simultanée ou non de l'oxydant et du réducteur associé;
- (b) influence du rapport des concentrations molaires en oxydant [Ox] et en réducteur [Red];
- (c) influence de la concentration molaire totale en espèces électroactives C_{tot} et/ou de l'aire de l'électrode \mathcal{A} et/ou de la constante de vitesse k° ;
- (d) impact du coefficient de transfert α

Nota : à noter que le modèle de BUTLER-VOLMER ne rend compte que du comportement électrochimique à la surface d'une (unique) électrode, siège de l'oxydation (anode) ou de la réduction (cathode) au sein d'un dispositif électrochimique. Un dispositif électrochimique complet comportera nécessairement une seconde électrode active jouant l'autre rôle (cathode ou anode) dans la réaction d'oxydo-réduction.

2. ACQUISITION EXPÉRIMENTALE DES COURBES COURANT-POTENTIEL

Afin de pouvoir confronter les résultats expérimentaux aux simulations proposées précédemment sur la base de la relation de BUTLER-VOLMER, il est nécessaire de mesurer simultanément le potentiel E de l'**électrode de travail** étudiée et le courant électrique i traversant cette électrode. Comme dans le cas de la potentiométrie (à courant nul), la mesure directe d'un potentiel n'est pas possible (seule la mesure d'une différence de potentiel est envisageable) : il est donc nécessaire d'utiliser une **électrode de référence** de potentiel E_{ref} connu afin de déterminer expérimentalement la différence de potentiel $\Delta E =$

$E - E_{ref}$ (et, par conséquent, le potentiel E de l'électrode de travail). Cependant, il ne faut surtout pas que le courant électrique i traverse l'électrode de référence : en effet, un échange d'électrons (qu'il s'agisse d'une oxydation ou d'une réduction) réalisé au niveau de l'électrode de référence conduirait à une altération de sa composition chimique (soit en oxydant le réducteur du couple mis en jeu, soit en réduisant l'oxydant du couple mis en jeu), donc à une modification de son potentiel E_{ref} , et donc à une destruction pure et simple de cette électrode.



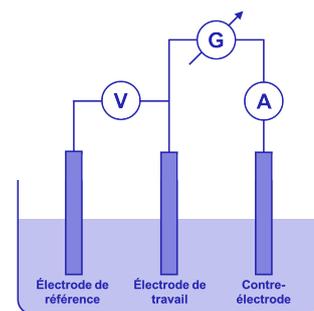
Une électrode de référence ne doit jamais être parcourue par un courant électrique.

Nota : cette affirmation est à nuancer : même dans le cas de la potentiométrie réalisée « à courant nul », la mesure d'une tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par le voltmètre nécessite le passage d'un micro-courant (le voltmètre présentant une résistance très grande, mais pas infinie). Pour des mesures effectuées sur de « courtes » durées, le passage de ce micro-courant n'endommage pas de manière notable l'électrode de référence. Cependant, si la durée de mesure devient déraisonnablement longue, ou si l'intensité du courant électrique augmente notablement, on commence effectivement à observer la détérioration de l'électrode de référence.

Afin d'éviter la circulation d'un courant électrique dans l'électrode de référence, on utilise une **contre-électrode** permettant le passage du courant électrique. Le montage ainsi obtenu est le montage dit « **montage à trois électrodes** » permettant la détermination expérimentale de courbes courant-potential :

Montage à trois électrodes

La détermination expérimentale de courbes courant-potential s'effectue à l'aide d'un montage à trois électrodes :



Nota : ce montage n'est pas à confondre avec le montage dit « montage à deux électrodes » utilisé en potentiométrie (à courant nul – ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'une contre-électrode).

Le générateur de tension continue variable permet ainsi de choisir le potentiel E à appliquer à l'électrode de travail (par application d'une différence de potentiel avec l'électrode de référence, de potentiel E_{ref} fixe).

3. ÉCARTS EXPÉRIMENTAUX AU MODÈLE CINÉTIQUE

3.1. Surpotential

Lorsqu'on réalise expérimentalement la réduction de l'eau ($H_3O^+_{(aq)} \rightarrow H_{2(g)}$; potentiel standard : $E^{\circ}_{H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}} = 0 \text{ V / ESH}$) sur différentes électrodes, on obtient les courbes ci-contre. On constate :

- ▶ que l'allure générale de la branche de réduction correspond bien à celle prévue par la relation de BUTLER-VOLMER (branche exponentielle – représentée en traits pointillés) ;
- ▶ qu'aucune branche de réduction ne débute à la valeur attendue de $E_{seuil} \simeq E^{\circ}_{H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}}$ lorsque le potentiel E décroît ;
- ▶ que la valeur à laquelle la branche de réduction débute dépend de la nature de l'électrode utilisée.

Des résultats similaires sont observés pour l'oxydation de l'eau ($H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)}$; potentiel standard : $E^{\circ}_{H_2O_{(l)}/O_{2(g)}} = +1,23 \text{ V / ESH}$) et – de manière générale – lors de l'oxydation ou de la réduction de nombreuses espèces électroactives.

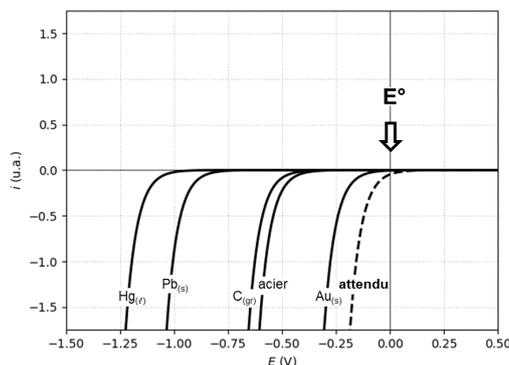


Fig. 2 – courbes courant-potentiel correspondant à la réduction de l’eau sur différentes électrodes. La courbe attendue par application de la relation de BUTLER-VOLMER est représentée en traits pointillés

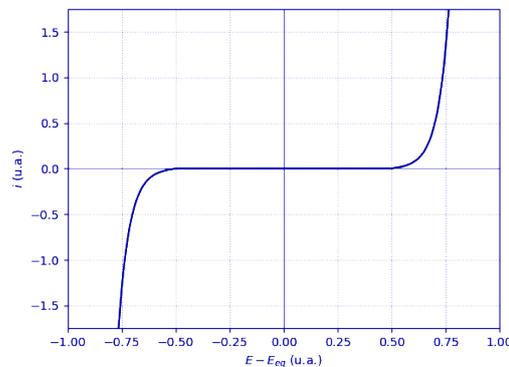
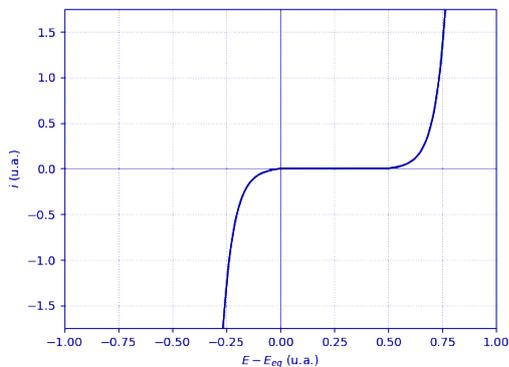
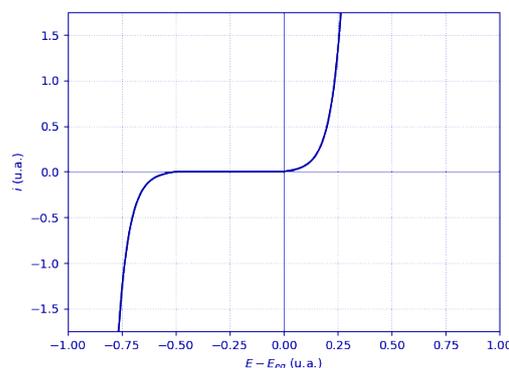
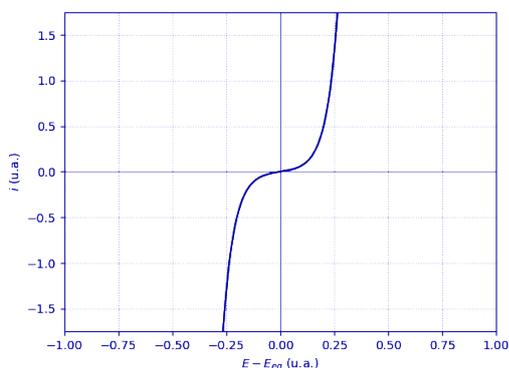
Système rapide, système lent

Un système {électrode + réducteur} (resp. {électrode + oxydant}) est dit « rapide » si une petite augmentation (resp. diminution) du potentiel E au-delà (resp. en-deçà) du potentiel d’équilibre E_{eq} conduit à l’établissement d’un courant anodique (resp. cathodique) non-négligeable.

Un système {électrode + réducteur} (resp. {électrode + oxydant}) est dit « lent » si une augmentation (resp. diminution) notable du potentiel E au-delà (resp. en-deçà) du potentiel d’équilibre E_{eq} est nécessaire à l’établissement d’un courant anodique (resp. cathodique) non-négligeable.

système rapide en oxydation et en réduction

système rapide en oxydation et lent en réduction



système lent en oxydation et rapide en réduction

système lent en oxydation et en réduction

Nota : à noter qu’on parle bien de « système » rapide / lent et non pas de « couple » rapide / lent. En effet, le caractère rapide ou lent d’un système dépend – bien entendu – du couple rédox mis en jeu, mais également de la nature de l’électrode utilisée (composition chimique, structure, etc.). Le caractère rapide ou lent d’un système est donc, avant tout, expérimental.

Dans le cas d'un système lent, l'écart de potentiel ΔE entre le potentiel d'équilibre E_{eq} et le potentiel E_{seuil} où le courant traversant l'électrode devient non-négligeable est appelé **surpotentiel**. On distingue :

- ▶ le **surpotentiel anodique** η_a associé à un phénomène d'oxydation à la surface de l'électrode, soit :

$$E_{seuil} = E_{eq} + \eta_a$$

avec $\eta_a > 0$;

- ▶ le **surpotentiel cathodique** η_c associé à un phénomène de réduction à la surface de l'électrode, soit :

$$E_{seuil} = E_{eq} + \eta_c$$

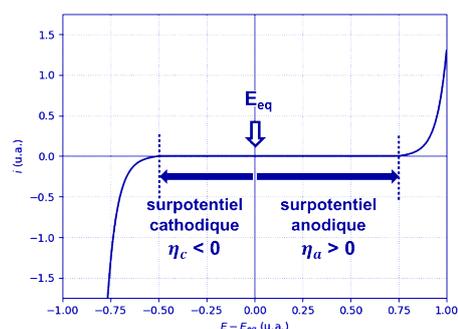
avec $\eta_c < 0$.



Surpotentiel anodique, surpotentiel cathodique

Le **surpotentiel anodique** est le surpotentiel $\eta_a (> 0)$ à appliquer en plus du potentiel d'équilibre E_{eq} afin d'observer un phénomène d'oxydation dans le cas d'un système lent.

Le **surpotentiel cathodique** est le surpotentiel $\eta_c (< 0)$ à appliquer en plus du potentiel d'équilibre E_{eq} afin d'observer un phénomène de réduction dans le cas d'un système lent.



Nota : l'existence de ces surpotentiels traduit l'existence de phénomènes microscopiques ayant lieu à la surface de l'électrode et contribuant à une mise en place difficile d'un courant électrique. On peut, par exemple, citer les phénomènes de polarisation des couches de solution à la surface des électrodes conduisant, localement, à la formation de « millefeuilles » constitués alternativement de couches de cations et d'anions, agissant ainsi comme des condensateurs placés en série des électrodes.

3.2. Palier de diffusion

On considère (à titre d'exemple), une solution aqueuse contenant des cations fer (II) Fe^{2+} à la concentration molaire $C_{II} = C_{ref} = 1$ u.a. et des cations fer (III) Fe^{3+} à la concentration molaire $C_{III} = C_{ref} = 1$ u.a. En choisissant une électrode avec laquelle ce couple forme un système rapide (aussi bien en oxydation qu'en réduction), on s'attend à observer deux branches exponentielles correspondant respectivement à l'oxydation des cations fer (II) Fe^{2+} en cations fer (III) Fe^{3+} (branche associée à un courant anodique positif) et à la réduction des cations fer (III) Fe^{3+} en cations fer (II) Fe^{2+} (branche associée à un courant cathodique négatif). Cependant, on observe expérimentalement le résultat ci-contre :

En modifiant les concentrations molaires en cations fer (II) Fe^{2+} et en cations fer (III) Fe^{3+} , on obtient les courbes suivantes :

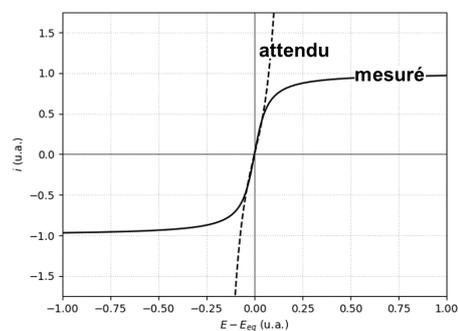


Fig. 3 – comparaison des courbes théorique (trait pointillé) et mesurée (trait continu) lors de l'acquisition d'une courbe courant-potential pour des espèces en solution (système rapide)

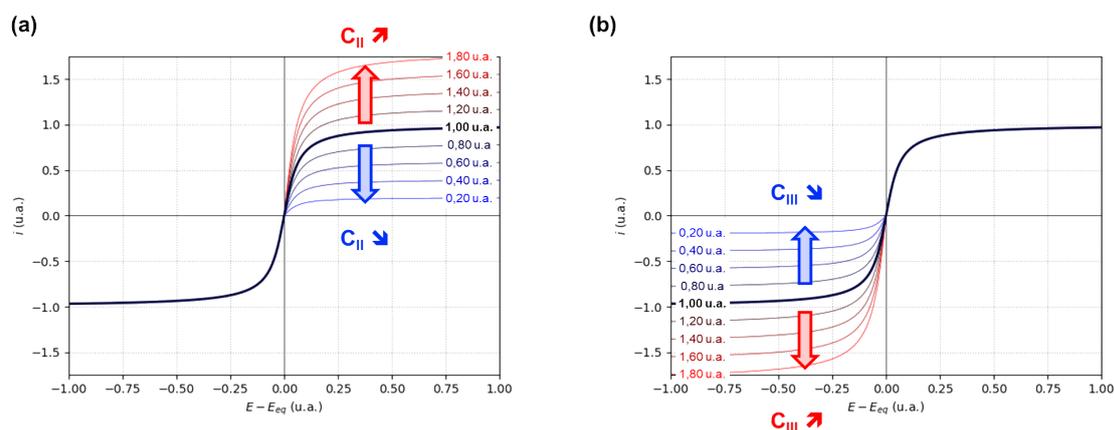


Fig. 4 – évolution des courbes courant-potentiel obtenues pour une solution aqueuse contenant des cations fer (II) Fe^{2+} à la concentration molaire C_{II} et des cations fer (III) Fe^{3+} à la concentration molaire C_{III} ;
(a) modification de la concentration molaire C_{II} ($0, 20 \times C_{ref} \leq C_{II} \leq 1, 80 \times C_{ref}$, $C_{III} = C_{ref} = 1$ u.a.);
(b) modification de la concentration molaire C_{III} ($0, 20 \times C_{ref} \leq C_{III} \leq 1, 80 \times C_{ref}$, $C_{II} = C_{ref} = 1$ u.a.)

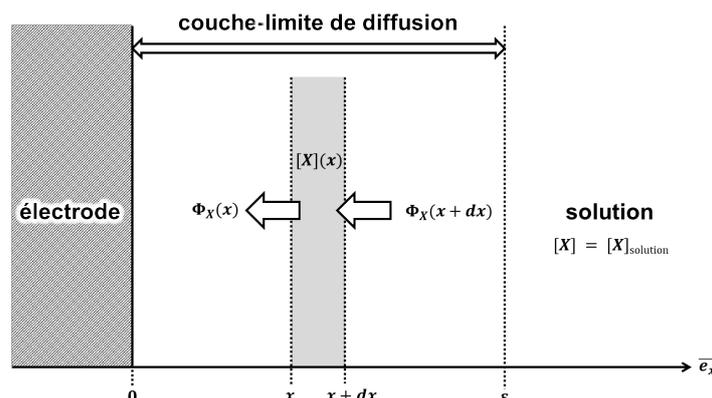
On constate deux résultats expérimentaux :

- ▶ le courant anodique i_a (resp. le courant cathodique i_c) est limité et atteint une valeur limite i_a^{lim} (resp. i_c^{lim}) qu'il ne peut pas dépasser ;
- ▶ la valeur limite du courant anodique i_a^{lim} (resp. du courant cathodique i_c^{lim}) est proportionnelle à la concentration molaire du réducteur $[Red]_{solution}$ en solution (resp. à la concentration molaire de l'oxydant $[Ox]_{solution}$ en solution).

On peut expliquer l'existence d'un palier en considérant deux cas limites :

- ▶ lorsque $E \gtrsim E_{eq}$ (resp. $E \lesssim E_{eq}$) : le phénomène d'oxydation (resp. de réduction) ayant lieu à la surface de l'électrode est très lent, donc le courant anodique i_a (resp. cathodique i_c) est faible. En conséquence, l'évolution de quantité de matière $d\xi/dt$ est faible à l'électrode : la concentration molaire du réducteur à la surface de l'électrode $[Red]_{\text{électrode}}$ (resp. de l'oxydant à la surface d'électrode $[Ox]_{\text{électrode}}$) reste constamment égale à la concentration molaire du réducteur en solution $[Red]_{solution}$ (resp. de l'oxydant en solution $[Ox]_{solution}$). Dans ce cas, les phénomènes d'échanges électroniques sont les phénomènes cinétiquement limitants, et on retrouve bien l'évolution prévue par la loi de BUTLER-VOLMER ;
- ▶ lorsque $E \gg E_{eq}$ (resp. $E \ll E_{eq}$) : le phénomène d'oxydation (resp. de réduction) ayant lieu à la surface de l'électrode est très rapide, donc le courant anodique i_a (resp. cathodique i_c) est important. En conséquence, l'évolution de quantité de matière $d\xi/dt$ est importante à l'électrode : la concentration molaire du réducteur à la surface de l'électrode $[Red]_{\text{électrode}}$ (resp. de l'oxydant à la surface d'électrode $[Ox]_{\text{électrode}}$) chute rapidement. L'apport de matière depuis le cœur de la solution jusqu'à l'électrode est ainsi limité par les phénomènes de transport de la matière et la vitesse du phénomène d'oxydation (resp. de réduction) ayant lieu à la surface de l'électrode est limité par la vitesse de ces phénomènes de transport de matière. Dans ce cas, les phénomènes de transport de matière sont les phénomènes cinétiquement limitants.

Afin de retrouver ce comportement, on étudie l'évolution de la concentration molaire $[X]$ d'une espèce X consommée à l'électrode. Pour ce faire, on considère une couche de solution d'épaisseur ε située autour de l'électrode au sein de laquelle les échanges de matière se font par diffusion entre le cœur de la solution et la surface de l'électrode.



On peut ainsi effectuer un bilan de matière n_X dans un volume de contrôle correspondant à une tranche de fluide (de surface latérale S) située entre les abscisses x et $x + dx$ pendant une durée dt :

$$dn_X = -\Phi_X(x, t) \times S \times dt + \Phi_X(x + dx, t) \times S \times dt = \frac{\partial \Phi_X}{\partial x}(x, t) \times \underbrace{S \times dx \times dt}_{=dV}$$

avec $\Phi_X(x, t)$ le flux de matière traversant la surface située à l'abscisse x et à la date t (par unité de temps et par unité de surface), soit :

$$\frac{1}{dV} \times \frac{\partial n_X}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial [X]}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial \Phi_X}{\partial x}(x, t)$$

Par application de la loi de Fick :

$$\Phi_X(x, t) = -D_X \times \frac{\partial [X]}{\partial x}(x, t)$$

avec D_X le coefficient de diffusion de l'espèce X en solution. On obtient alors l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial [X]}{\partial t}(x, t) + D_X \times \frac{\partial^2 [X]}{\partial x^2}(x, t) = 0$$

pour laquelle on connaît les conditions initiales et les conditions aux limites :

$$\begin{cases} [X](x, t = 0) = [X]_{\text{solution}} \\ [X](x = 0, t) = [X]_{\text{électrode}} \\ [X](x = \varepsilon, t) = [X]_{\text{solution}} \end{cases}$$

En se plaçant en régime stationnaire :

$$\frac{\partial [X]}{\partial t}(x, t) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Phi_X}{\partial x}(x, t) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 [X]}{\partial x^2}(x, t) = 0$$

Par intégrations successives, on obtient donc :

$$[X](x) = a \times x + b$$

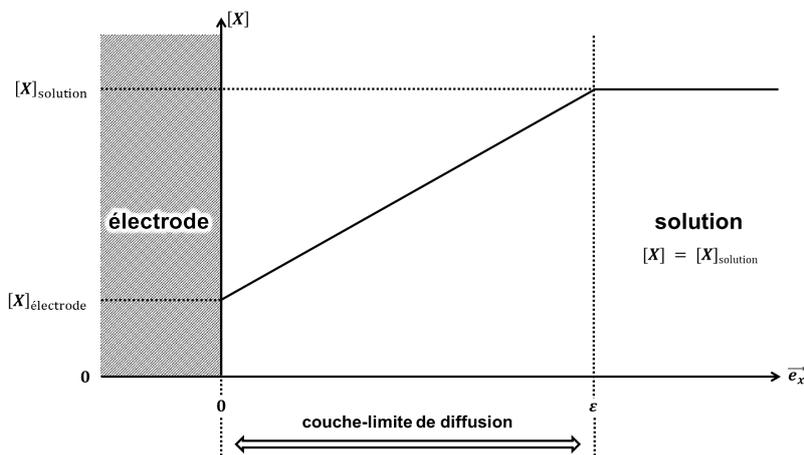
avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} [X](x = 0) = [X]_{\text{électrode}} \\ [X](x = \varepsilon) = [X]_{\text{solution}} \end{cases}$$

soit :

$$[X](x) = [X]_{\text{électrode}} + ([X]_{\text{solution}} - [X]_{\text{électrode}}) \times \frac{x}{\varepsilon}$$

ce qui conduit au profil suivant pour la concentration molaire $[X]$ en régime stationnaire :



Plus la vitesse des échanges d'électrons au niveau de l'électrode (oxydation ou réduction de l'espèce X) est importante, plus la concentration molaire $[X]_{\text{électrode}}$ diminue. La limite est atteinte lorsque $[X]_{\text{électrode}} = 0$: dans cette situation, le transport de matière depuis la solution vers la surface de l'électrode joue le rôle de facteur limitant. Sous cette condition :

$$[X]_{\text{électrode}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \Phi_X(x=0) = -D_X \times \frac{\partial [X]}{\partial x}(x=0) = -\frac{D_X}{\varepsilon} \times ([X]_{\text{solution}} - 0) \propto [X]_{\text{solution}}$$

En régime stationnaire, lorsque les échanges électroniques sont limités par le transfert de matière de l'espèce électroactive X depuis la solution vers la surface de l'électrode, on constate donc que le flux de matière en espèce électroactive X depuis la solution vers l'électrode – et donc que le courant électrique parcourant l'électrode – est proportionnel à la concentration molaire en espèce électroactive en solution $[X]_{\text{solution}}$:

Palier de diffusion dans une courbe courant-potentiel

Lors de l'oxydation (resp. de la réduction) d'une espèce en solution à la surface de l'anode (resp. de la cathode), on observe une limitation du courant anodique (resp. cathodique) en raison des phénomènes de diffusion entre le cœur de la solution et la surface de l'électrode. Le courant anodique limite i_a^{lim} (resp. le courant cathodique limite i_c^{lim}) atteint est proportionnel à la concentration molaire en solution de l'espèce consommée :

$$i_a^{\text{lim}} \propto [\text{Red}]_{\text{solution}} \quad \text{et / ou} \quad i_c^{\text{lim}} \propto [\text{Ox}]_{\text{solution}}$$

Il existe cependant deux cas pour lesquels aucun palier de diffusion n'est observé – il s'agit des cas pour lesquels le transport de matière n'est jamais limitant, à savoir :

- ▶ si l'espèce consommée (oxydant ou réducteur) est l'espèce constituant l'électrode : dans ce cas de figure, l'oxydation (resp. la réduction) peut continuer sans limitation par des phénomènes de transport de matière tant que l'électrode n'a pas été totalement consommée ;
- ▶ si l'espèce consommée (oxydant ou réducteur) est le solvant : dans ce cas de figure, l'oxydation (resp. la réduction) peut continuer sans limitation par des phénomènes de transport de matière tant qu'il reste du solvant. Lorsque le solvant joue le rôle de réducteur (resp. d'oxydant), l'augmentation (en valeur absolue) non-bornée du courant anodique i_a (resp. du courant cathodique i_c) avec l'augmentation (resp. la diminution) du potentiel E constitue le « **mur du solvant** ».

Nota : le terme de « mur du solvant » doit cette appellation au fait que tout phénomène d'oxydation (resp. de réduction) situé au-delà de ce mur, c'est-à-dire à des potentiels plus élevés (resp. plus faibles), n'est pas accessible par le système.

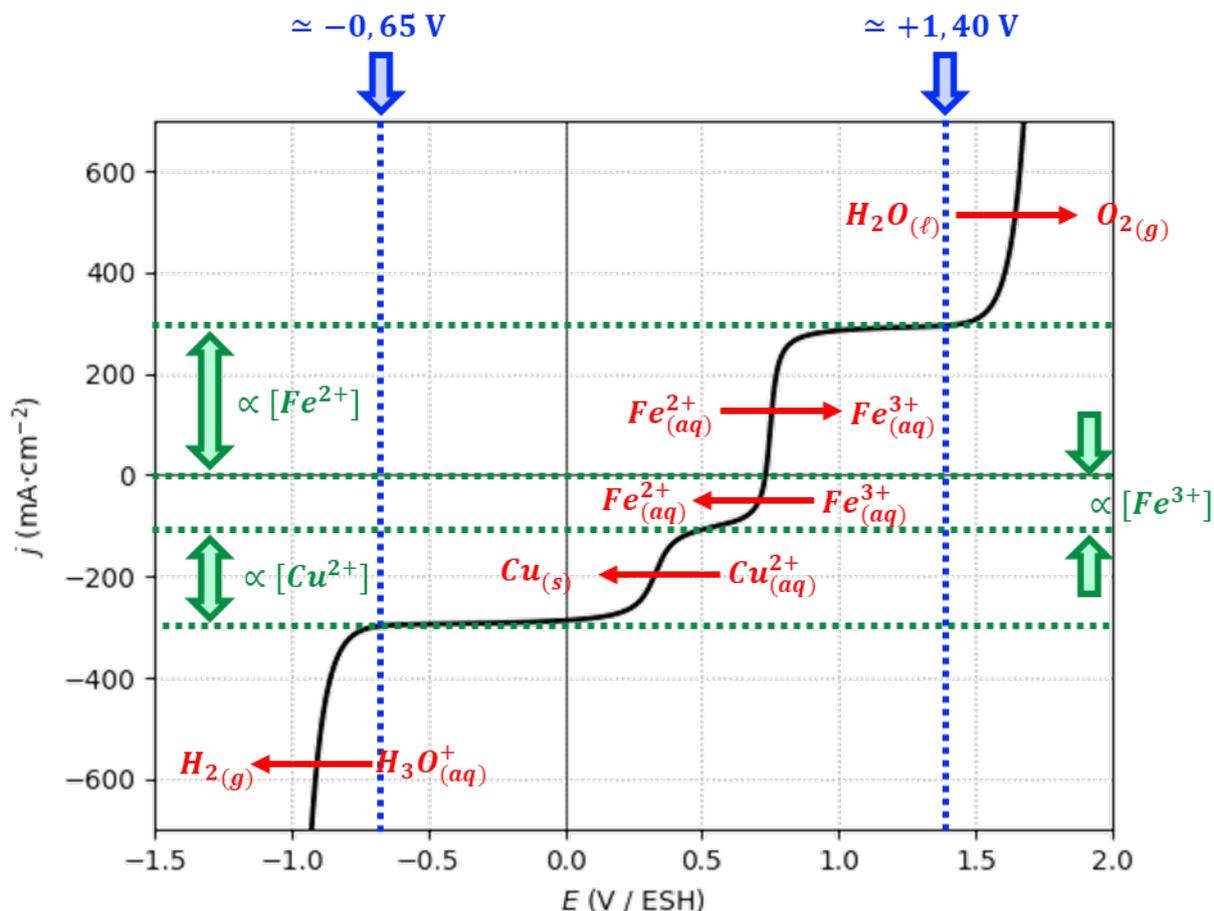
Absence de palier de diffusion dans une courbe courant-potentiel

Lorsque l'espèce électroactive (oxydant ou réducteur) constitue l'électrode elle-même, ou qu'elle constitue le solvant quand lequel se trouve l'électrode, aucun phénomène de transport de matière ne peut limiter le courant électrique parcourant l'électrode. On n'observe donc pas de palier de diffusion dans ces deux cas de figure.

Nota : d'un point de vue expérimental, on finira cependant forcément par observer une limitation du courant due non mais aux phénomènes cinétiques ayant lieu à la surface des électrodes du dispositif électrochimique, mais au phénomène de résistance ohmique du circuit extérieur branché sur le le dispositif électrochimique.

Application

On considère ci-dessous la courbe courant-potentiel obtenue en étudiant une solution aqueuse contenant un mélange de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 , de chlorure de fer (II) FeCl_2 et de chlorure de fer (III) FeCl_3 . Dans les conditions de la mesure, les couples rédox $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ constituent chacun des systèmes rapides en oxydation comme en réduction. On rappelle les potentiels standard d'oxydo-réduction des couples de l'eau (par rapport à l'ESH) : $E_{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})} = 0 \text{ V} / \text{ESH}$; $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)} = +1,23 \text{ V} / \text{ESH}$.



► Déterminer graphiquement une valeur approchée du potentiel standard d'oxydo-réduction des couples rédox $Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$.

Le seul couple pouvant intervenir en oxydation comme en réduction est celui du fer (présence simultanée de l'oxydant et de son réducteur associé formant le couple rédox $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$). On identifie donc la vague située autour de $E_{seuil} \approx 0,75$ V comme étant celle du fer (oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} lorsque $E > E_{seuil}$; réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} lorsque $E < E_{seuil}$). En conséquence, $E^{\circ}_{Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}} \approx E_{seuil} \approx 0,75$ V / ESH.

La seconde vague de réduction correspond donc à la transformation $Cu^{2+} \rightarrow Cu$, soit $E^{\circ}_{Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}} \approx E_{seuil} \approx 0,30$ V / ESH.

Nota : ces valeurs sont en accord avec les données expérimentales : $E^{\circ}_{Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}} = +0,77$ V / ESH; $E^{\circ}_{Cu^{2+}_{(aq)}/Cu_{(s)}} = +0,34$ V / ESH.

On suppose que les coefficients de diffusion des différentes espèces en solution sont très similaires.

► En déduire les valeurs des rapports $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ et $[Cu^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

La hauteur des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration molaire de l'espèce impliquée dans la transformation considérée ainsi qu'au coefficient de diffusion de cette espèce en solution. Si les coefficients de diffusion des différentes espèces sont similaires, les hauteurs relatives des différents paliers correspondent donc aux concentrations molaires relatives des différentes espèces. Ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{300-0}{0-(-100)} = \boxed{3} \\ \frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{-100-(-300)}{0-(-100)} = \boxed{2} \end{array} \right.$$

- Déterminer graphiquement une valeur approchée du surpotentiel anodique η_a correspondant à l'oxydation de l'eau sur l'électrode utilisée. Même question concernant le surpotentiel cathodique η_c correspondant à la réduction de l'eau sur l'électrode utilisée.

La vague d'oxydation de l'eau démarre vers $E_{\text{seuil}} \approx +1,40 \text{ V / ESH}$, soit :

$$E_{\text{seuil}} \approx E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ + \eta_a \quad \Rightarrow \quad \eta_a \approx E_{\text{seuil}} - E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)}^\circ \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,40 - 1,23 \text{ V} = \boxed{+0,17 \text{ V}}$$

De la même manière, la vague de réduction de l'eau démarre vers $E_{\text{seuil}} \approx -0,65 \text{ V / ESH}$, soit :

$$E_{\text{seuil}} \approx E_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}^\circ + \eta_c \quad \Rightarrow \quad \eta_c \approx E_{\text{seuil}} - E_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})}^\circ \stackrel{\text{A.N.}}{=} -0,65 - 0 \text{ V} = \boxed{-0,65 \text{ V}}$$

Les anions chlorure Cl^- participent au couple rédox $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$: $E_{\text{Cl}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ = +1,36 \text{ V / ESH}$. On précise que, dans les conditions de l'expérience, le surpotentiel anodique associé à ce couple vaut $+0,80 \text{ V}$ environ.

- Pourquoi n'observe-t-on pas la réduction des anions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ dans les conditions de l'expérience ?

L'élément chlorure ne peut pas être réduit à un nombre d'oxydation inférieur à -1 (les sous-couches de valence $3s$ et $3p$ étant déjà totalement remplies).

- Pourquoi n'observe-t-on pas l'oxydation des anions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ dans les conditions de l'expérience ?

L'oxydation des anions chlorure $\text{Cl}^-(\text{aq})$ en dichlore gazeux $\text{Cl}_2(\text{g})$ débiterait vers :

$$E_{\text{seuil}} \approx E_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ + \eta_a \stackrel{\text{A.N.}}{=} +1,36 + 0,80 = +2,16 \text{ V / ESH}$$

Cette gamme de potentiels n'est pas accessible en raison du mur du solvant correspondant à l'oxydation de l'eau (débutant vers $+1,40 \text{ V / ESH}$).

⇒ Pour s'entraîner : exercice 17.01

3.3. Passivation de l'électrode

Une dernière situation conduisant également à un écart par rapport aux courbes attendues dans le cas d'un tracé de courbes courant-potentiel est le phénomène de **passivation**. Ce phénomène correspond à la formation d'un dépôt isolant et non-poreux à la surface de l'électrode au fur et à mesure du fonctionnement du système électrochimique. Ce dépôt a pour conséquence d'isoler électriquement l'électrode de la solution, et donc d'ouvrir le circuit électrique. En conséquence, l'intensité électrique i traversant l'électrode chute rapidement lorsqu'un phénomène de passivation est mis en jeu.

- ⌋ Lors de l'oxydation de l'aluminium métallique $\text{Al}(\text{s})$, on observe la formation d'une couche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ à la surface du métal. Cet oxyde est un isolant électrique qui empêche le dioxygène de l'air $\text{O}_2(\text{g})$ d'oxyder davantage l'aluminium métallique.

Les courbes courant-potentiel obtenues lors de la passivation de l'électrode présentent une allure similaire à celle présentée ci-dessous :

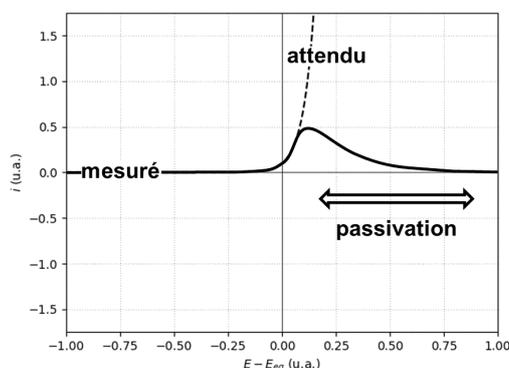


Fig. 5 – allure générale d'une courbe courant-potentiel dans le cas d'une oxydation menant à un phénomène de passivation de l'électrode

4. UTILISATION DES COURBES COURANT-POTENTIEL

4.1. Point de fonctionnement d'un dispositif électrochimique

Les discussions proposées jusqu'à présent ne fournissent qu'une description incomplète d'un point de vue expérimental. En effet, au sein d'un dispositif électrochimique, il est nécessaire de trouver deux électrodes jouant chacune un rôle distinct :

- ▶ des électrons sont arrachés à un réducteur présent au niveau de l'anode, siège de l'oxydation, et sont injectés dans le circuit électrique ;
- ▶ ces mêmes électrons sont utilisés afin de réduire un oxydant présent au niveau de la cathode, siège de la réduction.

Lors du fonctionnement d'un dispositif électrochimique (pile électrochimique ou électrolyseur), il y a donc forcément égalité des courants anodiques et cathodiques (en valeur absolue) :



Conservation de la charge au sein d'un dispositif électrochimique

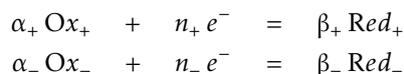
Lors du fonctionnement d'un dispositif électrochimique, le courant anodique traversant l'anode (siège de l'oxydation) i_a est égal (en valeur absolue) au courant cathodique i_c traversant la cathode (siège de la réduction) :

$$i_a = |i_c|$$

Cette condition sur l'égalité (en valeur absolue) des courants anodique et cathodique impose donc une différence de potentiel ΔE au dispositif électrochimique : on parle alors de **point de fonctionnement** du système électrochimique pour désigner le couple (ΔE ; $i_a = |i_c| = i$).

4.2. Transformation spontanée : cas d'une réaction directe en solution

On considère une solution dans laquelle l'oxydant Ox_+ du couple rédox Ox_+ / Red_+ est présent, ainsi que le réducteur Red_- du couple rédox Ox_- / Red_- :



Si $E > E^\circ$, on observe spontanément la transformation :

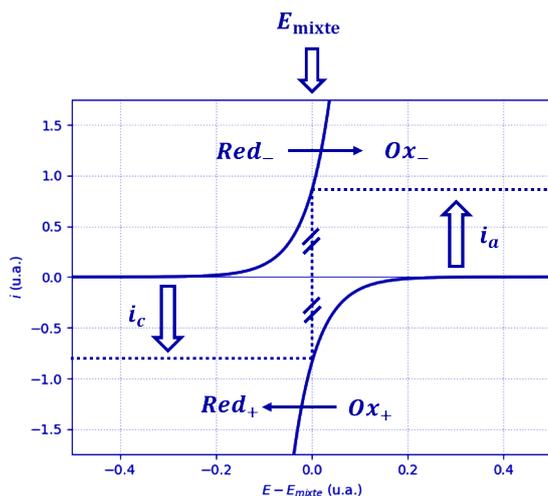


Par unicité du potentiel d'oxydo-réduction E de la solution, le point de fonctionnement du système correspond à la situation $\Delta E = 0$: le système se trouve donc dans l'unique état vérifiant la condition $i_a = |i_c|$ pour un potentiel $E_{mixte} = E_{Ox_+/Red_+} = E_{Ox_-/Red_-}$ donné. Le potentiel E_{mixte} réalisant cette égalité est appelé **potentiel mixte** :

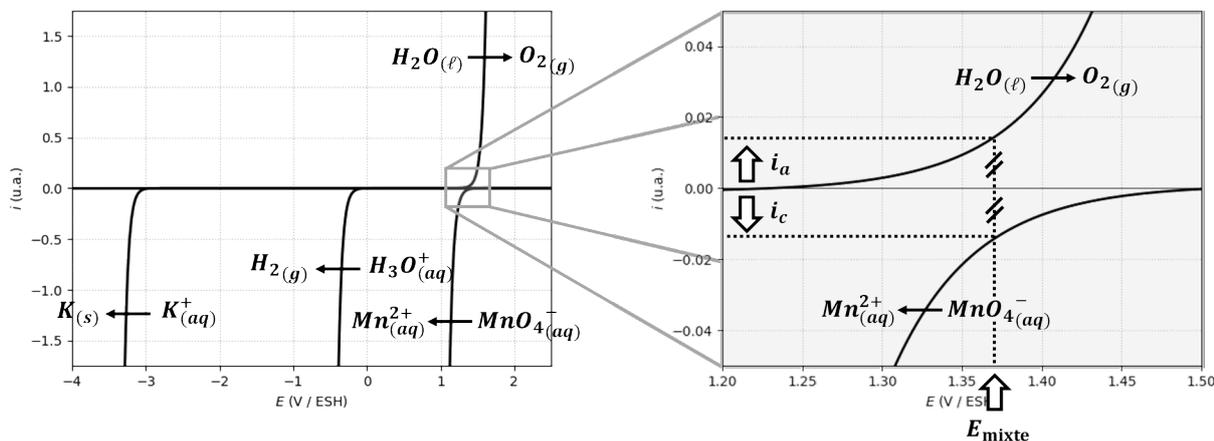


Réaction électrochimique spontanée en solution

Lorsqu'une réaction électrochimique spontanée en solution, le potentiel E_{mixte} de la solution – appelé **potentiel mixte** – est l'unique potentiel réalisant l'égalité entre les courants anodique et cathodique ($i_a = |i_c|$) :



On considère une solution aqueuse de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-)_(aq) à pH = 0. On fournit ci-dessous les courbes courant-potential pour les différentes espèces présentes :



Sur cet exemple, on constate :

- ▶ qu'aucune espèce présente n'est suffisamment réductrice pour réduire les cations potassium $K^+_{(aq)}$ en potassium métallique $K_{(s)}$. Les cations potassium K^+ jouent ainsi le rôle d'espèce spectatrice ;
- ▶ qu'aucune espèce présente n'est suffisamment réductrice pour réduire les cations hydronium $H_3O^+_{(aq)}$ en dihydrogène $H_{2(g)}$;
- ▶ que l'eau $H_2O_{(l)}$ et les anions permanganate $MnO_4^-_{(aq)}$ ne peuvent pas coexister (d'un point de vue thermodynamique). On observe donc spontanément la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales : une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-)_(aq) ne peut pas se conserver indéfiniment et finit forcément par se dégrader.

En pratique, on constate cependant qu'il est possible de stocker une telle solution pendant quelques heures avant d'observer une dégradation notable. Cette observation peut s'expliquer par la cinétique très lente de la réaction d'oxydation de l'eau H_2O par les anions permanganate MnO_4^- , ce qui peut être anticipé par le très faible courant $i = i_a = |i_c|$ mesuré en se plaçant au potentiel mixte du système.

4.3. Transformation spontanée : cas des piles électrochimiques

Dans le cas d'une pile électrochimique, la réaction d'oxydo-réduction se fait également de manière spontanée, mais les réactifs sont placés dans deux compartiments séparés. Par conséquent :

$$\Delta_r G = -n \times \mathcal{F} \times \Delta E = -n \times \mathcal{F} \times e = -n \times \mathcal{F} \times (E_+ - E_-) < 0$$

soit :

$$E_{\text{cathode}} = E_+ > E_- = E_{\text{anode}}$$

Sur la courbe courant-potentiel associée au système, la branche d'oxydation ($i_a > 0$) débute donc à un potentiel $E_{\text{seuil, oxydation}} \simeq E_-$ inférieur au potentiel $E_{\text{seuil, réduction}} \simeq E_+$.

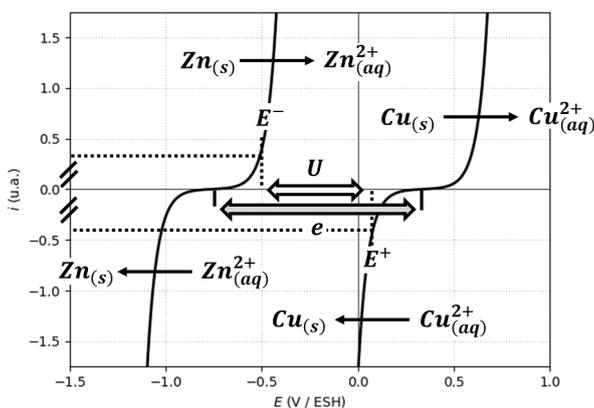
À titre d'exemple, on considère la pile DANIELL constituée :

- ▶ une demi-pile au cuivre, constituée d'une électrode de cuivre métallique $\text{Cu}_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de cuivre (II) $(\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})_{(aq)}$;
- ▶ une demi-pile au zinc, constituée d'une électrode de zinc métallique $\text{Zn}_{(s)}$ plongeant dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de zinc (II) $(\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})_{(aq)}$.

Au vu des potentiels standard d'oxydo-réduction des couples rédox mis en jeu dans cette pile électrochimique :

- ▶ couple rédox $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ = +0,34 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)
- ▶ couple rédox $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}}^\circ = -0,76 \text{ V}$ (par rapport à l'ESH)

on en déduit que la demi-pile au cuivre joue le rôle de la cathode tandis que la demi-pile au zinc joue le rôle de l'anode. On retrouve bien ce fonctionnement en considérant les courbes courant-potentiel associées à chacun des couples mis en jeu :



Cinétique électrochimique d'une pile électrochimique

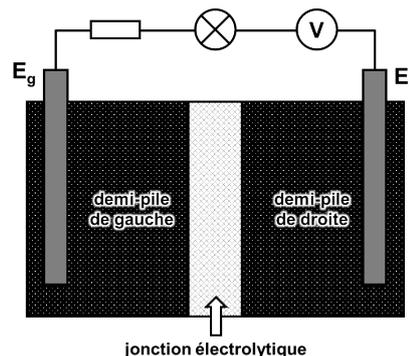
Lors du fonctionnement d'une pile électrochimique, la force électromotrice e de la pile électrochimique impose l'intensité du courant i débité par cette pile électrochimique :

Le schéma à gauche illustre une pile électrochimique avec une anode (oxydation) et une cathode (réduction) reliées par un pont salin et un circuit externe contenant une résistance R . Les électrons e^- circulent de l'anode vers la cathode, et le courant i circule de la cathode vers l'anode. Les anions migrent de la cathode vers l'anode, et les cations migrent de l'anode vers la cathode.

Le diagramme à droite est un diagramme courant-potentiel i vs E (en u.a.). Il montre deux courbes sigmoïdes : une pour la réduction $\text{Red}_+ \rightarrow \text{Ox}_+$ et une pour l'oxydation $\text{Red}_- \rightarrow \text{Ox}_-$. Les courants i_c et i_a sont indiqués. Le potentiel E est représenté par une double flèche horizontale entre E^- et E^+ . La relation $U = e - r \times i$ est indiquée.

Application

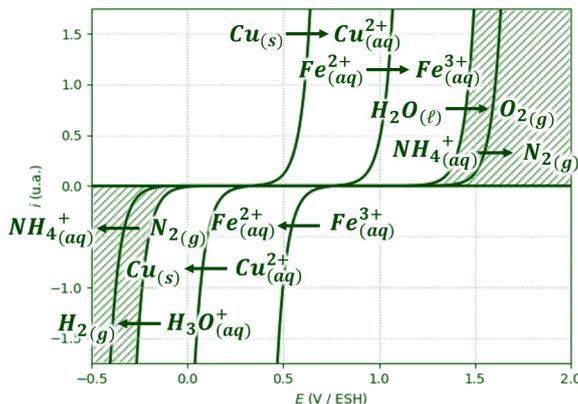
On souhaite constituer une pile électrochimique en préparant deux demi-piles, identifiées respectivement comme la « demi-pile de gauche » et la « demi-pile de droite ». On dispose de plusieurs solutions aqueuses :



- ▶ une solution aqueuse de sulfate d’ammonium ($2 \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) : $E^\circ_{\text{N}_2(\text{g})/\text{NH}_4^+(\text{aq})} = +0,09 \text{ V / ESH}$. Sur électrode de platine $\text{Pt}_{(\text{s})}$, on mesure les surpotentiels suivants : $|\eta_a(\text{N}_2(\text{g})/\text{NH}_4^+(\text{aq}))| = 1,10 \text{ V}$; $|\eta_c(\text{N}_2(\text{g})/\text{NH}_4^+(\text{aq}))| = 0,15 \text{ V}$;
- ▶ une solution aqueuse de sulfate de fer (II) ($\text{Fe}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) : $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})} = +0,77 \text{ V / ESH}$. Sur électrode de platine $\text{Pt}_{(\text{s})}$, le couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est un couple rapide ;
- ▶ une solution aqueuse de sulfate de fer (III) ($2 \text{Fe}^{3+}, 3 \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) ;
- ▶ une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) : $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}_{(\text{s})}} = +0,34 \text{ V / ESH}$. Sur électrode de cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$, le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}_{(\text{s})}$ est un couple rapide ;
- ▶ une solution aqueuse d’acide sulfurique ($2 \text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) (l’acide sulfurique étant ici assimilé à un diacide fort dans l’eau).

On précise que, dans les conditions de l’expérience, les anions sulfate SO_4^{2-} sont inertes aussi bien d’un point de vue acido-basique que rédox.

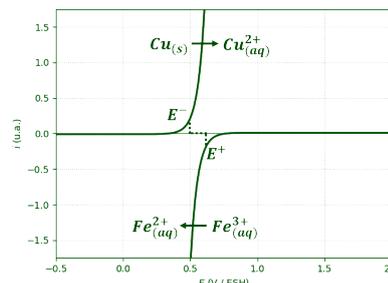
- ▶ Sur un même graphique, placer qualitativement les courbes courant-potentiel associées aux différents couples mentionnés.



- ▶ Pour chacune des situations suivantes, indiquer :
 - ▶ si la pile électrochimique obtenue débite ;
 - ▶ la réaction d’oxydo-réduction correspondant au fonctionnement de la pile (si elle existe) ;
 - ▶ la polarité de la pile (si cela a un sens).

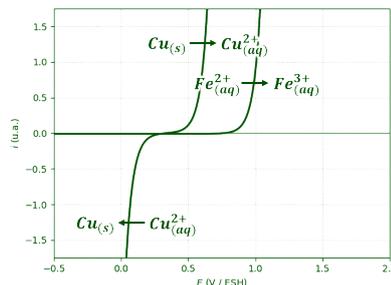
(a) demi-pile de gauche : 50 mL de ($2 \text{Fe}^{3+}, 3 \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en Fe^{3+} + 50 mL de ($2 \text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de platine $\text{Pt}_{(\text{s})}$; demi-pile de droite : 100 mL de ($2 \text{H}_3\text{O}^+, \text{SO}_4^{2-}$)_(aq) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

On constate que $E^- \simeq E^\circ_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}_{(\text{s})}} < E^+ \simeq E^\circ_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})}$ – la réaction suivante est donc thermodynamiquement favorisée :



(b) demi-pile de gauche : 50 mL de $(Fe^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Fe^{2+} + 50 mL de $(2 H_3O^+, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de platine $Pt_{(s)}$; demi-pile de droite : 50 mL de $(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Cu^{2+} + 50 mL de $(2 H_3O^+, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de cuivre $Cu_{(s)}$.

On constate que $E_{Cu^{2+}(aq)/Cu_{(s)}}^\circ < E_{Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)}^\circ$ – aucune espèce n'est susceptible d'oxyder les cations fer (II) Fe^{2+} . Il ne se passe donc... rien!



(c) demi-pile de gauche : 50 mL de $(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $0,001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Cu^{2+} + 50 mL de $(2 H_3O^+, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de cuivre $Cu_{(s)}$; demi-pile de droite : 50 mL de $(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Cu^{2+} + 50 mL de $(2 H_3O^+, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en H_3O^+ , électrode de cuivre $Cu_{(s)}$.

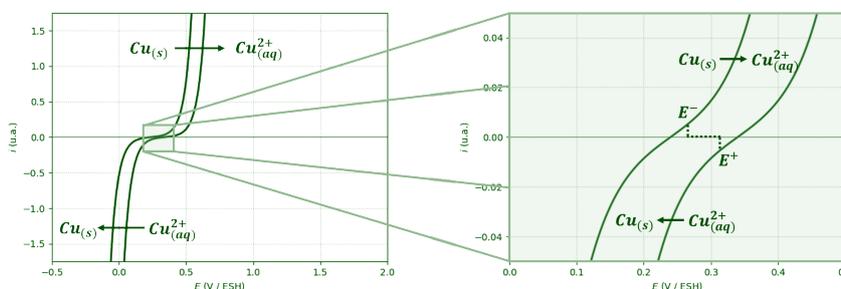
D'après la loi de NERNST, les potentiels E de chacune des deux demi-piles dépendent de la concentration molaire $[Cu^{2+}]$ dans chaque demi-pile :

$$E_{Cu^{2+}(aq)/Cu_{(s)}} = E_{Cu^{2+}(aq)/Cu_{(s)}}^\circ + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln([Cu^{2+}])$$

Au vu des concentrations molaires mises en jeu : $E_{gauche} < E_{droite}$ car $[Cu^{2+}]_{gauche} < [Cu^{2+}]_{droite}$. En conséquence, $E_{gauche} = E^-$ et $E_{droite} = E^+$ – la réaction mise en jeu dans cette pile électrochimique (dite « de concentration ») est donc :

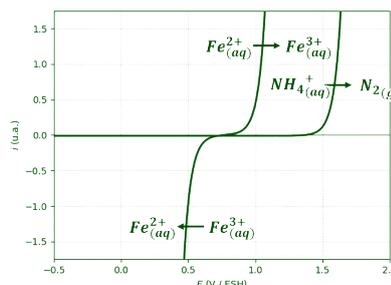


Cependant, au vu de la très faible différence de potentiel entre les deux électrodes, le courant i au point de fonctionnement sera très faible.



(d) demi-pile de gauche : 50 mL de $(Fe^{2+}, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Fe^{2+} + 50 mL de $(2 Fe^{3+}, 3 SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en Fe^{3+} , électrode de platine $Pt_{(s)}$; demi-pile de droite : 50 mL de $(2 NH_4^+, SO_4^{2-})_{(aq)}$ à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en NH_4^+ , électrode de platine $Pt_{(s)}$.

En raison du très grand surpotentiel anodique $\eta_a(N_2(g)/NH_3(aq))$ associé au couple $N_2(g) / NH_3(aq)$, on constate que $E_{N_2(g)/NH_4^+(aq)}^\circ + \eta_a > E_{Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)}^\circ$ – aucune espèce n'est susceptible d'oxyder les cations ammonium NH_4^+ . Il ne se passe donc... rien!



⇒ Pour s'entraîner : exercice 17.02

4.4. Transformation forcée : cas des électrolyseurs

Dans le cas d'un électrolyseur, la réaction d'oxydo-réduction est réalisée de manière forcée. Par conséquent :

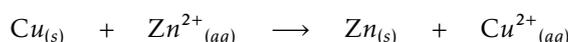
$$\Delta_r G = +n \times \mathcal{F} \times U = +n \times \mathcal{F} \times (E_+ - E_-) > 0$$

avec U la tension imposée au système par un générateur extérieur :

$$E_{\text{anode}} = E_+ > E_- = E_{\text{cathode}}$$

Sur la courbe courant-potential associée au système, la branche d'oxydation ($i_a > 0$) débute donc à un potentiel $E_{\text{seuil, oxydation}} \simeq E_-$ supérieur au potentiel $E_{\text{seuil, réduction}} \simeq E_+$. La tension U étant choisie par l'opérateur et imposée au dispositif électrochimique, la condition de conservation de la charge ($i = i_a = |i_c|$) impose le point de fonctionnement de l'électrolyseur.

À titre d'exemple, on considère de nouveau la pile DANIELL décrite précédemment. Il est possible de forcer ce dispositif électrochimique à fonctionner dans le sens thermodynamiquement défavorable, c'est-à-dire à réaliser la transformation :



à condition d'imposer une tension U suffisamment importante aux bornes de l'électrolyseur. Si les systèmes étudiés en oxydation et en réduction sont des systèmes rapides, la condition :

$$\Delta_r G_{\text{indirect}} = +n \times \mathcal{F} \times U$$

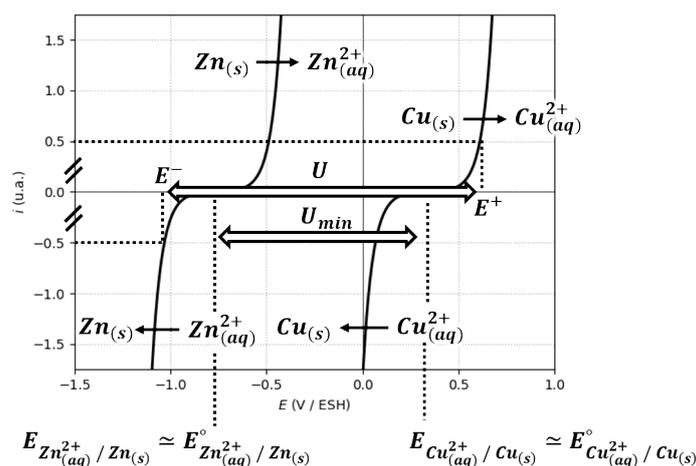
permet de déterminer la tension U à appliquer aux bornes de l'électrolyseur.

On peut évaluer grossièrement la tension minimale U_{min} à appliquer au dispositif électrochimique afin de forcer l'électrolyse en se plaçant dans l'état standard :

$$\Delta_r G_{\text{indirect}} \simeq \Delta_r G_{\text{indirect}}^\circ = -\Delta_r G_{\text{direct}}^\circ = -\left(-2 \times \mathcal{F} \times \left(E_{\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}}^\circ\right)\right)$$

soit :

$$U_{\text{min}} \simeq \left(E_{\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}}^\circ\right) \stackrel{\text{A.N.}}{=} (0,34 - (-0,76)) \text{ V} = 1,10 \text{ V}$$

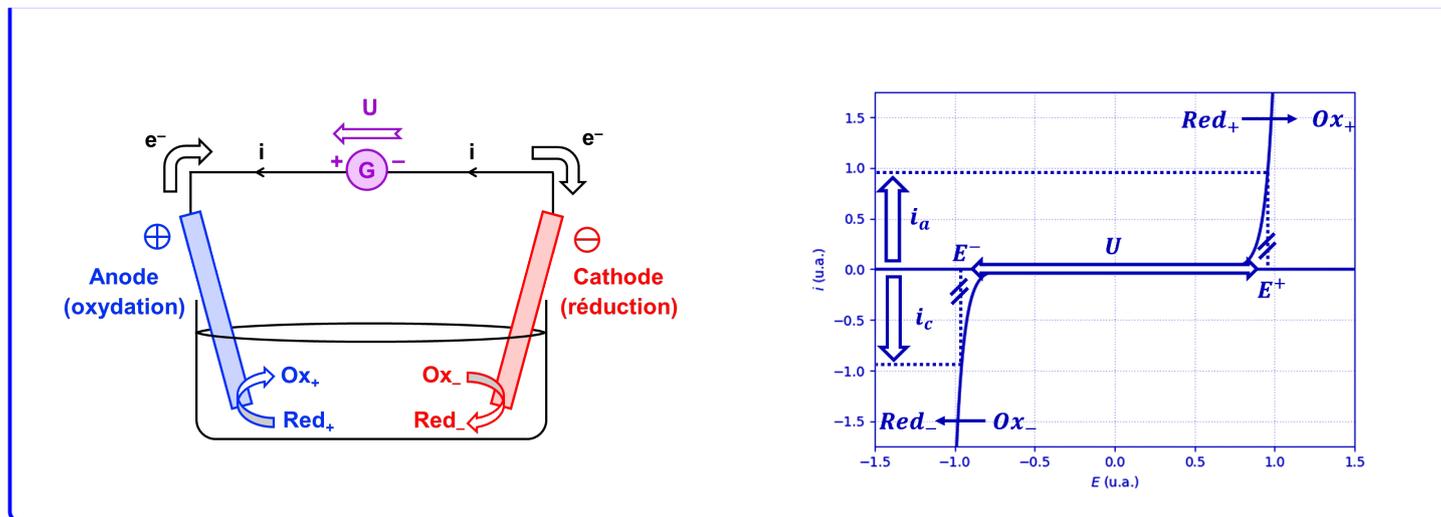


Afin de permettre le transport du courant électrique en solution, les électrolyseurs comportent habituellement un **électrolyte**, c'est-à-dire une solution riche en ions inertes d'un point de vue électrochimique permettant le transport de charges depuis la cathode vers l'anode (dans les cas des anions) et depuis l'anode vers la cathode (dans les cas des cations).



Cinétique électrochimique d'un électrolyseur

Lors du fonctionnement d'un électrolyseur, la tension U imposée aux bornes de l'électrolyseur conditionne l'intensité du courant i circulant dans cet électrolyseur :



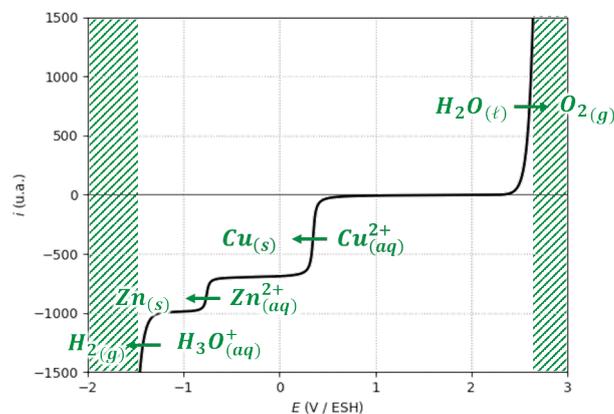
On définit également le **rendement faradique** r_f comme étant le rapport entre la charge utile Q_{utile} ayant servi à réaliser l'électrolyse (déterminée à partir de la quantité de matière en produit obtenue à l'issue de l'électrolyse), et la charge échangée $Q_{\text{échangée}}$ au cours de l'électrolyse. En effet, une partie des électrons échangés peut servir à réaliser des réactions secondaires qui ne correspondent pas à l'électrolyse souhaitée : réduction ou oxydation du solvant, dégradation des électrodes, etc.

$$r_f = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{échangée}}}$$

Application

Le laiton est un alliage de zinc et de cuivre utilisé pour la fabrication d'objets décoratifs et d'instruments de musique. La composition (en nombre) habituelle du laiton est d'environ 70% en cuivre contre 30% en zinc. Il est généralement travaillé en masse, mais il est également possible de réaliser le « laitonnage » de pièces métallique en réalisant l'électrodéposition d'un film de laiton à la surface de la pièce à laitonner en utilisant un bain électrolytique contenant des cations cuivre (II) $Cu^{2+}_{(aq)}$ et des cations zinc (II) $Zn^{2+}_{(aq)}$. Un traitement thermique permet ensuite de réaliser le recuit du dépôt, conduisant à l'obtention de la couleur dorée caractéristique du laiton.

Une acquisition expérimentale de la courbe courant-potential du bain électrolytique utilisé conduit au résultat ci-contre :



On fournit les potentiels standard d'oxydo-réduction de quelques couples rédox, ainsi que les surpotentiels associés sur électrode de plomb $Pb_{(s)}$ et sur électrode de platine $Pt_{(s)}$:

Couple rédox	$Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$	$H_3O^+_{(aq)} / H_2(g)$	$Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$
E° (V / ESH)	-0,76	0	+0,34	+1,23
$(\eta_c ; \eta_a)$ sur électrode de plomb $Pb_{(s)}$ (V)	($\approx 0 ; \approx 0$)	(-0,9 ; \times)	($\approx 0 ; \approx 0$)	($\times ; +0,8$)
$(\eta_c ; \eta_a)$ sur électrode de platine $Pt_{(s)}$ (V)	($\approx 0 ; \approx 0$)	(-0,2 ; \times)	($\approx 0 ; \approx 0$)	($\times ; +1,1$)

ainsi que les coefficients de diffusion de quelques cations en solution : $D_{Cu^{2+}} = 7,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_{Zn^{2+}} = 7,03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

► Compléter la courbe courant-potential fournie en associant une transformation électrochimique à chacune des vagues.

► Quelle est la nature de l'électrode retenue à la cathode? Justifier ce choix.

Au vu du potentiel E_{seuil} à partir duquel le courant cathodique associé à la réduction de l'eau ($\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{H}_{2(g)}$) devient notable, on constate l'existence d'un grand surpotentiel cathodique compatible avec l'utilisation d'une électrode de plomb $\text{Pb}_{(s)}$. Le choix de cette électrode permet d'accéder à la branche de réduction du zinc (II) ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$) qui, sinon, serait placée derrière le mur du solvant (en réduction).

► Estimer le rapport $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$ dans la solution électrolytique utilisée.

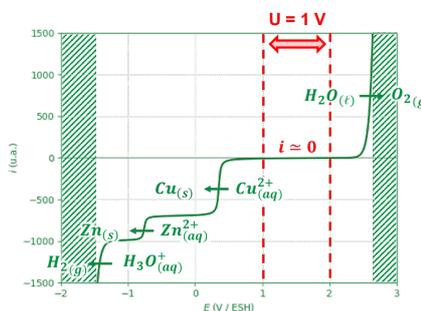
Les hauteur des paliers en réduction du cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$) et du zinc ($\text{Zn}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$) sont proportionnelles aux concentrations molaires en cations cuivre (II) $[\text{Cu}^{2+}]$ et en cations zinc (II) $[\text{Zn}^{2+}]$. Puisque $D_{\text{Cu}^{2+}} \approx D_{\text{Zn}^{2+}}$, le rapport des courants cathodiques correspondant aux réductions des deux espèces est environ égal au rapport des concentrations molaires de ces deux espèces en solution :

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \approx \frac{i_{c,\text{Zn}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}}}{i_{c,\text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{-700 - (-1\ 000)}{0 - 700} = \boxed{\frac{3}{7}}$$

On constate que le zinc et le cuivre ont été introduits dans des proportions similaires à celles observées pour ces mêmes éléments au sein du laiton.

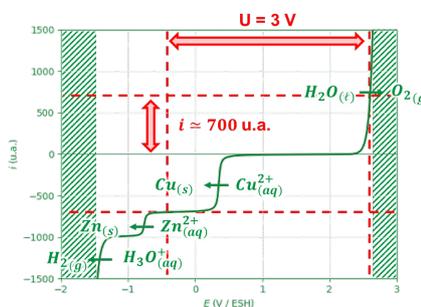
► Qu'observe-t-on lorsqu'on applique une tension $U = 1,00\text{ V}$ aux bornes de ce dispositif?

Le point de fonctionnement est obtenu pour $i = i_a = |i_c| = 0\text{ u.a.}$ en raison du palier situé entre 0,5 et 2,5 V. Il ne se passe donc... rien!



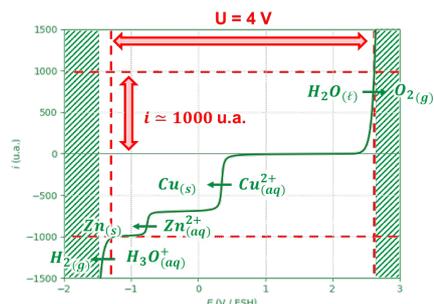
► Qu'observe-t-on lorsqu'on applique une tension $U = 3,00\text{ V}$ aux bornes de ce dispositif?

Le point de fonctionnement est obtenu pour $i = i_a = |i_c| = 700\text{ u.a.}$ en raison du mur du solvant (en oxydation) et du palier de réduction du cuivre (II). On observe donc le dépôt de cuivre métallique à la cathode ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$) et l'oxydation de l'eau à l'anode ($\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$).



► Qu'observe-t-on lorsqu'on applique une tension $U = 4,00$ V aux bornes de ce dispositif ?

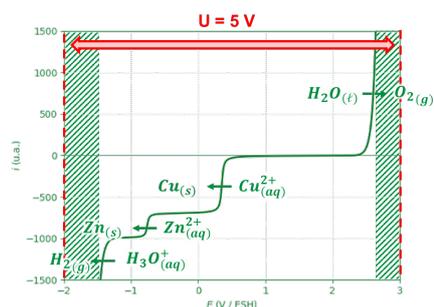
Le point de fonctionnement est obtenu pour $i = i_a = |i_c| = 1000$ u.a. en raison du palier en réduction du cuivre (II) et du zinc (II). On observe donc également le dépôt de zinc métallique à la cathode ($Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn_{(s)}$) en plus du cuivre, conduisant ainsi au dépôt de laiton attendu.



► Qu'observe-t-on lorsqu'on applique une tension $U = 5,00$ V aux bornes de ce dispositif ?

Le point de fonctionnement est obtenu pour $i = i_a = |i_c| > 1000$ u.a. en raison du fait que le mur du solvant soit atteint aussi bien en oxydation qu'en réduction. On observe donc également l'électrolyse de l'eau (solvant) en plus du dépôt de laiton attendu.

Nota : si le courant n'est pas limité d'une manière ou d'une autre par le circuit électrique, on risque de griller quelque chose quelque part par effet JOULE au vu des intensités (non-bornées) mises en jeu...



⇒ Pour s'entraîner : exercice 17.03

À L'ISSUE DE CE COURS ➡

À l'issue de ce cours, je suis capable :

- de définir un courant anodique, un courant cathodique ;
- d'expliquer qualitativement le lien entre le courant (anodique ou cathodique) parcourant une électrode et le potentiel de cette électrode ;
- de lire une courbe d'courant-potential ;
- de décrire le montage à trois électrodes permettant de faire l'acquisition d'une courbe courant-potential, de définir les termes d'« électrode de travail », d'« électrode de référence » et de « contre-électrode » ;
- d'expliquer la notion de surpotentiel (anodique ou cathodique), de mesurer un surpotentiel sur une courbe courant-potential, et de présenter ses conséquences ;
- d'expliquer qualitativement l'origine des paliers de diffusion observés sur les courbes courant-potential, de commenter le lien entre la hauteur de ces paliers et la concentration molaire en espèce(s) électroactive(s) en solution ;
- d'expliquer le concept de « mur du solvant », et de discuter les conséquences de l'existence de ce « mur » ;
- d'identifier le point de fonctionnement d'un dispositif électrochimique (mélange en solution, pile électrochimique, électrolyseur) à partir d'une courbe courant-potential ;
- de définir ce qu'est un potentiel mixte ;
- d'anticiper la force électromotrice d'une pile électrochimique à partir d'une courbe courant-potential ;
- d'anticiper la (les) réaction(s) observée(s) au sein d'un électrolyseur en fonction de la tension imposée aux bornes de cet électrolyseur ;
- d'évaluer le rendement faradique d'une réaction d'électrolyse à partir de données fournies.

Version corrigée de ce document :

