

Chapitre III : Aspect cinétique des réactions d'oxydo-réduction : Courbes Intensité - Potentiel

L'étude thermodynamique d'un système électrochimique se révèle le plus souvent insuffisante pour comprendre et interpréter les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'interface d'une électrode. L'étude de la vitesse électrochimique apporte les compléments nécessaires.

I. Cinétique et réactions électrochimiques

1. Réactions électrochimiques

- On appelle réactions électrochimiques, la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.
- Un système électrochimique est constitué par un couple rédox et une électrode. Il peut se produire à la surface de l'électrode la réaction suivante : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \leftrightarrow \beta \text{ Red}$
- La circulation des électrons dans l'électrode se traduisant par un courant électrique. Lorsque le système est à l'abandon (courant nul), l'équilibre électrochimique est réalisé, et le potentiel

de l'électrode est déterminé par la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log[(a_{\text{Ox}})^{\alpha}/(a_{\text{Red}})^{\beta}]$$

2. Vitesse d'une Réaction électrochimique

On étudie la vitesse de transfert des électrons entre deux phases différentes : celle à **conduction électronique** (le **métal**) et celle à **conduction ionique** (l'**électrolyte**).

Soit la réaction suivante : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \leftrightarrow \beta \text{ Red}$ avec : α, β et $n > 0$

- La cathode (Pôle +) est le siège d'une réduction : $\alpha \text{ Ox} + n\text{e} \rightarrow \beta \text{ Red}$

$$V_{\text{Red}} = -\frac{1}{\alpha} \frac{d n(\text{Ox})}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d n(\text{Red})}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d n(\text{é})}{dt}$$

- L'anode (Pôle -) est le siège d'une oxydation : $\beta \text{ Red} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n\text{e}$

$$V_{\text{Ox}} = \frac{1}{\alpha} \frac{d n(\text{Ox})}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d n(\text{Red})}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d n(\text{é})}{dt}$$

Avec :

dn(Ox) : Variation du nombre de moles du corps Ox disparaissant par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt.

$dn(\acute{e})$: Variation du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface de l'électrode pendant le temps dt.

Remarque : La variation $dn(Ox)$ est négative (le corps Ox disparaît lors de la réaction), alors que la variation $dn(Red)$ est positive (le corps Red apparaît lors de la réaction).

L'échange électronique s'effectue à l'interface entre le conducteur et l'oxydant, donc, on doit faire intervenir la surface « S » de l'électrode.

$$V_{Ox} = \frac{1}{\alpha S} \frac{dn(Ox)}{dt} = - \frac{1}{\beta S} \frac{dn(Red)}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn(\acute{e})}{dt}$$

$$\text{de même : } V_{Red} = - \frac{1}{\alpha S} \frac{dn(Ox)}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn(Red)}{dt} = - \frac{1}{nS} \frac{dn(\acute{e})}{dt}$$

3. Lien entre Intensité électrique et Vitesse d'une Réaction électrochimique

- La charge électrique (q) d'une mole d'électrons valant 1 Faraday ($q = 1F = N_A \cdot e = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$), alors que la charge électrique élémentaire (dq) pendant le temps « dt » vaut : $dq = F \cdot dn(\acute{e})$

$$V_{Red} = V_c = - \frac{1}{nS} \frac{dn(\acute{e})}{dt} = - \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$$

Or l'intensité du courant électrique : $i = \frac{dq}{dt}$

Soit : L'intensité électrique cathodique traversant l'électrode : $i_c = - n \cdot F \cdot S \cdot V_c$

De même : L'intensité électrique anodique traversant l'électrode : $i_a = + n \cdot F \cdot S \cdot V_a$

- La vitesse globale d'une réaction électrochimique : $V(t) = V_a - V_c$

- L'intensité du courant électrique traversant l'électrode : $i(t) = i_a + i_c = n \cdot F \cdot S \cdot V(t)$

Par convention,

> **L'intensité de courant de réduction** (à la **cathode**) est comptée **négativement**, elle correspond à une circulation d'électrons **donnés** par l'électrode à l'électrolyte : $i_c < 0$.

> **L'intensité de courant d'oxydation** (à l'**anode**) est comptée **positivement**, elle correspond à une circulation d'électrons **captés** par l'électrode à l'électrolyte : $i_a > 0$.

4. Etapes de réactions à une électrode

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrochimique sont de trois natures :

i) Transfert de matière : c'est l'apport de réactif à l'électrode, ou le départ de produit de l'électrode. Les trois types de transfert de matière sont :

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.

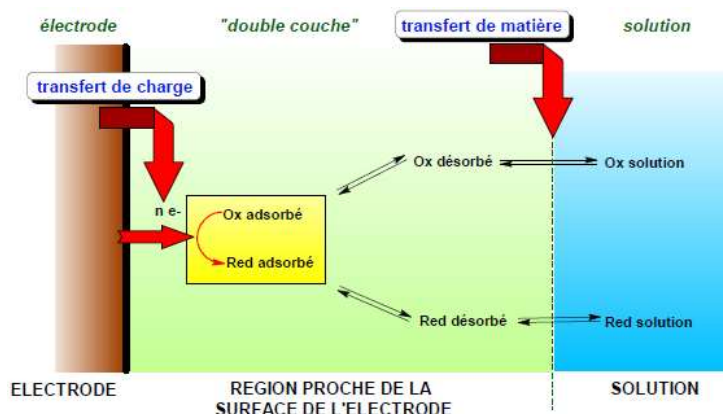
La migration : Déplacement des ions sous l'effet du champ électrique.

La convection : Déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation mécanique.

ii) Transformation chimique dans une zone entourant l'électrode baptisée double couche. Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.

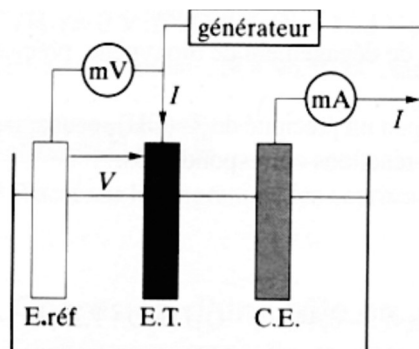
Exemples : Les réactions chimiques éventuelles (tel que les réactions de complexations ou d'acido-basique) et les réactions à l'interface de l'électrode (à la surface) (tel que l'adsorption ou la croissance des cristaux).

iii) Transfert de charge : C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode. Le transfert dépend de la nature de l'électrode, l'aire et l'état de surface.



5. Courbes intensité potentiel ($i=f(E)$)

L'étude des courbes $i=f(E)$ se fait par un montage à trois électrodes :



- L'électrode étudiée, appelée électrode de travail (E.T.), peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée, constitutive du système étudié.
 - Une deuxième électrode, en métal inerte (généralement en platine), appelée contre - électrode (C.E.), permet d'assurer la fermeture du circuit électrique et la circulation du courant électrique. Nous ne nous intéresserons pas aux réactions qui s'y produisent.
 - Une dernière électrode, appelée électrode référence ($E_{\text{réf}}$), est par exemple une électrode au calomel saturé (ESC). Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable.
- Un générateur G permet enfin d'imposer une différence de potentiel ($V_{\text{ET}} - V_{\text{CE}}$) continue et stable entre l'électrode de travail et la contre - électrode.
- Les courbes $I = f(E)$ sont également appelées courbes de polarisation.

II. Allure et interprétations des courbes : $i = f(E)$

1. Cas où le transfert de charges est l'étape cinétiquement limitante :

a) Phénomène de surtension :

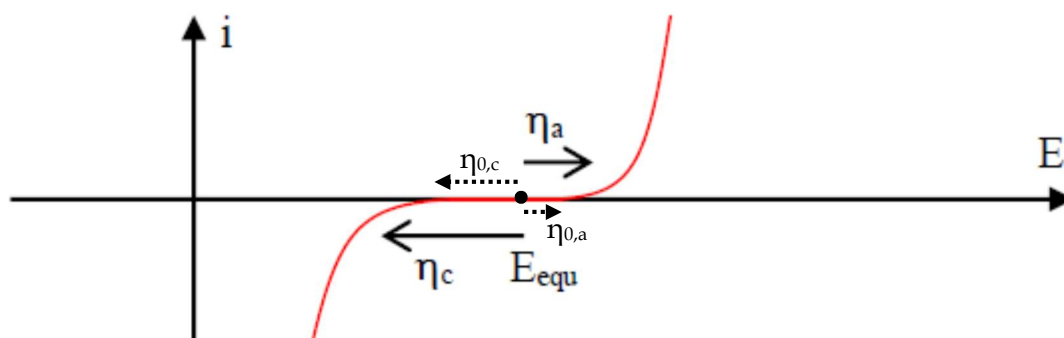
Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydo-réduction du couple rédox constitutif de l'électrode, appelé le **potentiel d'équilibre** (E_{eq}).

On appelle **surtension** l'écart de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre :

$$\eta = E - E_{\text{eq}}$$

► Pour réaliser **une Oxydation** ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) $\Rightarrow E > E_{\text{eq}}$
 $\Rightarrow$ l'électrode : **anode** $\Rightarrow$ la **surtension anodique** est positive ($\eta_a = E_a - E_{\text{eq}} > 0$).

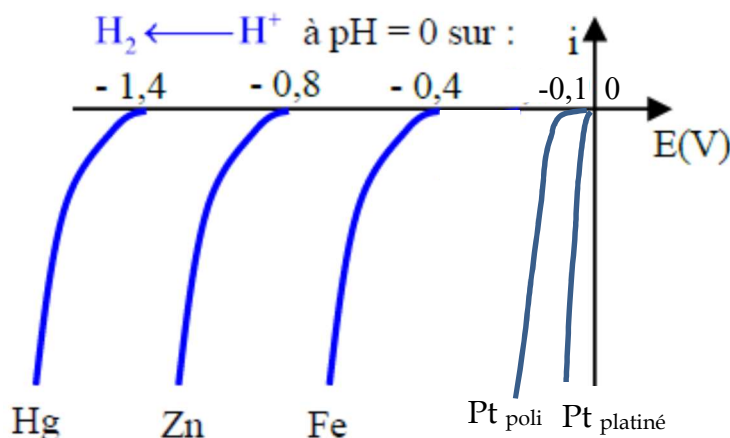
► Pour réaliser **une Réduction** ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) $\Rightarrow E < E_{\text{eq}}$
 $\Rightarrow$ l'électrode : **cathode** $\Rightarrow$ la **surtension cathodique** est négative ($\eta_c = E_c - E_{\text{eq}} < 0$).



- Le tracé des courbes intensité - potentiel ($i = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des courbes de polarisation $E = f(i)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.
- Les surtensions dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature de l'état de surface du conducteur électronique.
- Les surtensions sont définies pour tout courant i , que le système soit rapide ou lent. On les qualifie de « surtensions de seuil » (ou surtensions à vide $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$) lorsqu'elles sont données pour $i = 0$ (système lents uniquement).

Exemple : La surtension pour le couple redox H^+/H_2 (à $pH = 0$)

Métal (M)	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
$\eta_{0,c}$ (V)	-0,01	- 0,1	- 0,4	- 0,8	- 1,4
Type	Rapide	Lent			Très lent



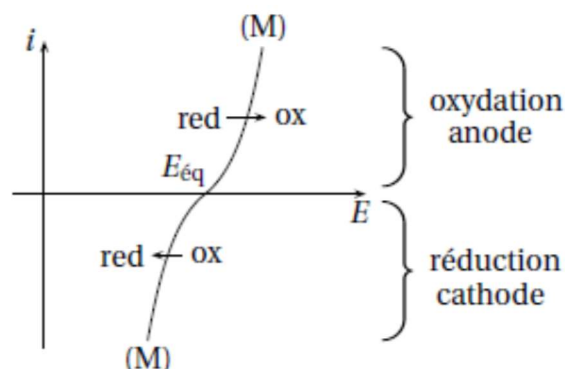
L'allure des courbes $i = f(E)$ permet de distinguer deux cas typiques : les systèmes rapides et les systèmes lents :

b) Système rapide

Un système est dit rapide, si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière. Il est caractérisé par une intensité importante dès que $E \neq E_{eq}$. Un système

rapide correspond généralement à un faible changement de structure entre l'Oxydant et le Réducteur, l'intensité (i) croît rapidement avec E , tel que : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Pour un système rapide, la surtension ($\eta = E - E_{\text{eq}}$) tend vers zéro quand i tend vers zéro. On lit pour $i = 0$, la valeur du potentiel de Nernst.



c) Système lent

Un système est dit lent si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge. Il est caractérisé par une surtension anodique $\eta_a > 0$ ou cathodique $\eta_c < 0$:

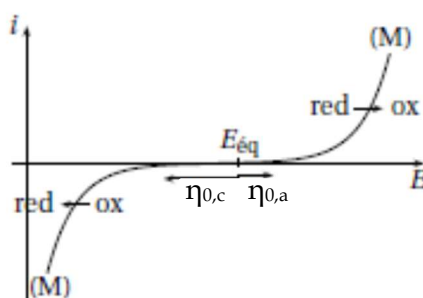
- Il faut appliquer un potentiel $E > E_{\text{eq}} + \eta_{0,a}$ pour observer une intensité anodique non nulle.

- Il faut appliquer un potentiel $E < E_{\text{eq}} + \eta_{0,c}$ pour observer une intensité cathodique non nulle.

- L'intensité reste quasiment nulle sur une plage de tension au tour de la tension d'équilibre.

► Si la réaction électrochimique se traduit par une importante modification de structure entre Ox et Red, le système est en général lent tel que : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

► Le caractère lent ou rapide d'un système dépend du couple redox mais aussi de l'électrode.



2. Cas où la vitesse de réaction est limitée par diffusion

a) Présence d'un seul couple redox :

• Palier de diffusion (ou plateau) :

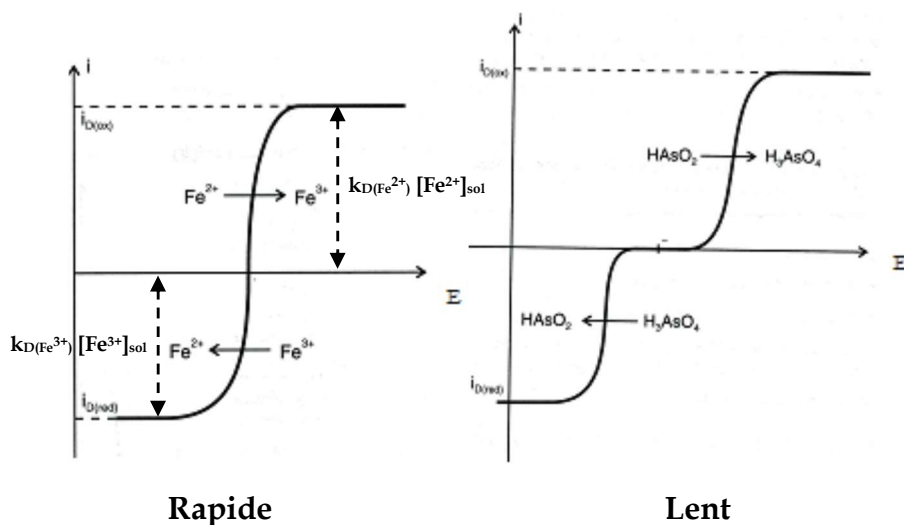
Quand la surtension est élevée, le transfert de charge est rapide ; la cinétique peut alors être limitée par le transfert de matière : la vitesse de la réaction (dont l'intensité) est plafonnée par la vitesse maximale à laquelle les réactifs peuvent être amenés sur l'électrode par diffusion. On observe un **palier de diffusion**.

- L'intensité du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration du réactif considéré, et au nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique en jeu.

- On n'observe pas de palier de diffusion quand il n'y a pas de vitesse limite d'apport en réactif sur l'électrode. C'est le cas quand le réactif :

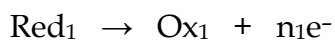
- est le métal constitutif de l'électrode ;
- est le solvant ;
- est en concentration élevée.

- Le courant de la diffusion anodique « I_{Da} » est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur ($k_{D(Red)}$) et à la concentration du réducteur ($[Red]_{sol}$) entre la solution et l'électrode : $I_{Da} = k_{D(Red)} [Red]_{sol}$ De même : $I_{Dc} = k_{D(Ox)} [Ox]_{sol}$

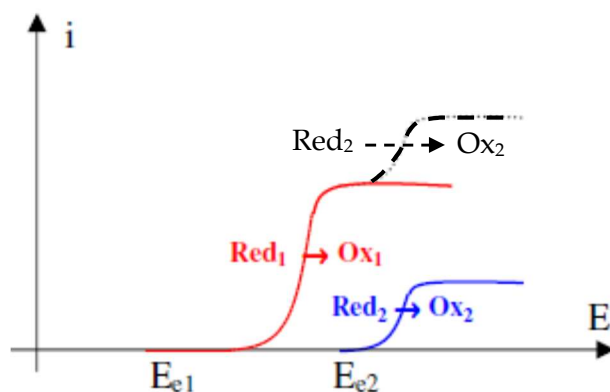


b) Présence de plusieurs couples redox à l'électrode (Vagues successives)

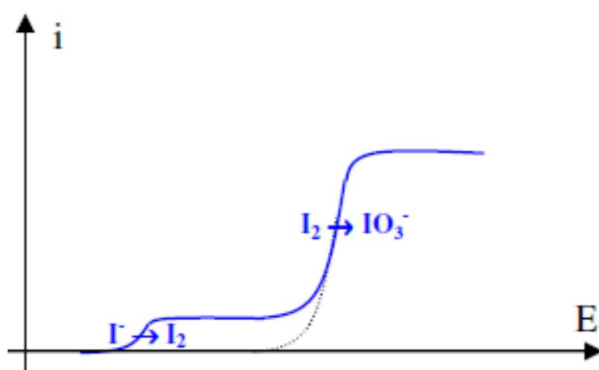
Lorsque plusieurs espèces sont susceptibles de réagir à une électrode, les courants correspondants s'ajoutent ; la courbe intensité - potentiel présente alors des vagues successives correspondant, dans l'exemple ci-contre, aux réactions :



Les courants d'oxydation s'ajoutent ; la courbe $i = f(E)$ résultante est donc la somme des courbes $i = f(E)$ relative à chaque couple (pointillés) ; on peut alors observer plusieurs vagues.



Exemple : Oxydation des ions iodure en diiode et iodate en milieu acide. Les courbes anodiques correspondantes sont données sur la Figure suivante :



⇒ Le courant limite de diffusion est dans les deux cas proportionnel à $[I^-]$ et au nombre d'électrons échangés ; le second palier est donc 5 fois plus haut que le premier.

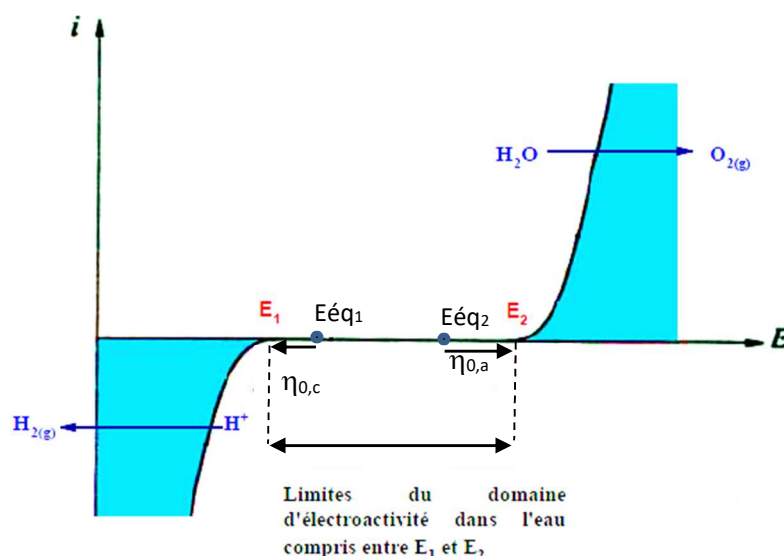
3. Limitation par le solvant (Couple de l'eau)

L'eau, oxydant et réducteur, peut réagir à chaque électrode :

Anode (Oxydation) : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$ avec, $E^\circ = 1,23 \text{ V}$.

Cathode (Réduction) : $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ avec, $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.

- Les couples de l'eau présentent des surtensions qui dépendent des électrodes utilisées.
 - Le domaine d'électroactivité du solvant est la plage de potentiel située entre les deux courbes intensité-potentiel du solvant.
 - Toute espèce dont la courbe intensité-potentiel est située hors de ce domaine ne peut réagir à l'électrode correspondante : elle est dite électro-inactive.
- > La largeur du domaine d'électroactivité de l'eau dépend de la nature des électrodes utilisées. Il est le plus étroit avec des électrodes de platine.
- > Les courbes anodique et cathodique de l'ion sulfate SO_4^{2-} sont situées hors du domaine de l'eau. Cet ion étant électro-inerte, il est fréquemment utilisé comme électrolyte.



On appelle "mur du solvant" les deux branches correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant.

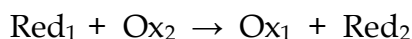
Remarques :

- L'oxydation de l'eau est lente ($\eta_{0,a} = 0,6 \text{ V}$).
- La réduction de l'eau dépend fortement du métal utilisé comme électrode.

III. Réactions d'oxydo - réduction spontanées

1. Réactions spontanées en solution (Potentiel Mixte)

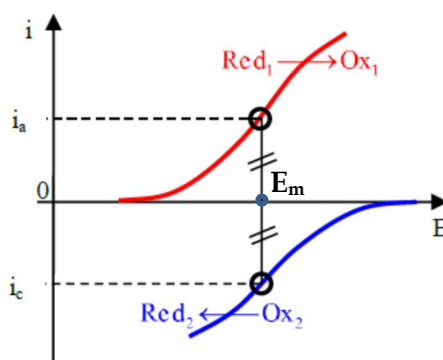
Soient les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . La réaction spontanée entre Red_1 et Ox_2 . D'un point de vue thermodynamique, la réaction :



est quantitative si $E_{2\text{éq}} > E_{1\text{éq}}$. Elle sera effectivement observée si sa vitesse est notable, c'est-à-dire s'il existe un potentiel E_m , appelé **potentiel mixte** (c'est le potentiel mesuré au point de fonctionnement), tel que :

$$i_a(E_m) = -i_c(E_m)$$

C'est à dire à l'abandon ($i = 0$: sans courant extérieur imposé), une électrode mixte prend un potentiel appelé «potentiel mixte E_m » dont la valeur dépend des vitesses des réactions anodique et cathodique, et se situe entre les potentiels d'équilibre de chacune des réactions partielles.

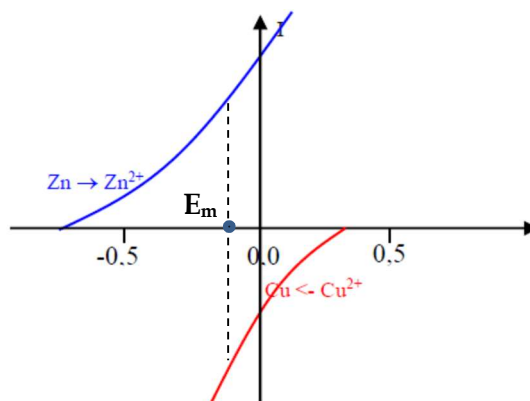


2. Action d'un cation métallique sur un métal :

- **La cémentation** : est la réaction de réduction d'un cation métallique par un autre métal. Cette réaction n'est possible que s'il existe un potentiel mixte.

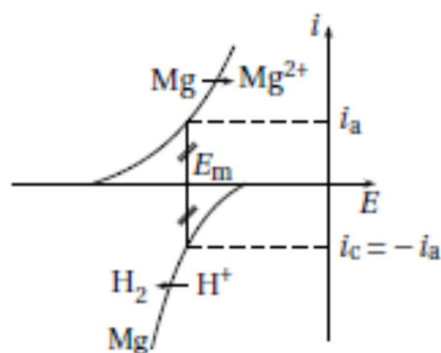
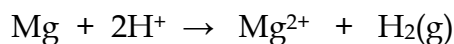
Exemple : $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$

Les échanges d'électrons s'effectuent à la surface du Zinc solide, la cinétique est fixée par les couples présents et par l'aire du contact électrode / solution.

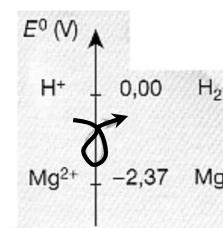


3. Action des acides sur les métaux :

Exemple N°1 : L'existence d'un potentiel mixte permet de prévoir l'attaque du magnésium, on observe un dégagement de dihydrogène au niveau du métal magnésium :

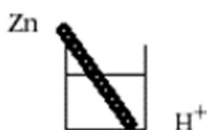


Aspect Cinétique



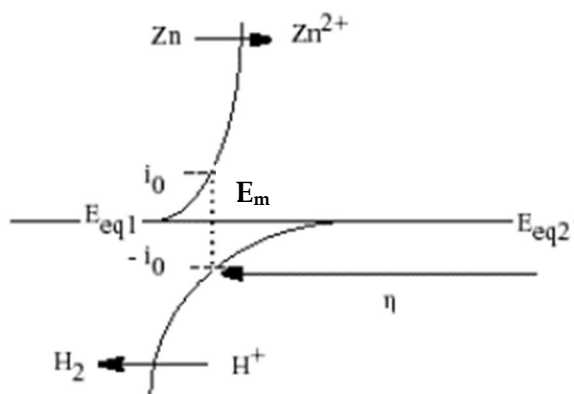
Thermodynamiquement

Exemple N°2 : Attaque du zinc par H^+

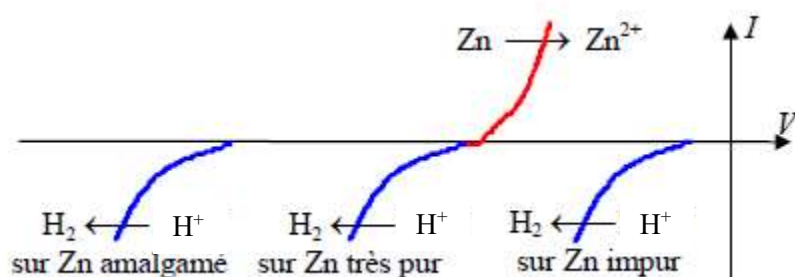


Le zinc est attaqué en présence d'un acide. C'est une réaction thermodynamiquement très favorable. Cependant, la thermodynamique n'explique pas pourquoi la vitesse d'attaque varie allant même jusqu'à devenir négligeable dans le cas où le zinc est très pur. On voit que la vitesse d'attaque, qui correspond au courant d'échange i_0 entre les deux couples, va dépendre de la position respective des deux courbes. Celle-ci est principalement influencée par la surtension η de dégagement de H_2 sur le zinc qui dépend en particulier de la pureté du zinc.

Le potentiel E pris par la lame de zinc qui correspond à l'égalité des intensités des courants d'oxydation et de réduction est ici un potentiel mixte. Il doit être situé à "droite" de la courbe Zn/Zn^{2+} pour permettre l'oxydation de Zn et à "gauche" de la courbe H^+/H_2 pour permettre la réduction de H^+ . L'attaque du métal est donc possible s'il existe une zone de potentiel commune permettant l'oxydation du métal et la réduction de H^+ , ce qui impose la disposition des deux courbes intensité-potentiel.

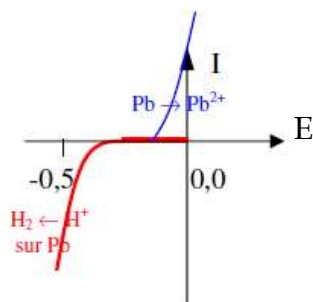


Lorsque le zinc est très pur, la surtension de dégagement de H_2 est très forte donc la courbe de réduction de H^+ passe à "gauche" de la courbe d'oxydation de Zn . Il n'y a plus alors de zone de potentiel commune permettant d'obtenir un courant d'échange i_0 par conséquent le zinc n'est plus attaqué :

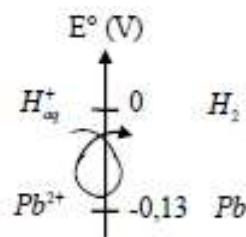


Exemple N°3 : action de l'acide chlorhydrique sur le plomb. $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$.

La thermodynamique prévoit l'attaque de H^+ sur le plomb ; or la réaction n'est pas observée. Il y'a blocage cinétique. La surtension cathodique de l'eau sur Pb vaut environ $-0,5 \text{ V}$.



Aspect cinétique



Aspect thermodynamique

4. Réaction spontanée dans une pile :

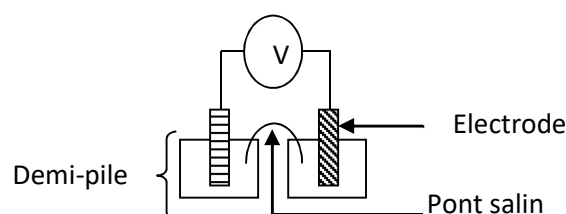
a- La pile est une transformation spontanée :

La Pile est un dispositif constitué de deux demi-piles, reliées par un pont salin (substance inerte à base d'ions) qui ferme le circuit.

Chaque demi-pile est constituée du même élément (ex : Cu^{2+}/Cu , $\text{Ag}^+/\text{Ag}\dots$)

Anode : borne - (attire les anions) $\rightarrow$ Oxydation

Cathode : borne + (attire les cations) $\rightarrow$ Réduction



La réaction dans une pile est une réaction d'oxydoréduction spontanée.

- Une pile est utilisée lorsqu'elle est à l'équilibre ou lorsque l'un de ses réactifs a été entièrement consommé.

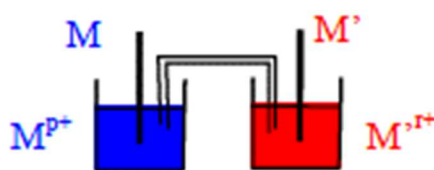
- La fém. (force électromotrice = tension à vide) diminue au cours du temps pour atteindre 0 (pile usée).

- Tension à vide : est la f.e.m de la pile lorsqu'elle ne débite pas (c.à.d aucun courant ne circule à l'intérieur $i = 0$).

Remarque : L'énergie emmagasinée par la pile est l'énergie chimique totale susceptible d'être transformée en énergie électrique.

b- Pile et courbes $i = f(E)$:

Une pile (ou un accumulateur qui débite) est un système siège d'une transformation spontanée.

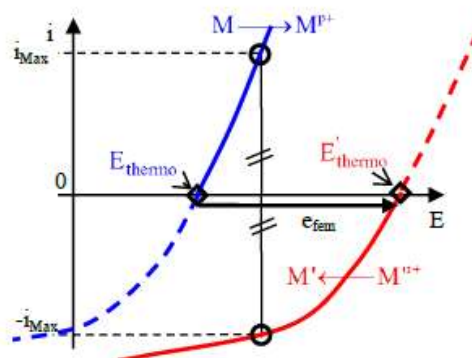


Etudions, le fonctionnement d'une pile constituée :

- d'une lame métallique M plongeant dans une solution de M^{p+} ;

- d'une lame métallique M' plongeant dans une solution de M'^{r+} ;

On suppose les deux systèmes rapides et M métal plus réducteur que M'. Les courbes $i = f(E)$ ont alors l'allure ci-contre.



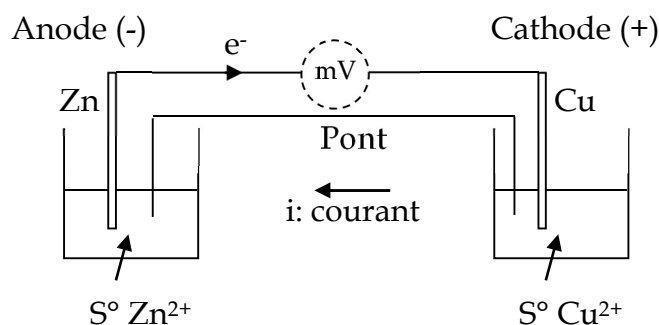
- L'abscisse des points représentatifs du système (repérés par $\diamond$) correspond au potentiel de Nernst des deux couples mis en jeu. La force électromotrice de la pile se lit directement sur le graphe entre ces points.
- si les deux lames sont en court-circuit (connexion), elles prennent le même potentiel. La pile débite une intensité I dans le circuit extérieur : $i = i_a = -i_c \neq 0$. On trouve alors l'intensité maximale i_{Max} que peut débiter la pile. Les points représentatifs du système (repérés par $\circ$) permettent de retrouver les réactions aux électrodes :

$$\begin{cases} \text{oxydation (anodique)} : M \rightarrow M^{p+} + pe^- \\ \text{réduction (cathodique)} : M'^{r+} + re^- \rightarrow M' \end{cases}$$

Avec i_{Max} : le débit d'un courant dans la pile

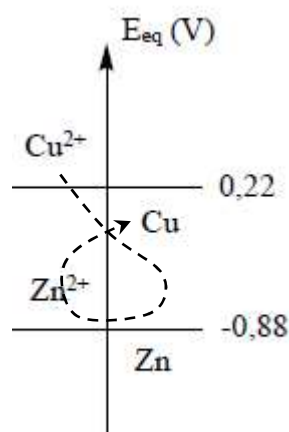
La transformation chimique spontanée qui intervient dans la pile est donc modélisée par l'équation de réaction : $rM + pM'^{r+} \rightarrow rM^{p+} + pM'$

Exemple : soit la pile : $Zn/Zn^{2+}_{aq}/Cu^{2+}_{aq}/Cu$

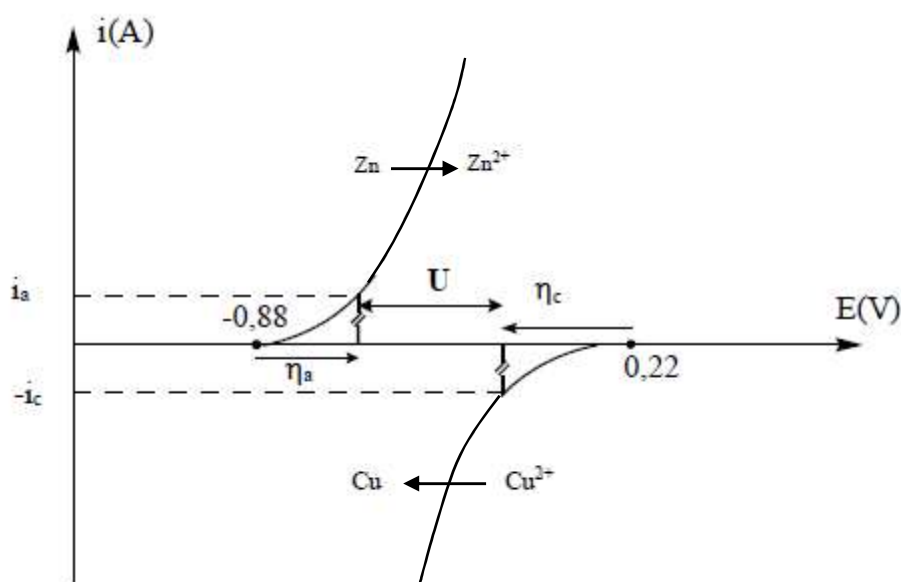


En tenant compte des potentiels d'oxydoréduction standards, il est possible de

prévoir la réaction : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ dans la pile grâce à l'écriture de l'échelle de potentiels ci-dessous. (En utilisant la règle de gamma).



Mais cette prévision thermodynamique peut être complétée par l'aspect cinétique en faisant appel aux courbes intensité-potentiel des deux systèmes qui sont rapides et ne présentent pas de surtension à vide ($\eta = 0$ pour $i = 0$) :



Compte tenu de la prévision thermodynamique, la seule branche cathodique à considérer est celle de cuivre, et la seule branche anodique est celle du zinc, aussi on peut simplifier la représentation en faisant apparaître le point de fonctionnement du circuit et la différence de potentiels U à ses bornes.

Lorsque la pile est en fonctionnement, elle se comporte en générateur électrique. Elle répond alors à la loi d'ohm.

$$U = E - R \times i$$

U : tension aux bornes de la pile (V)

I : intensité du courant (A)

E : f.é.m de la pile (V) avec $E_{pile} = E_c - E_a$

R : résistance interne de la pile (Ω)

Or on a : $\eta_a = E_a - E_{éqa}$ et $\eta_c = E_c - E_{éqc}$

$$\Rightarrow U = E_{éq, cathode} - E_{éq, anode} - (\eta_a - \eta_c) - R \times i$$

Dans cet exemple on a :

$U = 0,22 - (-0,88) - (\eta_{0,a} - \eta_{0,c}) - R \times 0 = 1,1V$ car les deux surtensions anodiques et cathodiques à vide sont nuls (systèmes rapides).

D'où la force électromotrice (f.é.m.) ou la tension à vide (pour $i = 0$) est $U = 1,1 V$.