



Intensité-potentiel

Applications directes du cours :

1)

1-a) Pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$,

Le potentiel de l'électrode est mesuré par rapport à l'ESH :

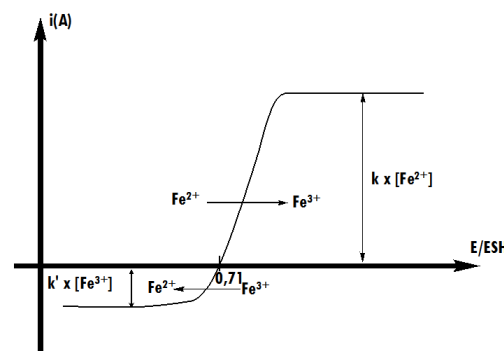
La loi de Nernst donne :

$$E_{(i=0)}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Soit,

$$E_{(i=0)}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{0,01}{0,1} \right) = 0,71 \text{ V / ESH}$$

Puisque l'oxydant et le réducteur sont des entités en solution, on aura un palier de diffusion pour l'oxydation de Fe^{2+} et pour la réduction de Fe^{3+} .



Remarque : si les constantes k et k' ont des valeurs voisines, la hauteur du palier de réduction devrait être 10 fois plus petite que celle du palier d'oxydation puisque l'oxydant (Fe^{3+}) est 10 fois moins concentré que le réducteur (Fe^{2+}).

1-b) Pour le couple Cu^{2+}/Cu : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$,

Le potentiel de l'électrode est mesuré par rapport à l'ESH :

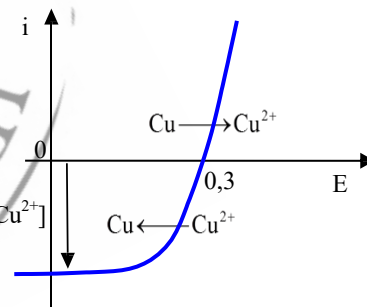
La loi de Nernst donne :

$$E_{(i=0)}(Cu^{2+}/Cu) = E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \times \log_{10} ([Cu^{2+}])$$

Soit,

$$E_{(i=0)}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 + 0,03 \times \log_{10} (0,01) = 0,31 \text{ V / ESH}$$

Puisque Cu^{2+} est une entité en solution, on aura un palier de diffusion pour la réduction de Cu^{2+} . Par contre, aucun palier ne sera observé pour l'oxydation du cuivre métallique.



2) La surtension pour l'oxydation de l'eau vaut, dans ces conditions, 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau 0,20 V.

2-a)

- **Pour l'oxydation de l'eau**, on tient compte du couple O_2/H_2O : $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$.

Le potentiel de l'électrode est mesuré par rapport à l'ESH

$$\text{La loi de Nernst donne : } E_{(i=0)}(O_{2(g)}/H_2O) = E^\ominus(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([H^+]^4 \times \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right) \right).$$

À pH = 5 et lorsque $p_{O_2} = 1$ bar, on trouve : $E_{thermo, Ox} = 1,23 - 0,06 \times 5 = 0,93 \text{ V}$. En tenant compte d'une surtension de 0,5 V pour l'oxydation de l'eau. On observe un dégagement de dioxygène à partir de $E_{Ox} = E_{(i=0), Ox} + \eta_a = 0,93 + 0,50 = 1,43 \text{ V}$.

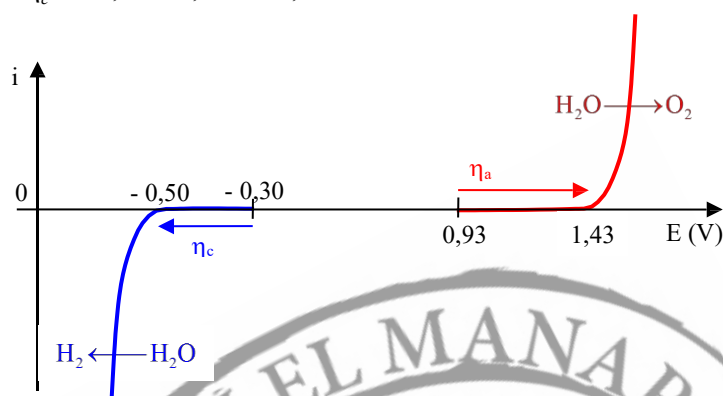
Remarque : Puisque la solution est désaérée, on n'a pas à tenir compte de la réduction du dioxygène dissous.



- **Pour la réduction de l'eau**, le couple qui intervient est, en milieu acide, $H^+/H_2 : 2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$
Le potentiel de l'électrode est mesuré par rapport à l'ESH

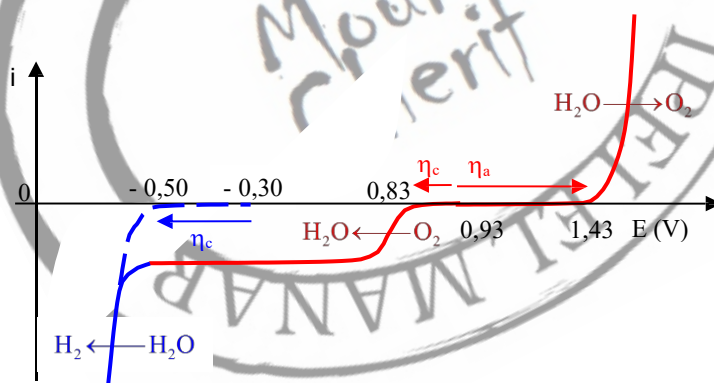
La loi de Nernst donne : $E_{(i=0)}(H^+ / H_2) = E^\ominus(H^+ / H_2) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[H^+]^2}{\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}} \right)$

À pH = 5, lorsque $p_{H_2} = 1$ bar, on trouve : $E_{(i=0),Red} = -0,06 \times 5 = -0,30 \text{ V}$. En tenant compte d'une surtension de 0,2 V pour la réduction de l'eau. On observe un dégagement de dihydrogène à partir de $E_{Red} = E_{(i=0),Red} + \eta_c = -0,30 - 0,20 = -0,50 \text{ V}$.



2-b) **En présence de dioxygène**, il faut tenir compte de la réduction de O_2 , avec une surtension de 0,10 V pour la réduction de O_2 , la réduction apparaît pour un potentiel inférieur à $0,93 - 0,10 = 0,83 \text{ V}$.

Celle-ci met en jeu une entité en solution, on doit alors s'attendre à un palier de diffusion. Lorsqu'on atteint la courbe de réduction de H^+ , l'intensité peut, à nouveau fortement varier.

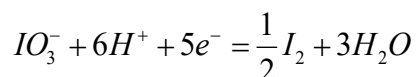


Ex1. Paliers de diffusion

1) Aucune surtension à vide anodique ou cathodique n'est repérable sur les vagues anodique et cathodique du système (a), qui est donc rapide sur électrode d'argent. En revanche, la vague cathodique du système (b) ne semble intervenir qu'à un potentiel notablement inférieur au potentiel d'équilibre : c'est un système lent sur électrode de platine.

2) Pour le système (a), l'entité oxydée à l'électrode est l'argent, qui est le matériau constitutif de l'électrode. Il n'y a donc pas de problématique de diffusion de l'argent vers l'électrode pour cette vague anodique.

3) La première vague de réduction implique la réaction suivante, en partant des potentiels les plus élevés :





La seconde vague de réduction qui intervient à potentiel plus

faible est : $\frac{1}{2}I_2 + 1e^- = I^-$

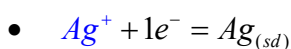
L'intensité limite de diffusion du palier de chacune de ces vagues redox est proportionnelle **au nombre d'électrons échangés**, à la **concentration en solution** et au **coefficient de diffusion** de l'entité transformée à l'électrode.

Il en résulte, si $[IO_3^-] = [I_2] = C_0$ et coefficients de diffusion de IO_3^- et de I_2 sont équivalents :

On constate en effet expérimentalement que :

$$\frac{i_{D,Red}(IO_3^- \rightarrow I_2)}{5e^- \times C_0} \approx \frac{i_{D,Red}(I_2 \rightarrow I^-)}{1e^- \times C_0} \Rightarrow i_{D,Red}(IO_3^- \rightarrow I_2) \approx 5 \times i_{D,Red}(I_2 \rightarrow I^-)$$

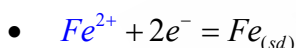
4) Réduction cathodique :



Potentiel d'équilibre :

$$E_{eq,1} = E^\ominus (Ag^+ / Ag_{(sd)}) + 0,06 \times \log_{10} ([Ag^+])$$

$$E_{eq,1} = 0,80 + 0,06 \times \log_{10} (2 \times C_0) \approx 0,70 \text{ V}$$



Potentiel d'équilibre :

$$E_{eq,2} = E^\ominus (Fe^{2+} / Fe_{(sd)}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([Fe^{2+}])$$

$$E_{eq,2} = -0,44 + 0,03 \times \log_{10} (C_0) \approx -0,50 \text{ V}$$

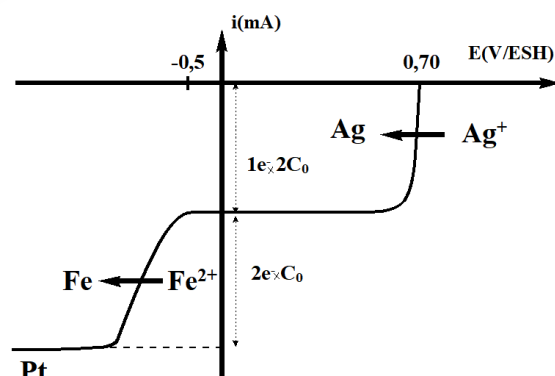
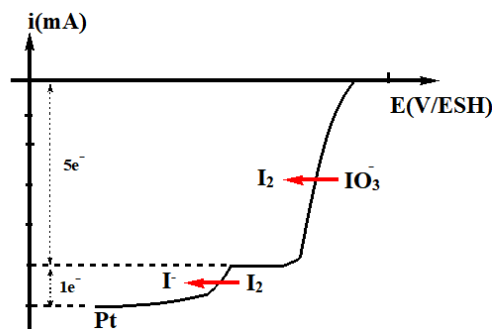
L'intensité limite de diffusion du palier de chacune de ces vagues redox est proportionnelle **au nombre d'électrons échangés**, à la concentration en solution et au coefficient de diffusion de l'espèce transformée à l'électrode. Il en résulte, à coefficients de diffusion de Ag^+ et de Fe^{2+} équivalents :

$$\frac{i_{D,Red}(Ag^+ \rightarrow Ag)}{1e^- \times 2 \times C_0} \approx \frac{i_{D,Red}(Fe^{2+} \rightarrow Fe)}{2e^- \times C_0}$$

D'où,

$$i_{D,Red}(Ag^+ \rightarrow Ag) \approx i_{D,Red}(Fe^{2+} \rightarrow Fe)$$

On en déduit l'allure de la courbe de polarisation enregistrée :

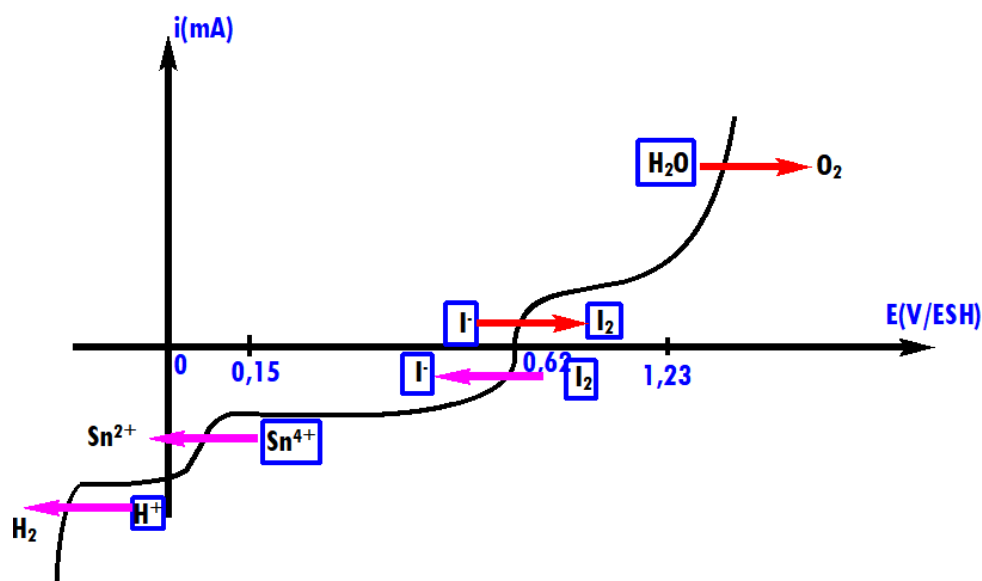




Ex2. Additivité des courants faradiques

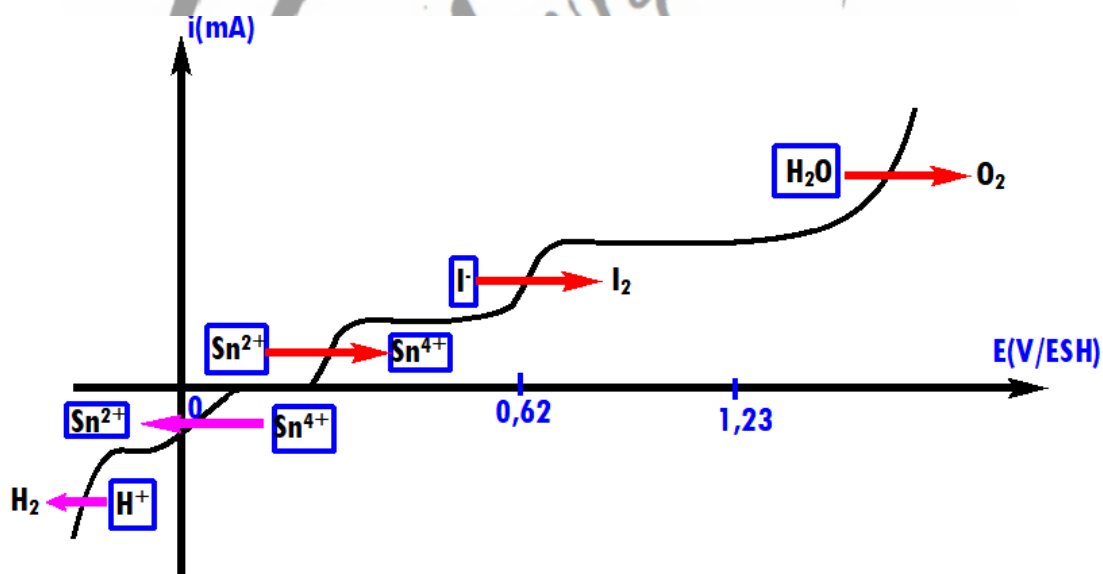
1) Les entités électroactives : H_2O , H^+ , $\text{I}_2(\text{aq})$, Sn^{4+} et I^-

On constate que le système I_2/I^- est rapide, qu'il n'y a qu'une faible surtension pour les divers couples et que l'on passe de l'un à l'autre en suivant les paliers de diffusion.



2) Les entités électroactives : H_2O , H^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} et I^-

Comparer au système précédent, la vague de réduction de $\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$ disparaît et il apparaît une vague d'oxydation $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$.

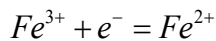


Remarque : si une entité est absente dans le système initial, cela reste le cas tout au long de l'expérience. Cette espèce ne peut donc pas contribuer au courant faradique. Seule une partie de la courbe est visible dans ce cas, et peut être anodique ou cathodique selon la situation.

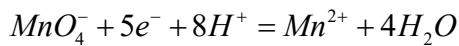


Ex3. Lecture ou prévision de courbes

1) La thermodynamique donne :

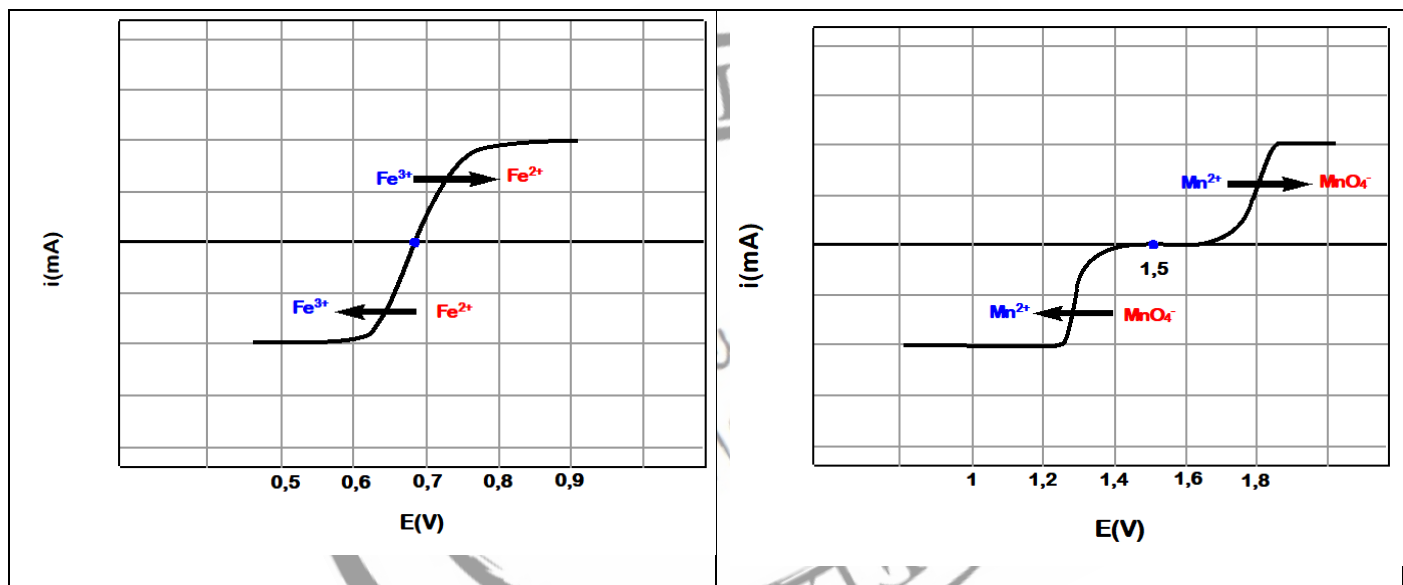


$$E_{th} = E^\ominus (Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = E^\ominus (Fe^{3+}/Fe^{2+})$$



$$E_{th} = E^\ominus (MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5} \times \log_{10} \left(\frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$$

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 0 \rightarrow E_{th} = E^\ominus (MnO_4^-/Mn^{2+})$$



Le système Fe^{3+}/Fe^{2+} est rapide : il existe une seule valeur de E pour laquelle $i=0$. C'est le potentiel de Nernst :

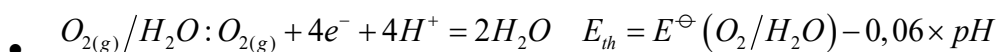
$$E_{th} = E^\ominus (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68 \text{ V (Lecture graphique)}$$

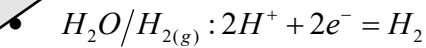
- Lorsque $i > 0$, la vague d'oxydation anodique correspond à $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ et elle atteint son palier de saturation pour $E \geq 0,80 \text{ V}$
- Lorsque $i < 0$, la vague de réduction cathodique correspond à $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ et elle atteint son palier de saturation pour $E \leq 0,60 \text{ V}$

Le système MnO_4^-/Mn^{2+} est lent : il existe une large plage de potentiel autour de $E_{th} = E^\ominus (MnO_4^-/Mn^{2+})$ pour laquelle $i = 0$ due aux surtensions cinétiques. ($i = 0$ pour $E \in [E_{th} + \eta_c, E_{th} + \eta_a]$).

On observe comme précédemment vague anodique et cathodique, et paliers de saturation.

2) En fait, l'eau donne naissance à deux vagues limitant le domaine d'électro-activité :



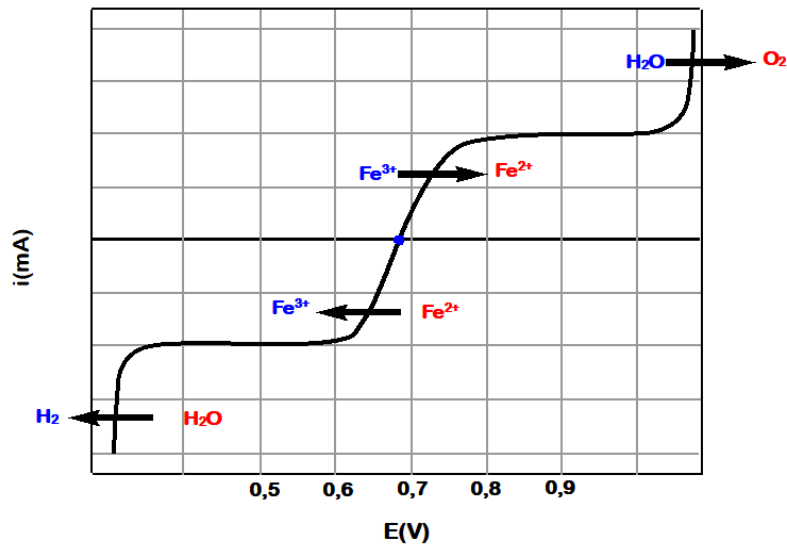


$$E_{th} = E^\ominus (H_2O/H_{2(g)}) - 0,06 \times pH$$

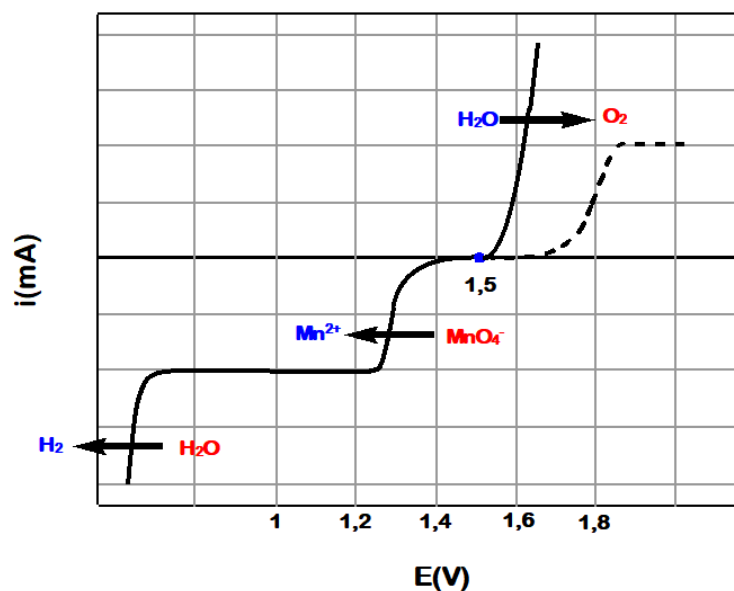
Soit vague d'oxydation $H_2O \rightarrow O_{2(g)}$ à $E = 1,23 - 0,06 \times pH + \eta_a$

et vague de réduction $H_2O \rightarrow H_{2(g)}$ à $E = 0,00 - 0,06 \times pH + \eta_c$.

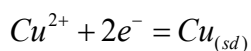
Pour Fe^{3+}/Fe^{2+} , on voit que le balayage en potentiel permet d'atteindre les vagues du solvant (les courants s'ajoutent) :



Pour le système MnO_4^-/Mn^{2+} , on voit que la courbe d'oxydation $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^-$ disparaît car elle se situait au-delà de la vague d'oxydation de l'eau.



3) Pour le système Cu^{2+}/Cu , la thermodynamique prévoit :

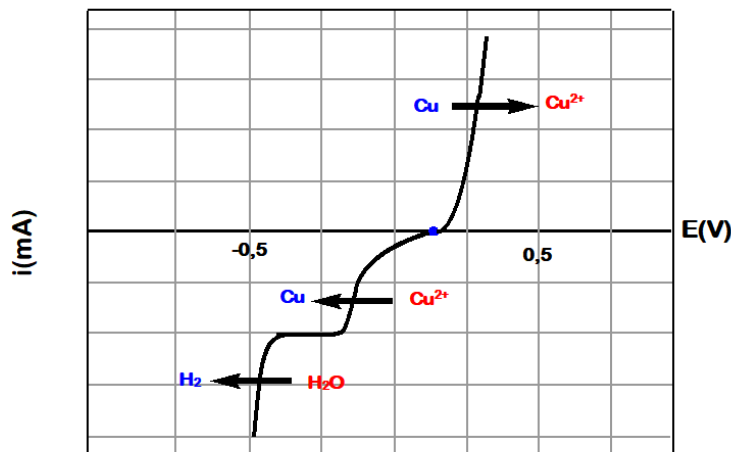


$$E_{th} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([Cu^{2+}]) = 0,31 V$$



Le système $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ est rapide ($\eta_a \approx 0$), tandis que le système $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ est légèrement lent $\eta_c \approx -0,10 \text{ V}$ due à la vitesse de cristallisation.

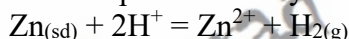
Le balayage en potentiel permet d'accrocher la réduction de l'eau pour $i_c < 0$. En revanche, il n'y a pas de palier de saturation pour $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ (électrode de cuivre : vague infranchissable car pas de problème de diffusion).



Ex4. Étude cinétique des transformations électrochimiques spontanées

1-a) En absence de dioxygène dissous, seule la réduction de l'eau est envisageable : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

Pour ce qui est l'oxydation, seul le métal est susceptible de s'oxyder : $\text{Zn}_{(\text{sd})} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$



L'oxydation du zinc conduit à la formation des ions métalliques car :

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}]^2 = 10^{-6} \times (10^{-8})^2 = 10^{-22} < K_s = 10^{-16}, \text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ ne précipite pas.}$$

L'oxydation de l'eau n'est pas envisageable car il n'existe pas, dans le milieu, d'autre oxydant que l'eau.

1-b) $\text{Zn}_{(\text{sd})} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$

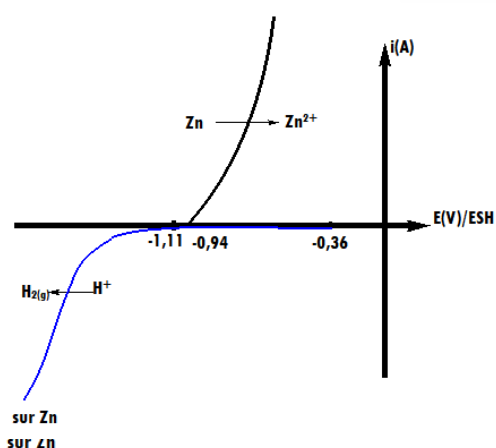
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{Zn}^{2+}]) = -0,76 + 0,03 \times \log_{10}(10^{-6}) = -0,94 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{H}^+]^2) = -0,06 \times \text{pH} = -0,36 \text{ V}$$

$$E = E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{sd})})} = -0,36 + 1,12 = 0,76 \text{ V} > 0, \text{ la f.e.m. étant positive, la réaction possible}$$

spontanément dans le sens direct car $\Delta_r G = -n \times F \times E < 0$

1-c)



Il faut tenir compte de la cinétique et tracer l'allure des courbes intensité-potentiel du système.

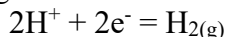
La surtension au dégagement du dihydrogène est très importante sur Zn. ($\eta_{\text{c,Zn}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,75 \text{ V}$)

Le **point de fonctionnement du système** qui réalise $i_a = -i_c$ avec $E_a = E_c$ est tel que $i_a = -i_c = 0$. La transformation est thermodynamiquement possible mais cinétiquement bloquée.

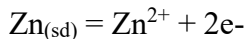


1-d) Le potentiel mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) prend une valeur comprise entre -1,11 V et -0,94 V

2-a) Le fer est maintenant en contact avec le milieu extérieur, il peut aussi être oxydé. En absence de dioxygène dissous, seule la réduction de l'eau est envisageable :

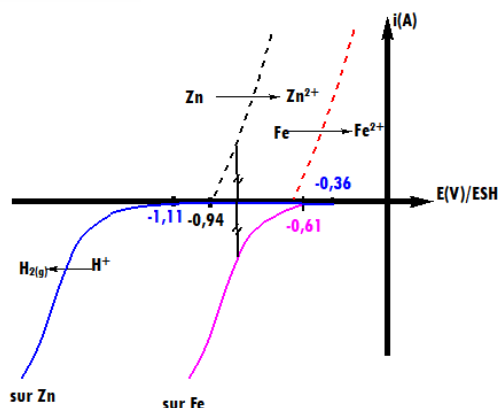


Pour ce qui est de l'oxydation, on peut avoir :



$$2-b) E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Fe^{2+}]) = -0,44 + 0,03 \times \log_{10}(10^{-6}) = -0,62 V$$

$$E_{H^+/H_{2(g)}} = E_{H^+/H_{2(g)}}^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2) = -0,06 \times pH = -0,36 V$$



Pour la réduction de H^+ sur le fer :

$$E = E_{H^+/H_{2(g)}} + \eta_{C,Fe}(H^+/H_{2(g)}) = -0,36 - 0,25 = -0,61 V$$

2-c) Le fer et le zinc étant en contact, on constate que le potentiel pris par le système est tel que le zinc est une anode et que le fer est une cathode. La seule transformation électrochimique qui peut se produire à la surface du fer est la réduction des ions H^+ , le fer est protégé de l'oxydation.

Ex5. Étude d'une pile

Lorsque la pile ne débite pas de courant : les électrodes sont connectées à un voltmètre

1) Pour le compartiment (1), on considère le couple Zn^{2+}/Zn : $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

La loi de Nernst s'écrit :

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Zn^{2+}]) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V / ESH$$

Pour le compartiment (2), on considère le couple Cu^{2+}/Cu : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

La loi de Nernst s'écrit :

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Cu^{2+}]) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V / ESH$$

2) Le conducteur métallique du compartiment (2) a le potentiel électrique le plus grand, c'est le **pôle positif** de la pile.

Le conducteur métallique du compartiment (1) a le potentiel électrique le plus faible, c'est le **pôle négatif** de la pile.



La force électromotrice de la pile correspond au potentiel électrique du conducteur métallique de droite moins le potentiel électrique du conducteur métallique de gauche. Pour que la force électromotrice soit positive, il faut mettre le pôle positif de la pile à droite.

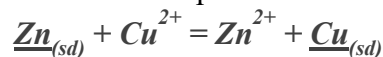
$$E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

puisque $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ et $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^\ominus = 0,34 + 0,76 = 1,10 \text{ V}$$

3) L'équation de réaction de fonctionnement de la pile



L'enthalpie libre standard de réaction.

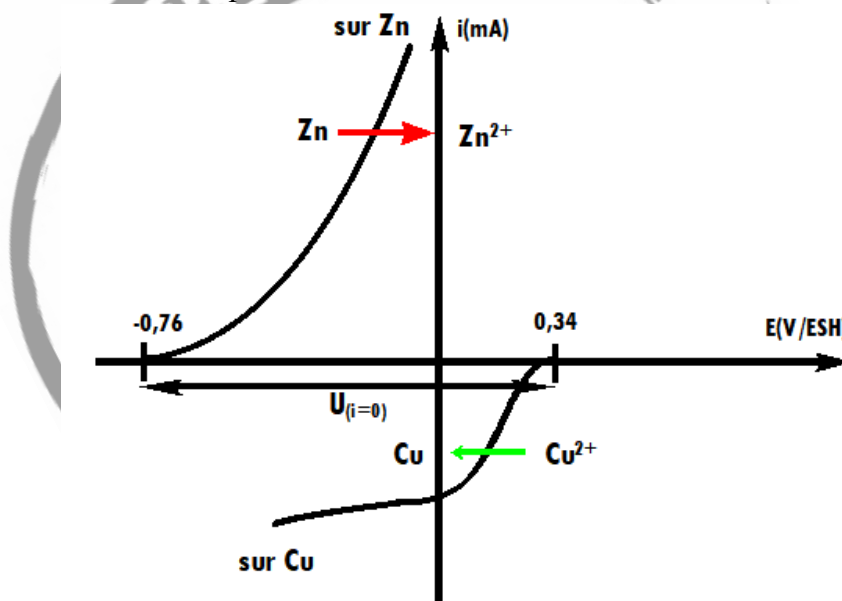
$$\text{Pour la transformation étudiée, } \Delta_r G^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus$$

Application numérique :

$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times 96500 \times (1,1) = -212300 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -2501 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) L'allure des courbes intensité-potentiel.



5) La différence de potentiel développée par la cellule constitue sa tension à vide (à courant nul) correspondant simplement à la force électromotrice :

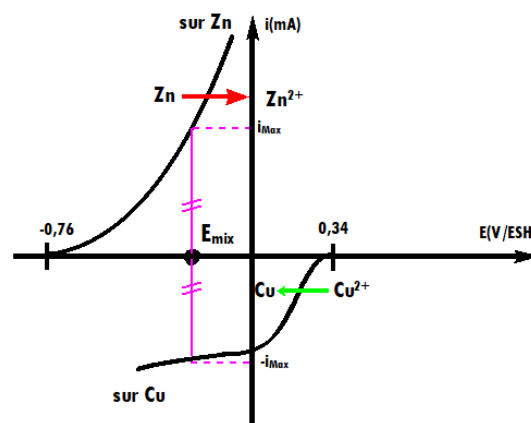
$$U_{(i=0)} = E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}} \right) = 1,10 \text{ V}$$

Cette valeur peut également lue directement sur les courbes intensité potentiel. Il est ainsi possible de voir que pour une pile, il n'y a pas besoin d'une électrode de référence, la seule grandeur accessible est la différence de potentiel.



Lorsque les deux électrodes sont en **court-circuit**¹,

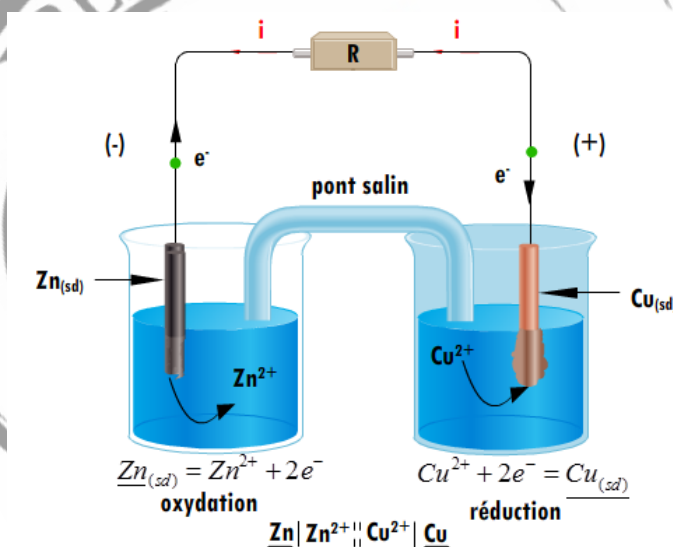
6) Lorsque les deux électrodes sont en court-circuit, elles ont le même potentiel ; on lit sur le graphe l'intensité maximale i_{Max} qui traverse le système.



Lorsque la pile débite un courant : les électrodes sont connectées à une résistance

7) Lorsque la pile débite du courant le système électrochimique évolue de manière **spontanée**. L'évolution étant spontanée, elle se fait dans le sens d'une égalisation des potentiels.

- La demi-pile au potentiel le **plus élevé (borne +)** évolue dans le sens de la **réduction** (pour abaisser son potentiel), elle fonctionne donc en tant que **cathode**.
- À l'inverse, la demi-pile au potentiel le **moins élevé (borne -)** va évoluer dans le sens de l'**oxydation** (pour élever son potentiel), elle fonctionne donc en tant qu'**anode**.

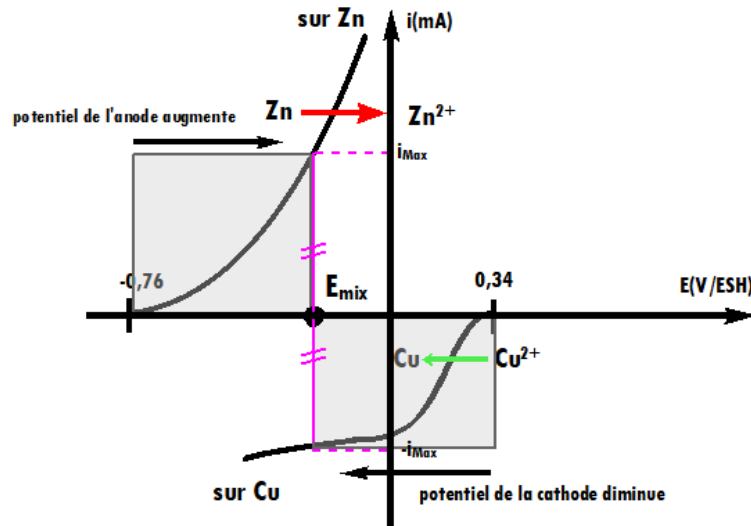


8) Le débit d'un courant dans la pile est caractérisé par le point de fonctionnement défini sur les courbes intensité-potentiel tel que $i_a = |i_c|$

9) Lorsque la pile débite, la **concentration en oxydant** à l'anode **augmente** → (le potentiel à l'**anode** augmente), on aura un décalage de la vague anodique vers la droite.

La **concentration en réducteur diminue** à la **cathode**, le potentiel à la cathode **diminue**, on aura un décalage de la vague cathodique vers la gauche.

¹ En cas de court-circuit, $R = 0$ et donc $U = 0$ alors $E_1 = E_2$ est appelée potentiel mixte.



10) L'usure des pile traduit l'aspect dynamique d'une pile en fonctionnement. En effet, lorsque la pile débite, son potentiel anodique **augmente** tandis que le potentiel à la cathode **diminue**.

La tension à vide diminue donc avec **l'usure de la pile**.

11) On a $U = E_c - E_a - (\eta_a - \eta_c) - R \times i$,

À vide (c'est-à-dire à courant nul), le potentiel en circuit ouvert : $U_{(i=0)} = 1,10 \text{ V}$.

Dès que le courant va circuler, on aura une baisse de cette force électromotrice entre autres due à la **chute ohmique** : $U = U_{(i=0)} - R \times i$.

Plus l'intensité débitée sera forte, plus la tension sera faible aux bornes de la pile.

Cette résistance provenant de la constitution physique de la pile (résistance des conducteurs ioniques et électriques) et de la vitesse de déplacement des porteurs de charge ainsi que de leur concentration.