

Chapitre 9

Courbes intensité-potentiel

(6 H de cours + 2 H de TD)



Ce polycopié de cours annule et remplace les versions précédentes.

A.U. 2021-2022

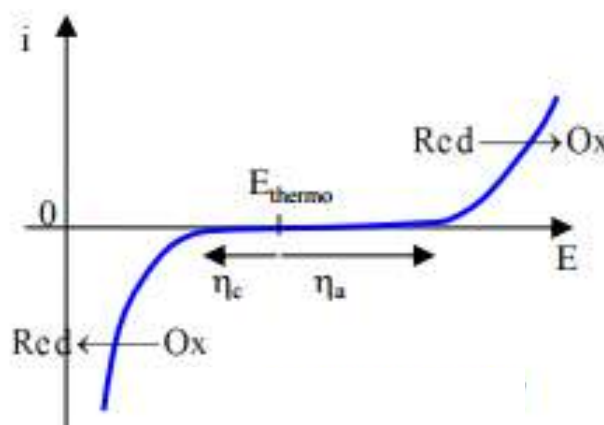
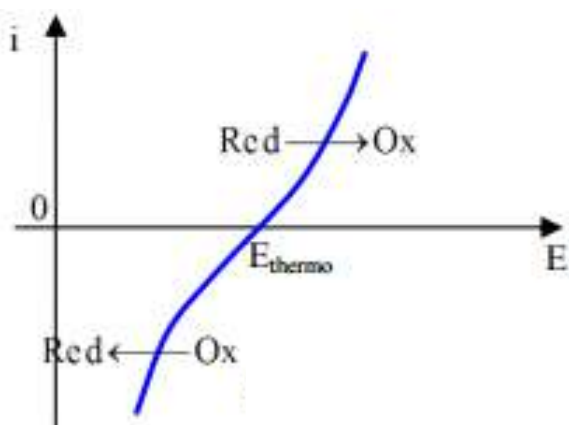
Chapitre 9 : Courbes intensité-potentiel

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1. Cinétique des réactions électrochimiques	➤ Définir la réaction électrochimique	
1.1. Rappels		❖ On appelle anode le lieu de la pile où se produit l'oxydation. ❖ On appelle la cathode le lieu de la pile où se produit la réduction.
1.2. Lien entre intensité électrique et vitesse de réaction	➤ Établir la relation entre intensité et vitesse	❖ la vitesse d'une réaction électrochimique peut être mesurée en suivant au fil du temps les variations de courant électrique traversant l'électrode. $i(t) = n \times F \times S \times v(t)$ • S : la surface de l'électrode. • n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction. • v(t) : la vitesse de la réaction électrochimique (en d'autres termes, la vitesse d'échange des électrons entre une espèce redox et le métal). ❖ La vitesse globale d'une réaction électrochimique s'écrit sous la forme : $v = (v_a - v_c)$ • v_a : vitesse de la réaction d'oxydation. • v_c : vitesse de la réaction de réduction.

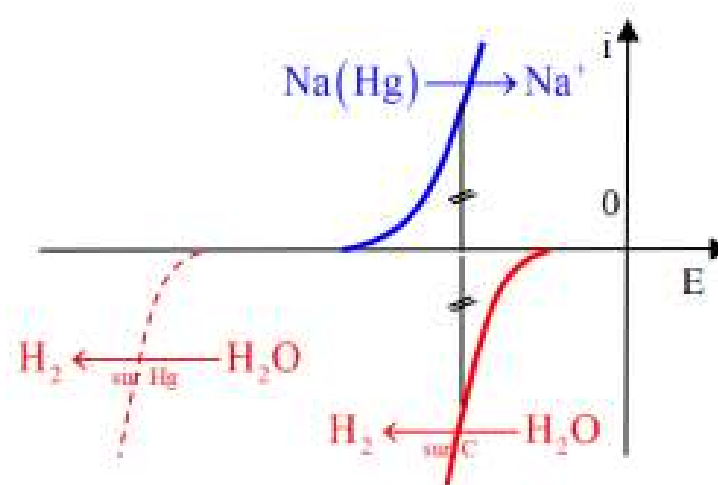
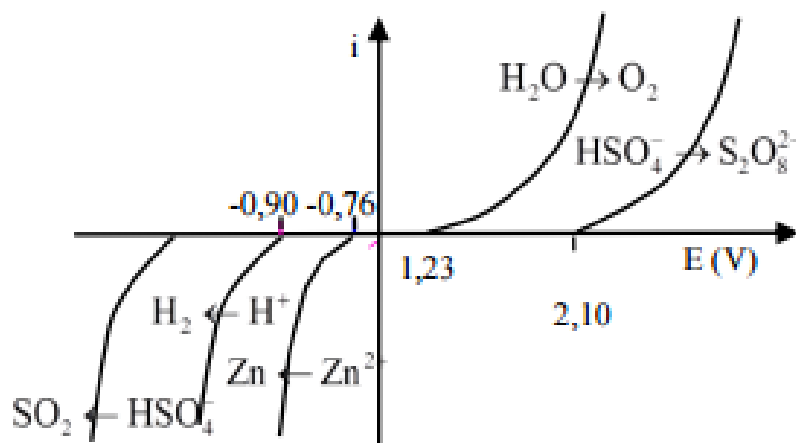
Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
1.3. Étapes de réaction à une électrode		
a) Transfert de matière	➤ Identifier les différentes étapes de réactions à l'interface de l'électrode.	❖ la diffusion ❖ la migration (Déplacement des ions sous l'effet du champ électrique créé par l'électrolyte) ❖ la convection (Déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation mécanique)
b) Transformation chimique		❖ transformation chimique dans une zone entourant l'électrode baptisée double couche. Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.
c) Transfert de charges		❖ transfert de charges à la surface de l'électrode, puis les produits s'éloignent de l'électrode.
1.4. Courbes intensité potentiel		
Montage expérimental	➤ Savoir décrire le montage d'un potentiostat-galvanostat permettant le tracé des courbes intensité- potentiel	Convention : ❖ Si $i > 0$: l'électrode siège d'une réaction d'oxydation. ❖ Si $i < 0$: l'électrode siège d'une réaction de réduction.
2. Allure et interprétations des courbes I(E)		
2.1. Cas où le transfert de charges est l'étape cinétiquement limitante		
a) Cas des systèmes rapides	➤ Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes $i=f(E)$.	❖ Allure de la courbe I(E) pour un système rapide : ❖ Analyse de la courbe.
b) Cas des systèmes lents		❖ Allure de la courbe I(E) pour un système lent ❖ Analyse de la courbe.
c) Phénomène de surtension	➤ Citer les paramètres dont dépend la valeur de la surtension	

Contenu	Capacités exigibles	Commentaires
2.2. Cas où la vitesse de réaction est limitée par la diffusion		
a) Présence d'un seul couple redox		❖ Plateau ou palier de diffusion ; courant de diffusion ❖ Le courant de diffusion anodique est proportionnel au coefficient de diffusion du réducteur et à la concentration du réducteur entre la solution et l'électrode : $i_{Da} = k_{D(red)}[red]_{sol}.$
b) Présence de plusieurs couples redox à l'électrode		❖ L'observation des sauts de courants successifs, la hauteur de chaque palier étant proportionnelle au nombre d'électrons échangés.
2.3. Limitation par le solvant Couple de l'eau a) Caractéristiques de l'oxydation de l'eau b) Caractéristique de la réduction de l'eau c) Domaine d'électro activité de l'eau		❖ L'oxydation de l'eau est lente (la surtension anodique observée est de l'ordre de 0,6 V). ❖ La réduction de l'eau dépend fortement du métal utilisé comme électrode.

A. Relevé expérimental des courbes i-E



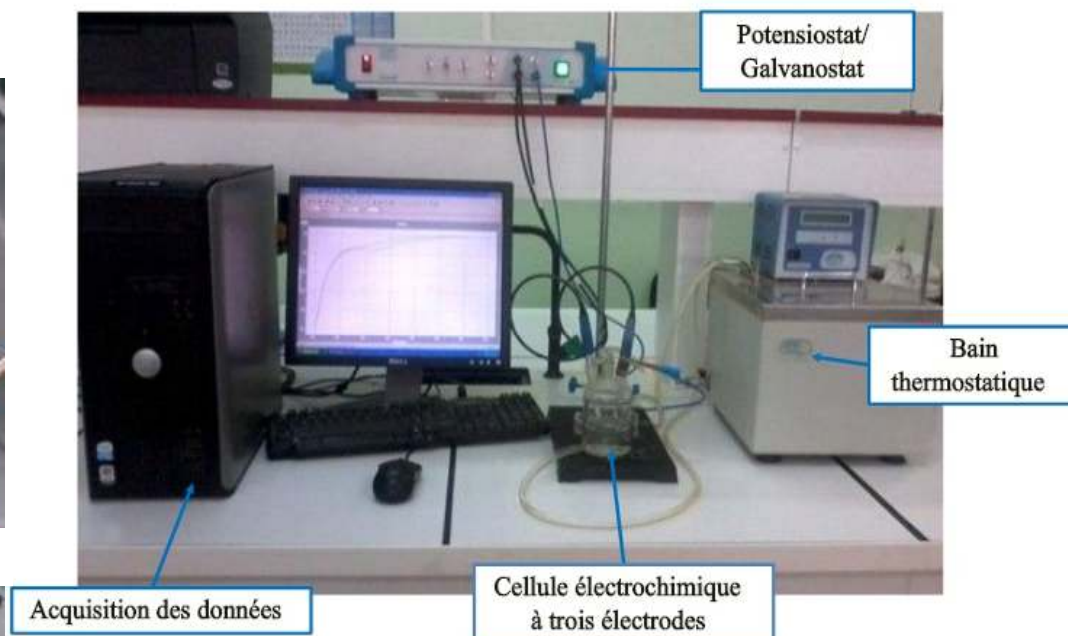
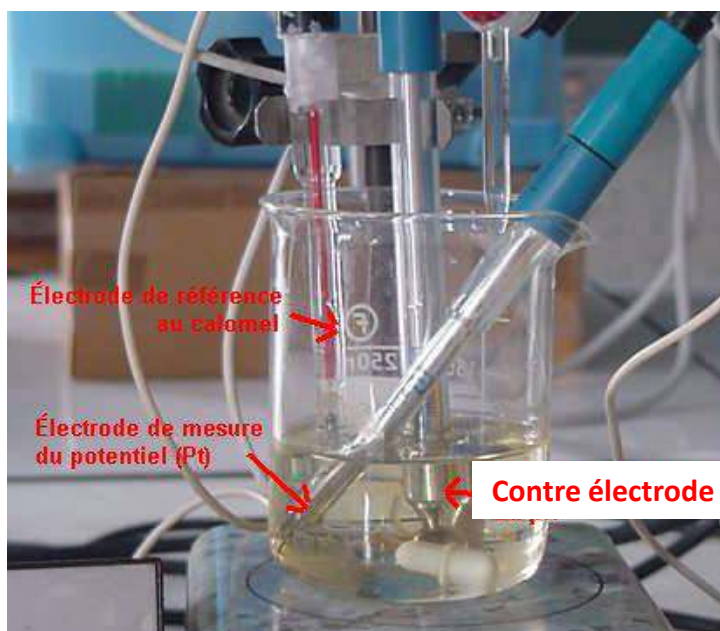
Représenter un schéma annoté du montage classique à trois électrodes permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

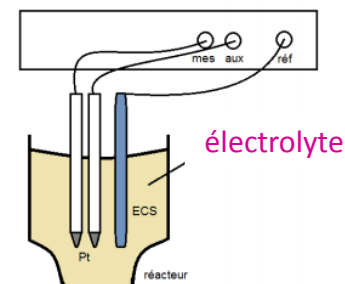
Montage potentiostatique classique à trois électrodes

Le **potentiostat/galvanostat** est un appareil qui permet l'étude des phénomènes électrochimiques, tels que la mesure des courbes d'intensité / potentiel .



Montage électrochimique à trois électrodes

Dans ce montage on utilise un système voltampérométrique qui, pouvant être programmé par un ordinateur, prend automatiquement toute une série de points.



A. Relevé expérimental des courbes i-E



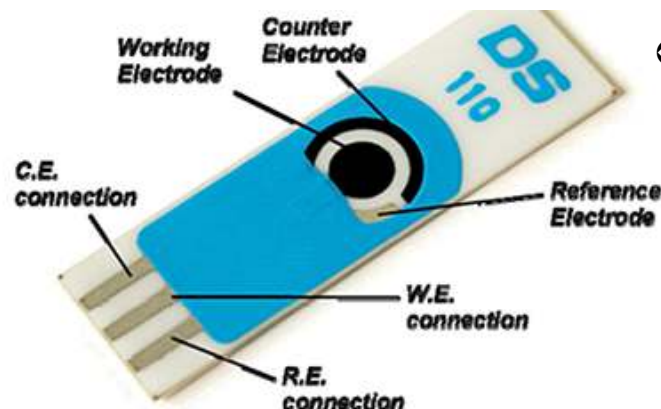
Photo de quelques électrodes redox (de gauche à droite) : électrode au calomel saturée (ECS), électrode de platine, électrode de graphite.



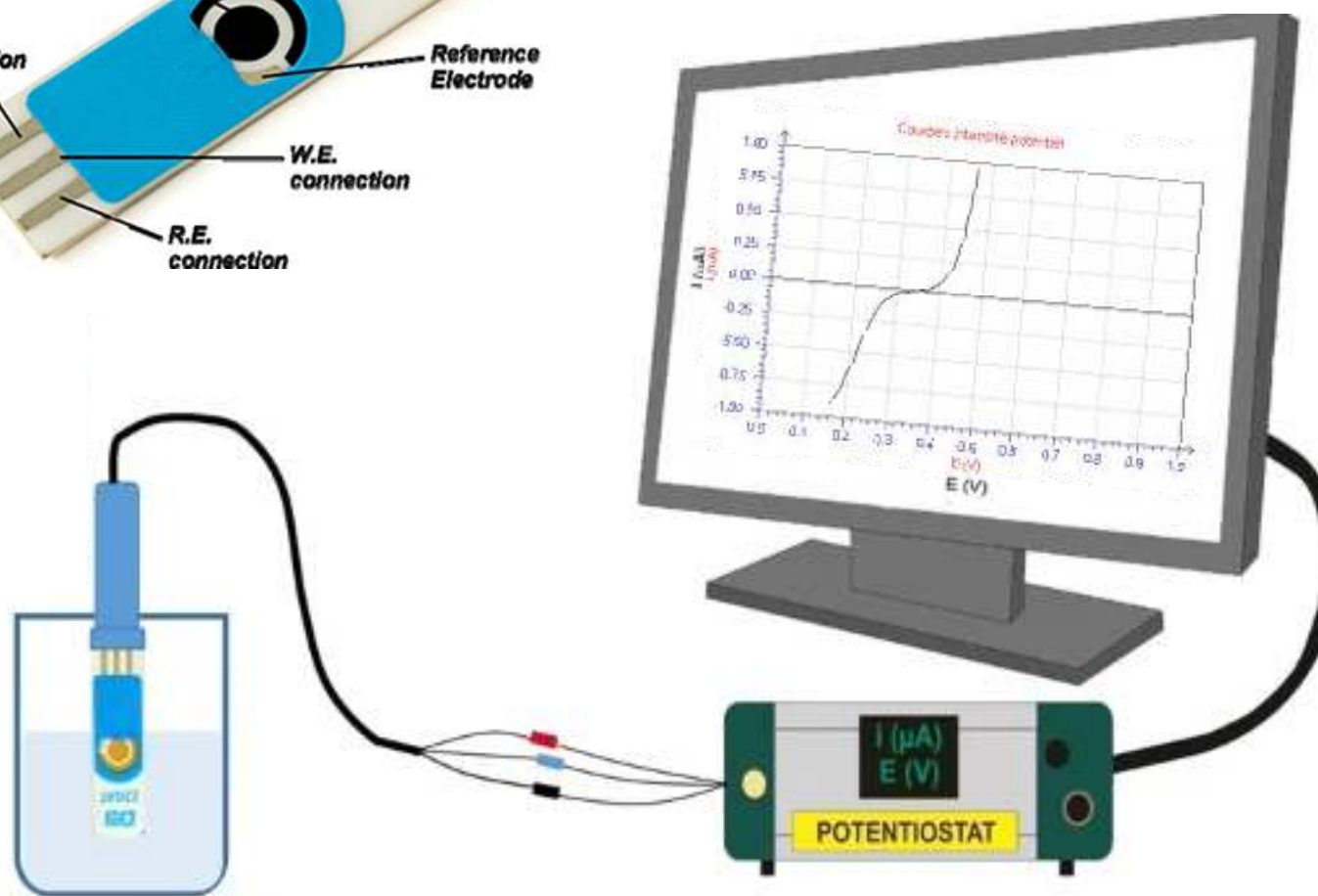
L'électrode au calomel saturé (ECS) est une électrode de référence. Son potentiel est constant et vaut $E_{ECS} = 0,244 \text{ V/ESH}$ à 25°C .

A. Relevé expérimental des courbes i-E

Montage potentiostatique utilisant des électrodes sérigraphiées



☞ Système d'électrodes sérigraphiées

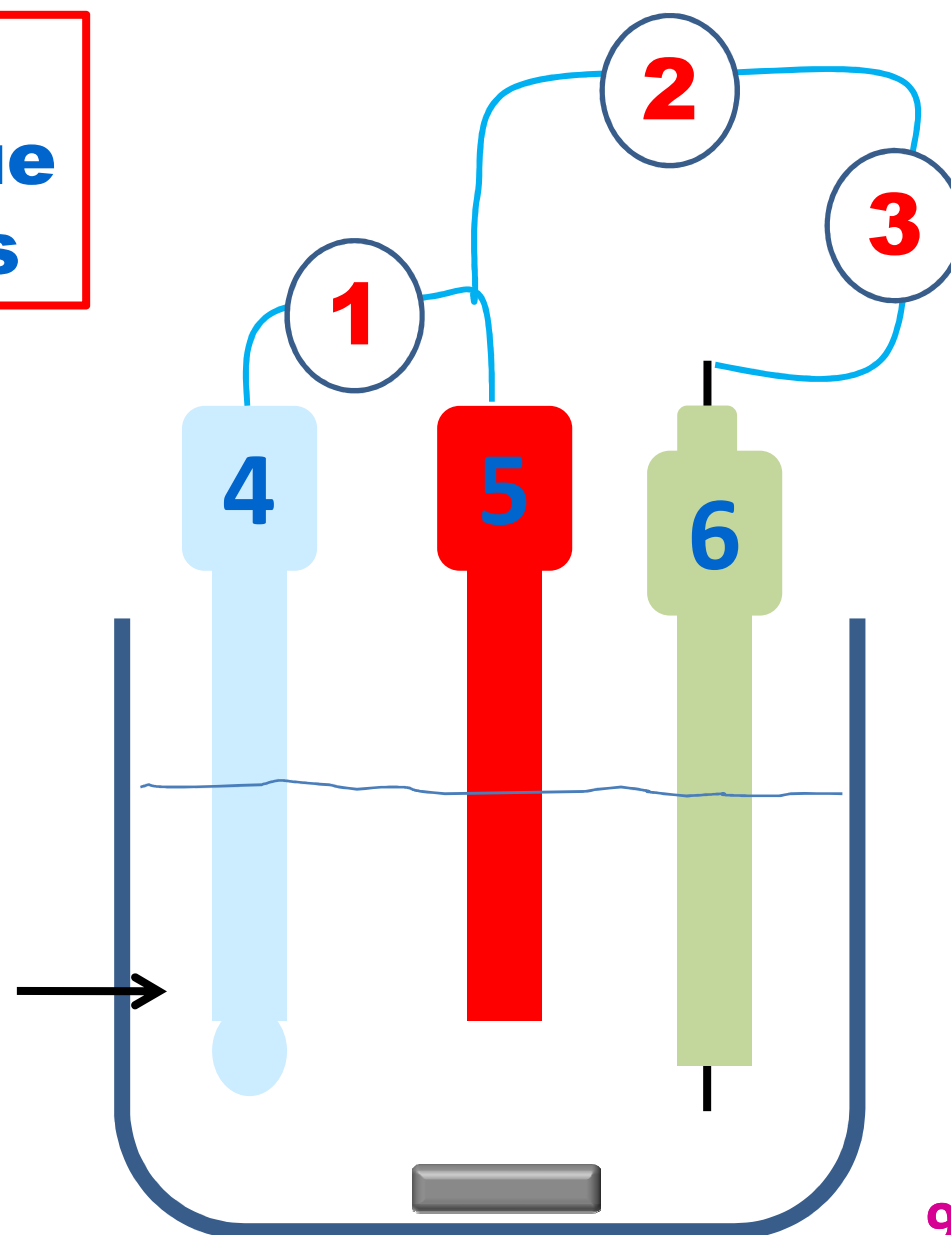


A. Relevé expérimental des courbes i-E

Schéma du montage classique à trois électrodes

Donner les noms des différents composants du montage.

Solution électrolytique
(ou électrolyte)



A. Relevé expérimental des courbes i-E

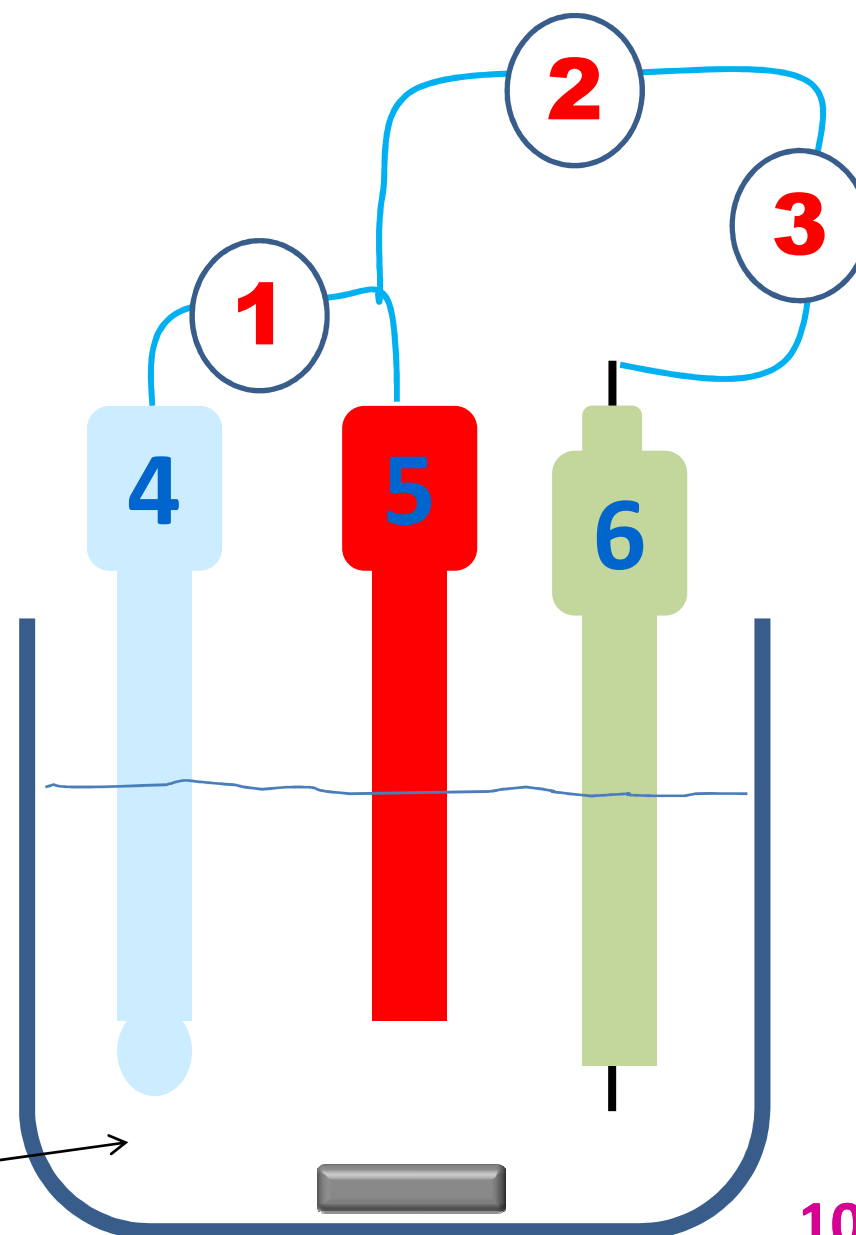
Schéma du montage classique à trois électrodes

1	Millivoltmètre
2	Générateur de tension continue réglable
3	Milliampermètre
4	Electrode de reference (ER)
5	Electrode de travail (ET)
6	Contre électrode (CE)

CE et ET sont souvent des électrodes chimiquement inertes, par exemple des électrodes en platine.

NB: Dans certains cas l'ET peut être le réducteur lui même

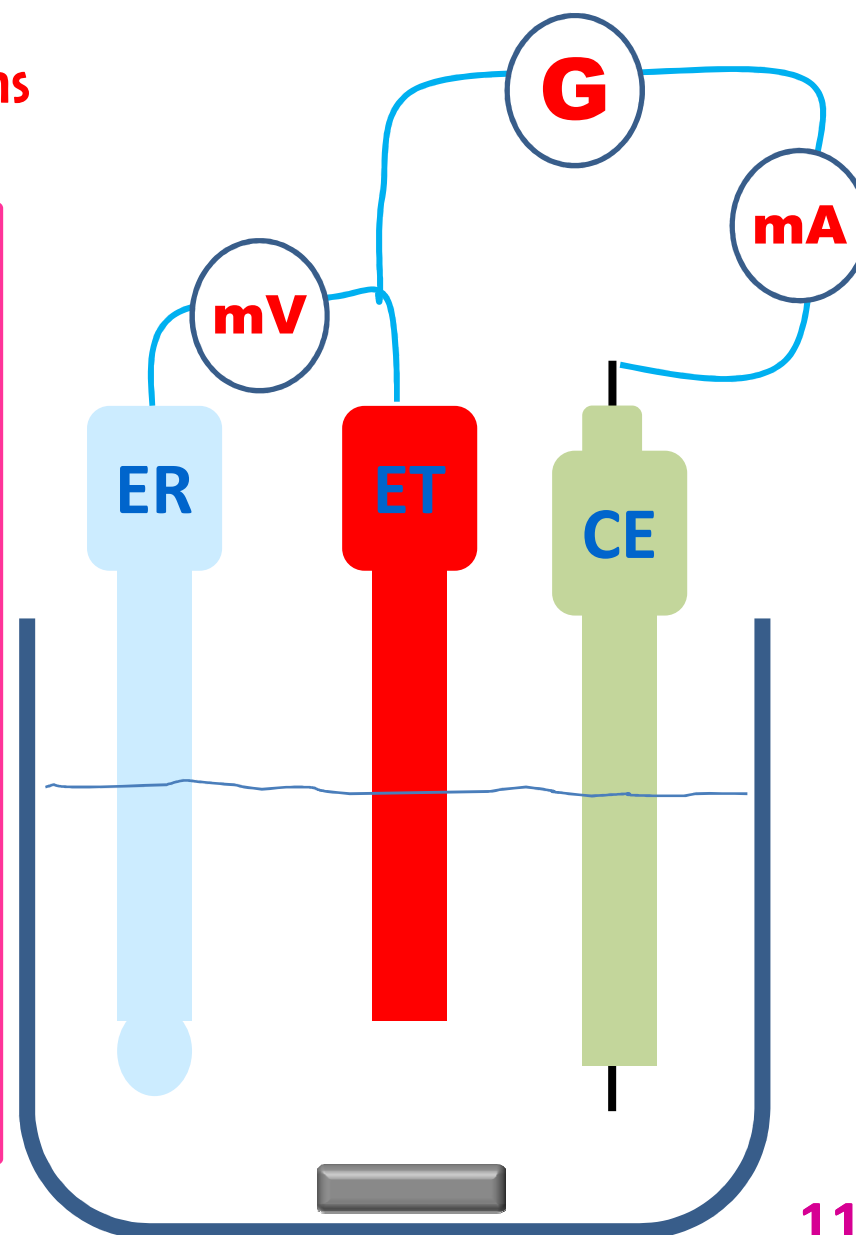
Solution électrolytique «
contenant les espèces solubles du
couple Ox/Red étudié»



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Quel est le rôle du générateur dans la cellule à trois électrodes?

Le générateur (ou potentiostat/galvanostat) est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de Travail (ET) et l'électrode de référence (ER) (indépendamment des phénomènes d'électrolyse) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule électrochimique.

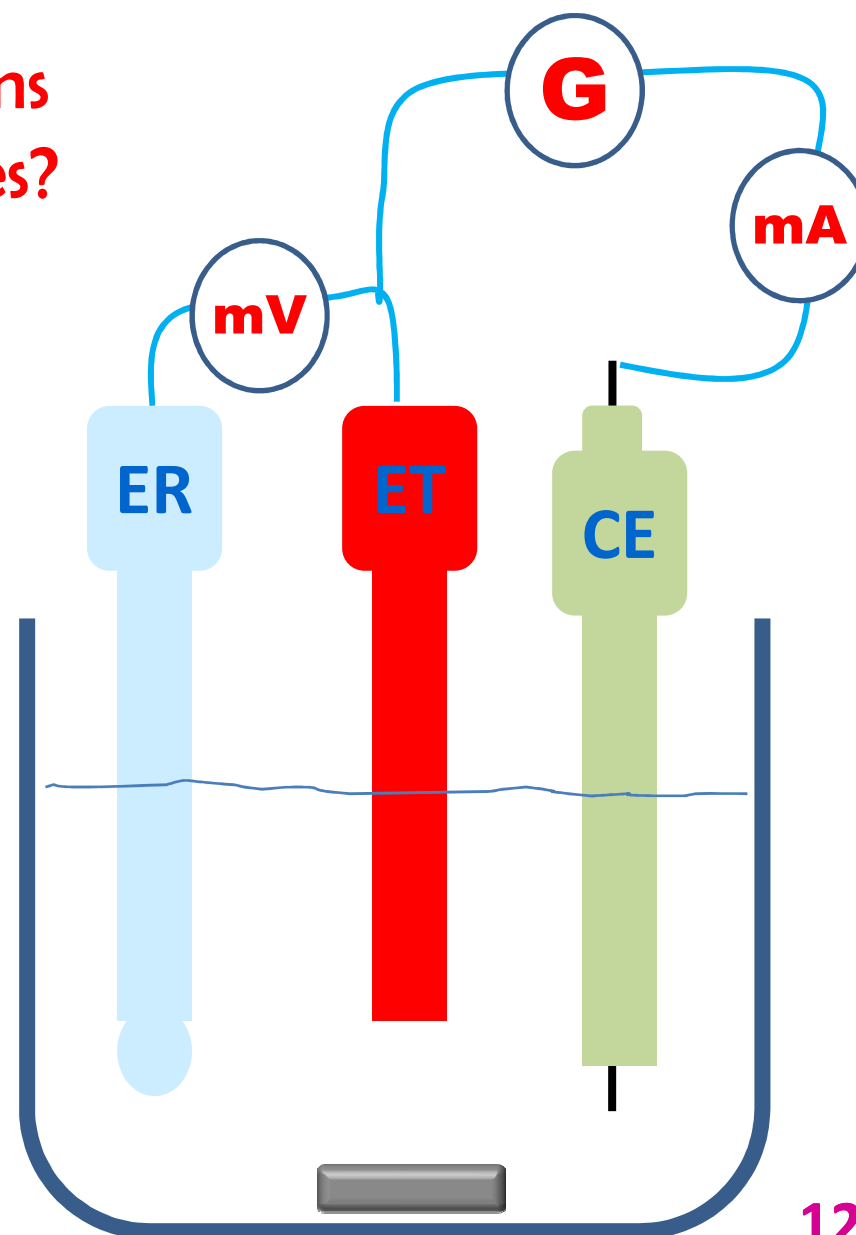


A. Relevé expérimental des courbes i-E

Quel est le rôle de la CE dans le montage à trois électrodes?

La CE, souvent en platine, permet la circulation du courant électrique dans l'électrode (ET).

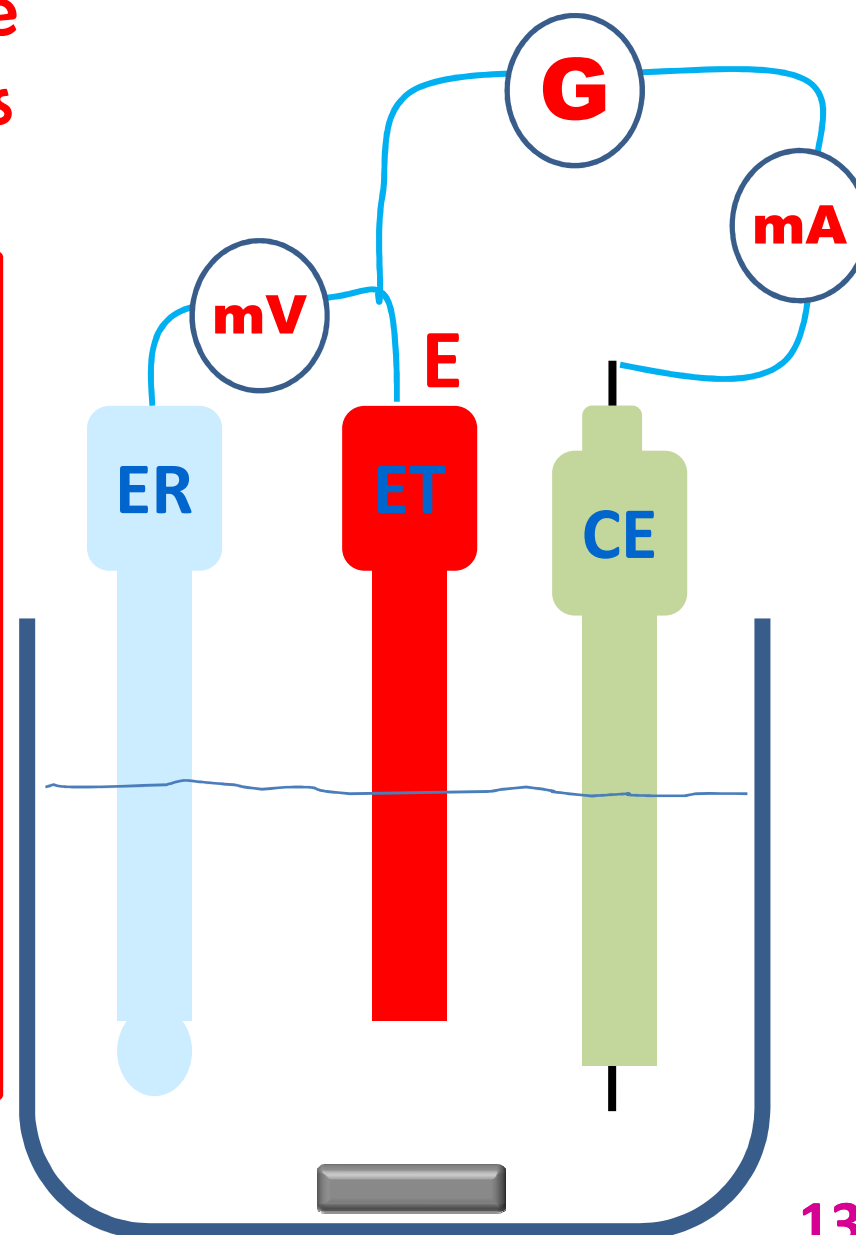
La CE est reliée au générateur (ou potentiostat/galvanostat).



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Quel est le rôle de l'électrode (ER) dans le montage à trois électrodes?

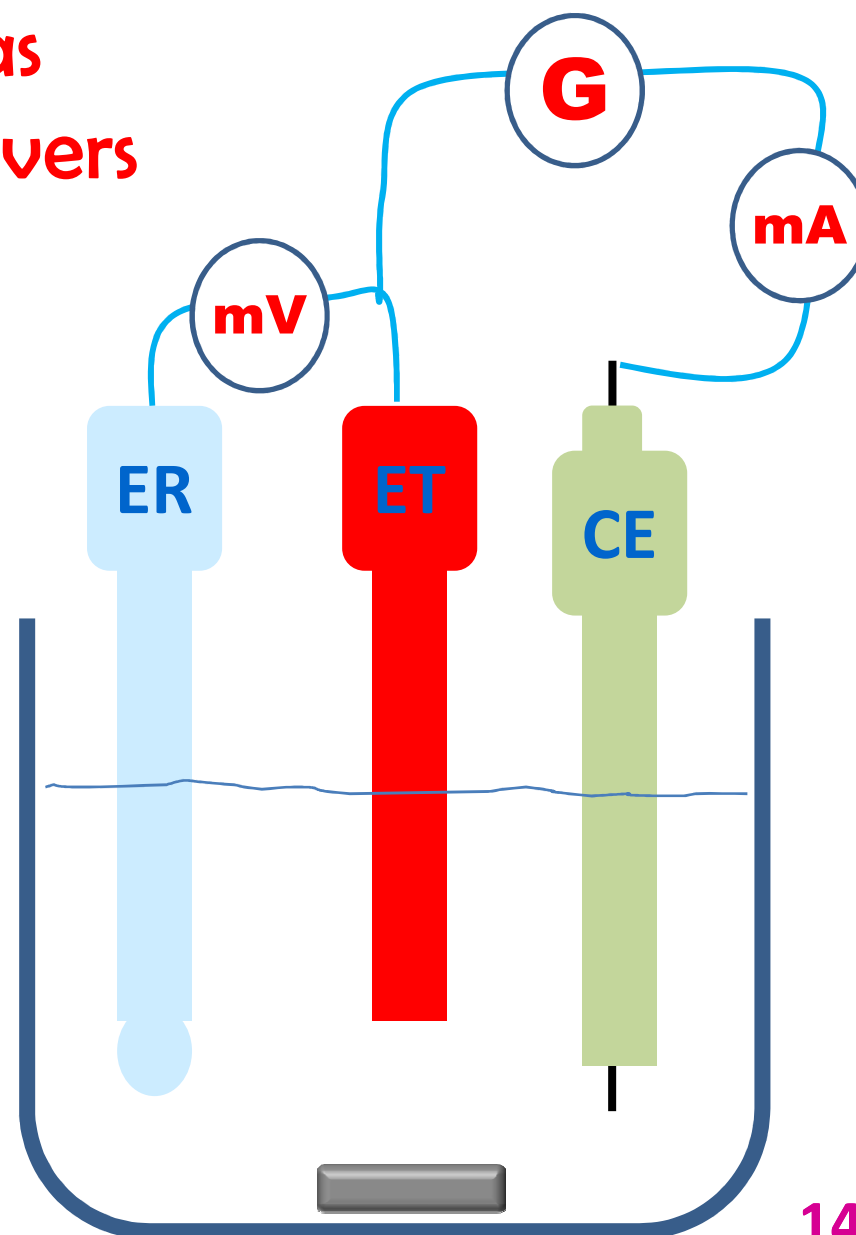
L'électrode (ER) est l'électrode par rapport à laquelle le potentiel **E** de l'électrode de travail (ET), imposé par le générateur (ou le potentiostat), est mesuré
(on ne peut pas mesurer un potentiel seul). ER joue son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Pourquoi ne doit-il pas passer de courant au travers de l'électrode ER?

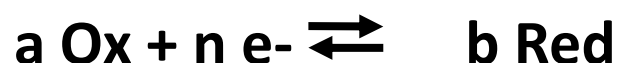
Si un courant passe à travers l'électrode ER, alors son potentiel est modifié à cause de la réaction ayant lieu à l'électrode, entraînant notamment la modification de la concentration des ion dans la solution électrolytique. L'électrode ne peut donc plus servir d'électrode de référence.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Où se déroule la réaction électrochimique du couple Ox/ Red étudié?

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié:

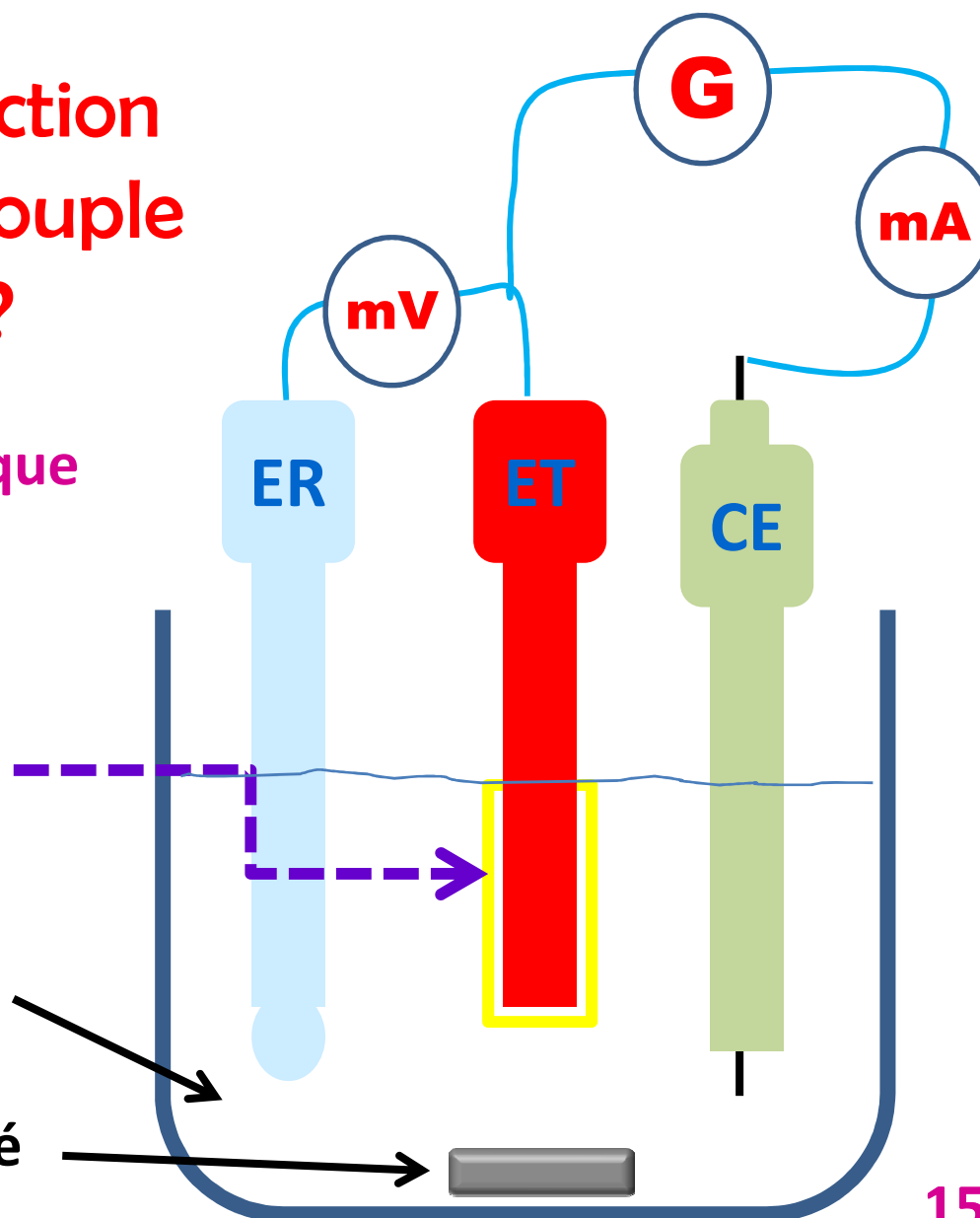


se déroule à l'interface

ET-solution électrolytique.

Solution électrolytique

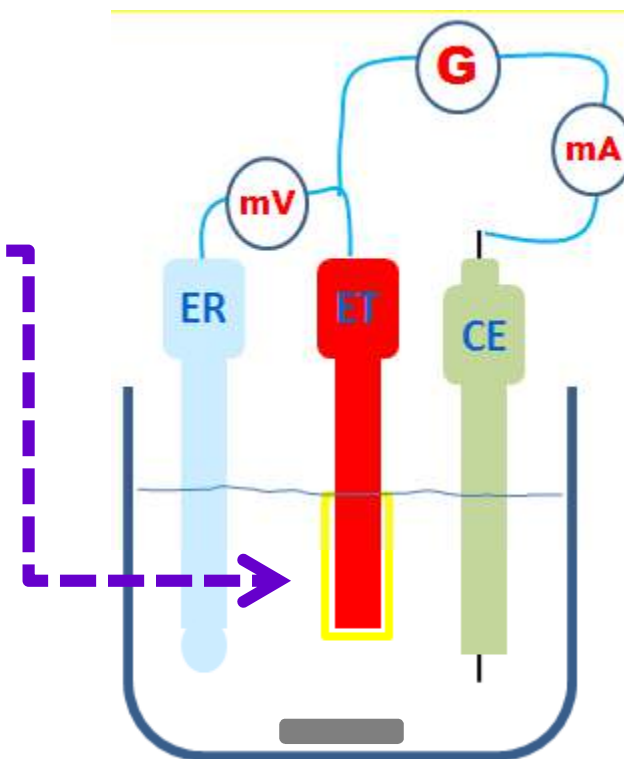
Barreau aimanté



A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

Quelles sont les différentes étapes de la réaction électrochimique à l'interface ET-solution électrolytique?



A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

Les différentes étapes de la réaction électrochimique à l'interface ET-solution électrolytique sont:

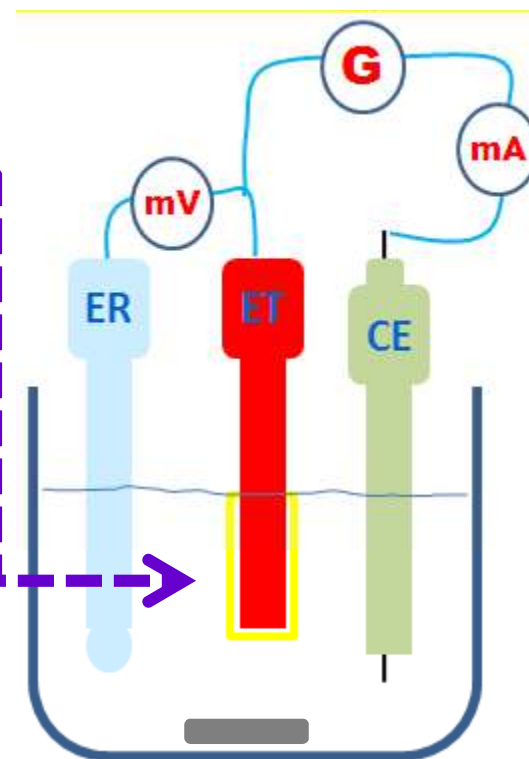
1- Le transfert des réactifs vers le métal. Il est assuré par:

- *la migration des ions sous l'influence du champ électrique crée entre ET et CR
- *la diffusion des ions due au gradient de concentration que provoque la réaction à l'électrode (voir TD)
- *la convection due à toute forme d'agitation (mécanique, magnétique...)

2-Les transformations chimiques (ou les réactions chimiques) au voisinage du métal. Les réactions se déroulent dans une zone entourant l'électrode, appelée **double couche**: Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme.

3-Le transfert d'électrons (ou de charges) à la surface de l'électrode, puis les produits s'éloignent de l'électrode.

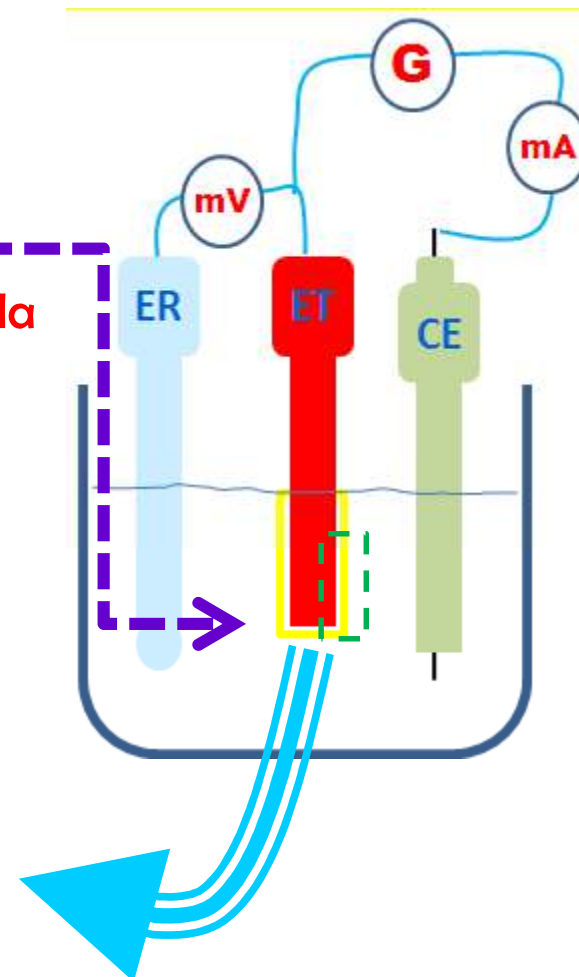
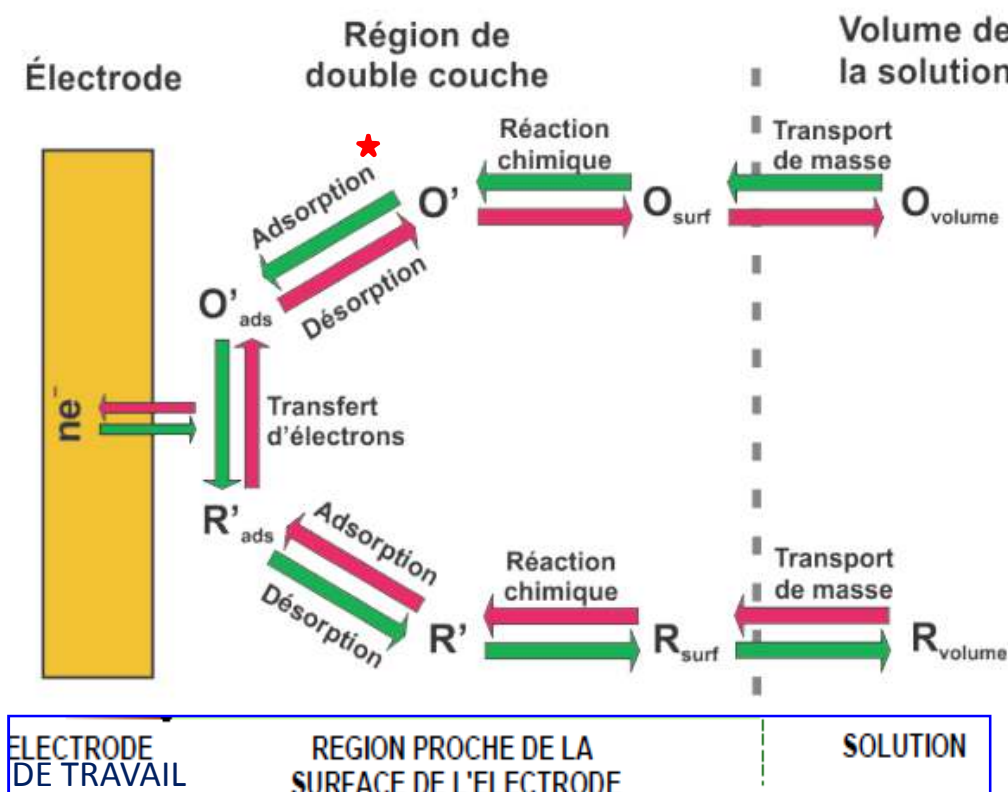
La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes, parallèles ou successives; l'approche des réactifs par **diffusion** et le **transfert d'électrons** représentent souvent les **étapes cinétiquement limitantes** (ou étapes déterminante de vitesse) de la réaction globale.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

Représentation schématisée des différentes étapes de la réaction électrochimique à l'interface ET-solution



★ **Adsorption** : rétention des substances en solution à la surface de l'électrode.
La désorption est le phénomène inverse.
O≡**Ox** et **R**≡**Red**

A. Relevé expérimental des courbes i-E

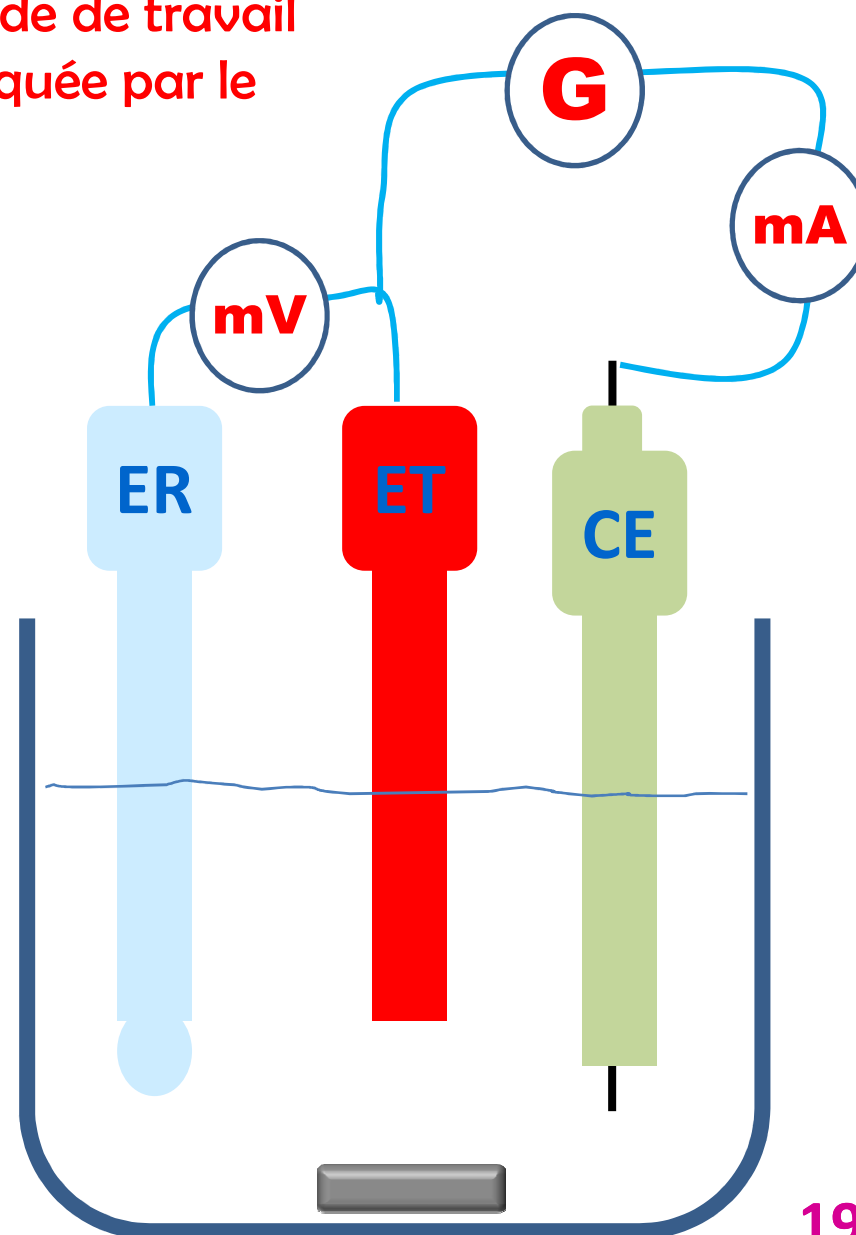
Préciser le comportement de l'électrode de travail (ET) en fonction de la tension appliquée par le générateur.

L'électrode de travail (ET) est l'électrode sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée ; elle est branchée à l'une des bornes du potentiostat. Elle peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée par le générateur.

si (ET) fonctionne en anode, donc elle est le siège d'une oxydation:



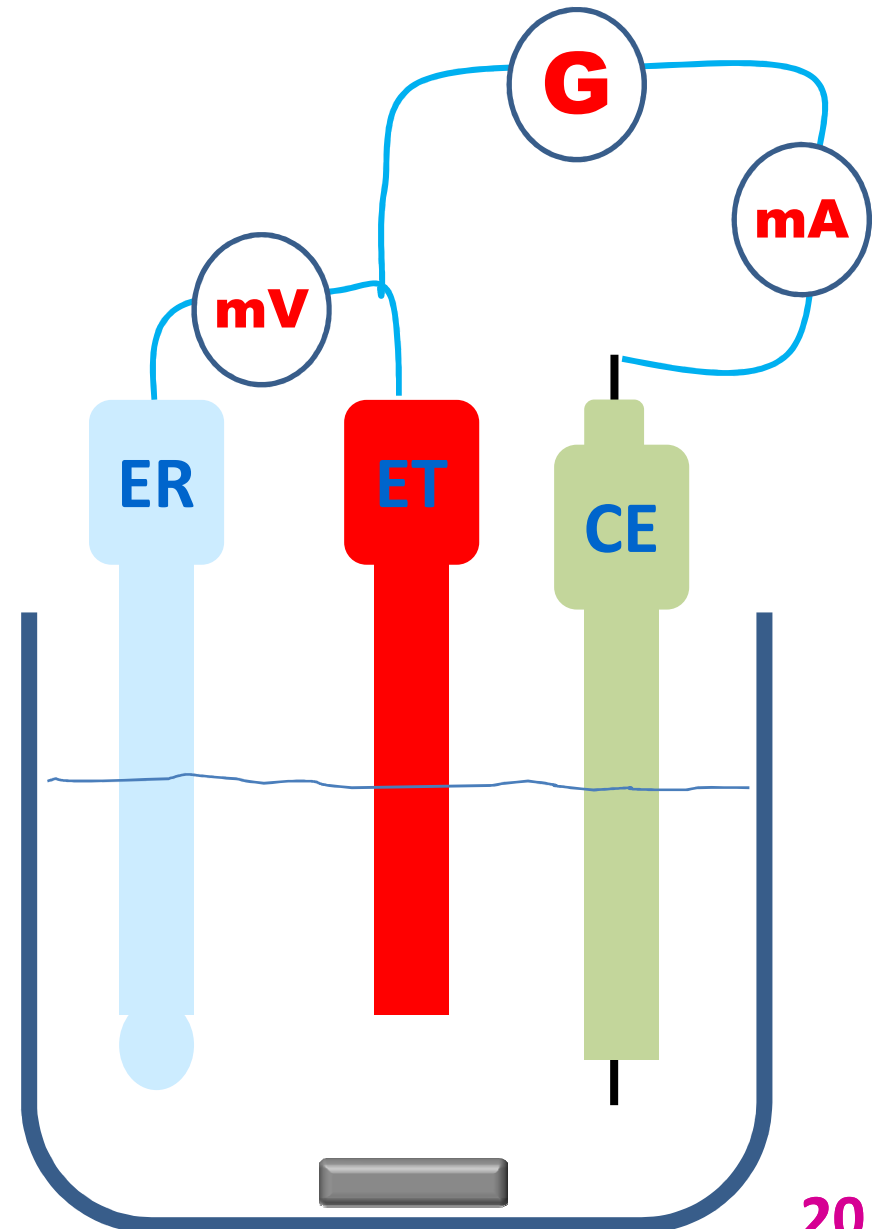
En revanche, si (ET) fonctionne en cathode, elle est le siège d'une réduction:



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Indiquer les branches (portions) du circuit où l'intensité du courant est nulle ou quasi nulle.

Seules les branches de l'électrode ER et du millivoltmètre sont parcourues par des courants d'intensité nulle ou quasi nulle.



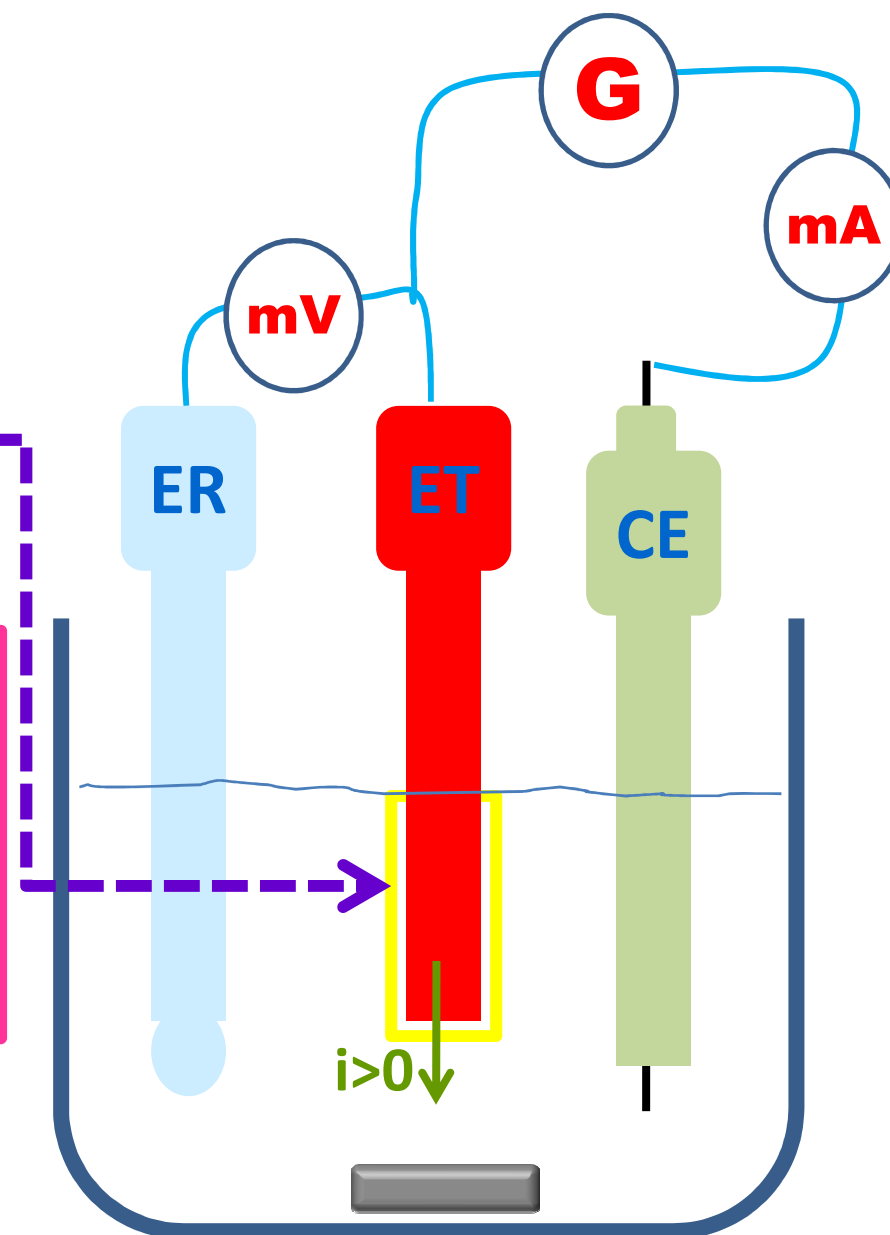
A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié:



se déroule à l'interface électrode ET- électrolyte.

Par convention, Le courant est toujours compté positivement dans le sens :
ELECTRODE (ET) → SOLUTION



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Quelle est le rôle du millivoltmètre?

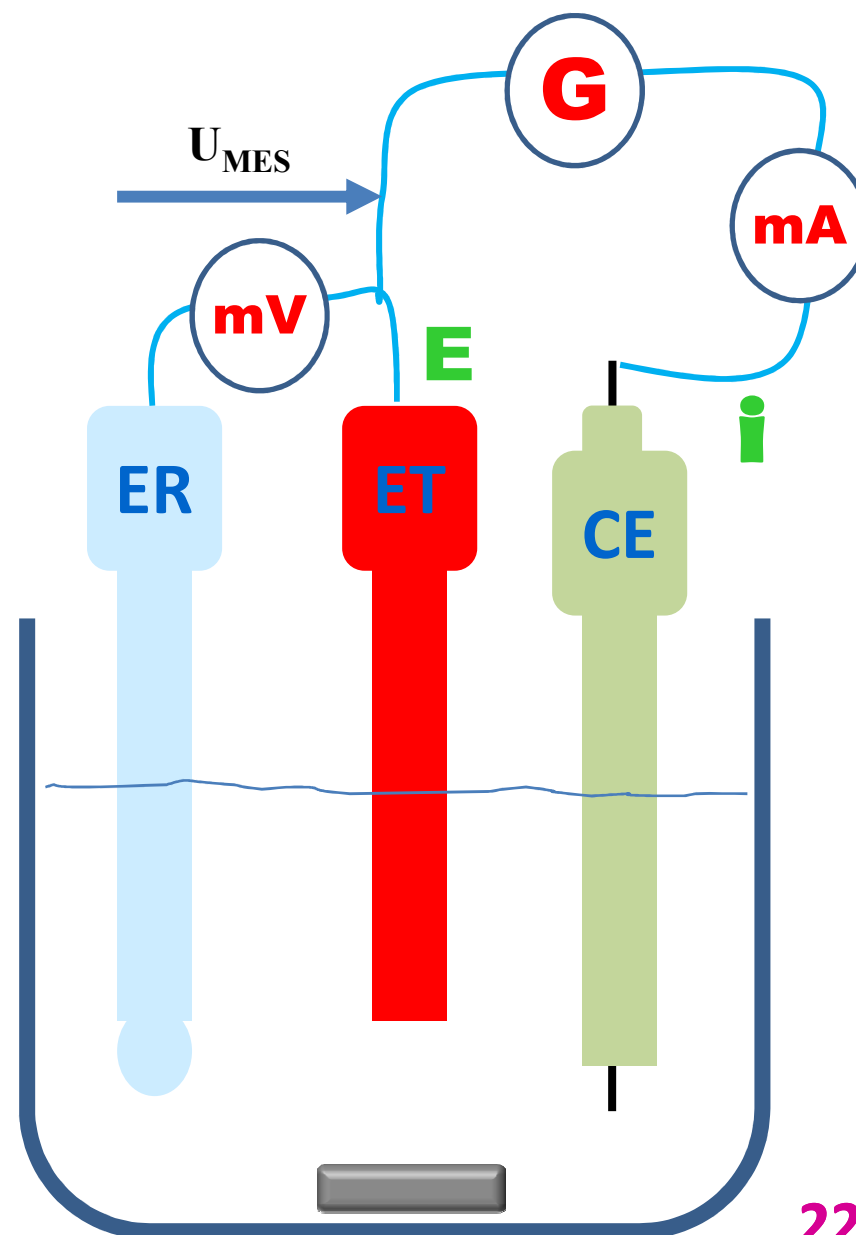
Le millivoltmètre permet de déterminer le potentiel
 $E_{ET} = E$ de l'électrode ET.

On mesure à l'aide du millivoltmètre la tension entre (ET) et (ER)

$U_{MES} = E_{ET} - E_{ER}$. Comme l'électrode ER et le millivoltmètre sont parcourues par des courants d'intensité nulle ou quasi nulle, le potentiel E_{ER} est, par définition, le potentiel rédox de l'électrode de référence, c'est-à-dire le potentiel d'équilibre de cette électrode.

Il est calculable par la formule de Nernst. Le plus souvent, il est donné par le constructeur.

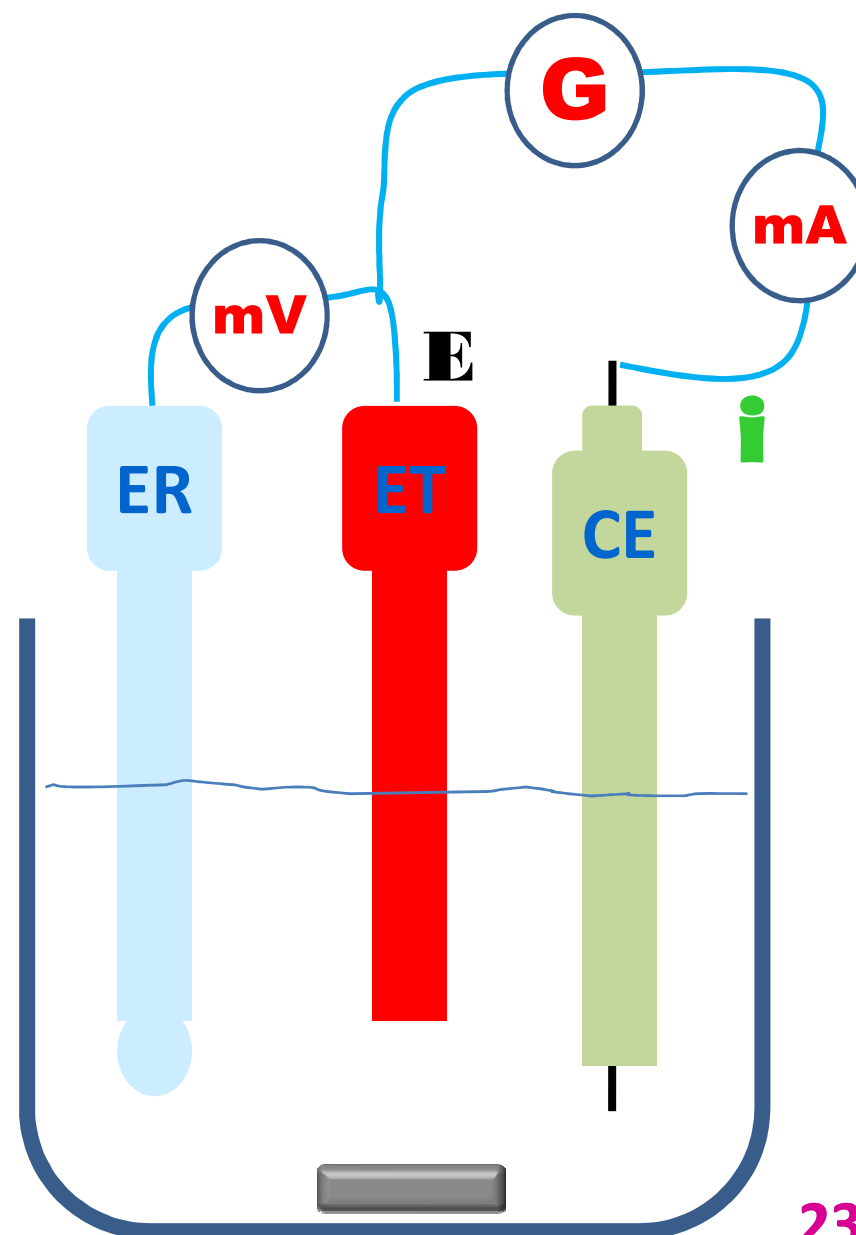
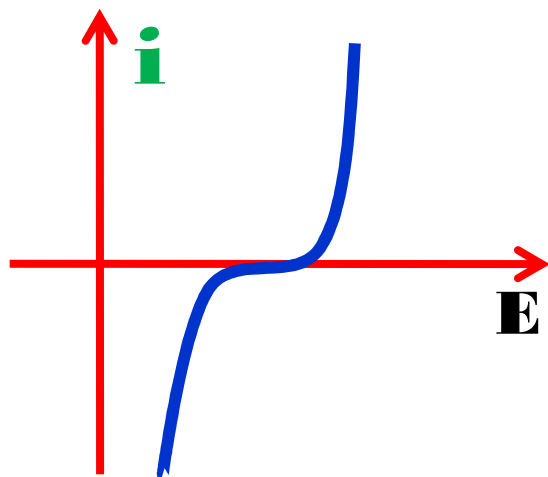
$$E = E_{ET} = U_{MES} + E_{ER}$$



A. Relevé expérimental des courbes i-E

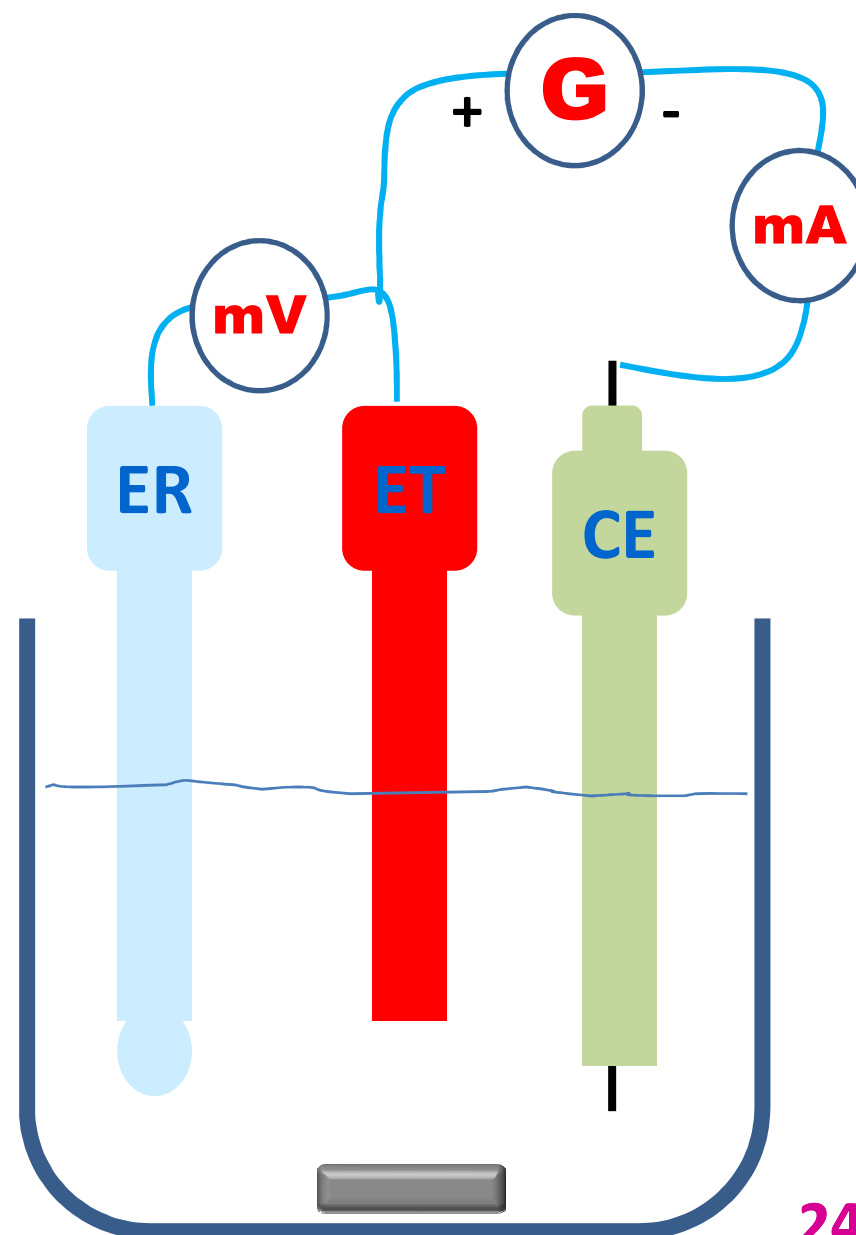
Quelle est le rôle du milliampèremètre?

Le milliampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant i parcourant l'électrode ET.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Représenter le sens du courant i dans (ET) si la tension imposée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est positive

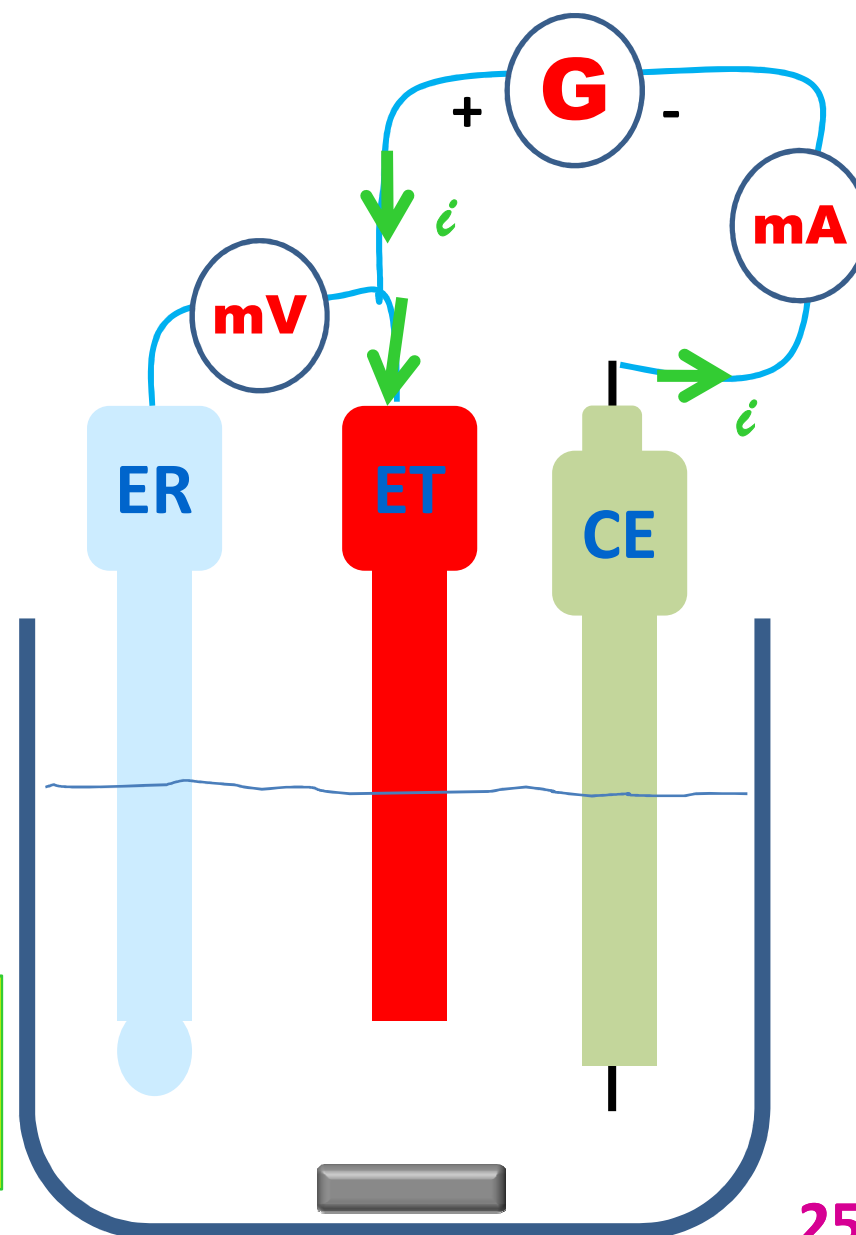


A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension appliquée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est positive, le courant entre dans la solution par ET et en sort par CE

Selon la convention ci-dessous, quel est alors le signe du courant i ?

Rappel : Par convention, le courant est toujours compté positivement dans le sens : ELECTRODE → SOLUTION



A. Relevé expérimental des courbes i-E

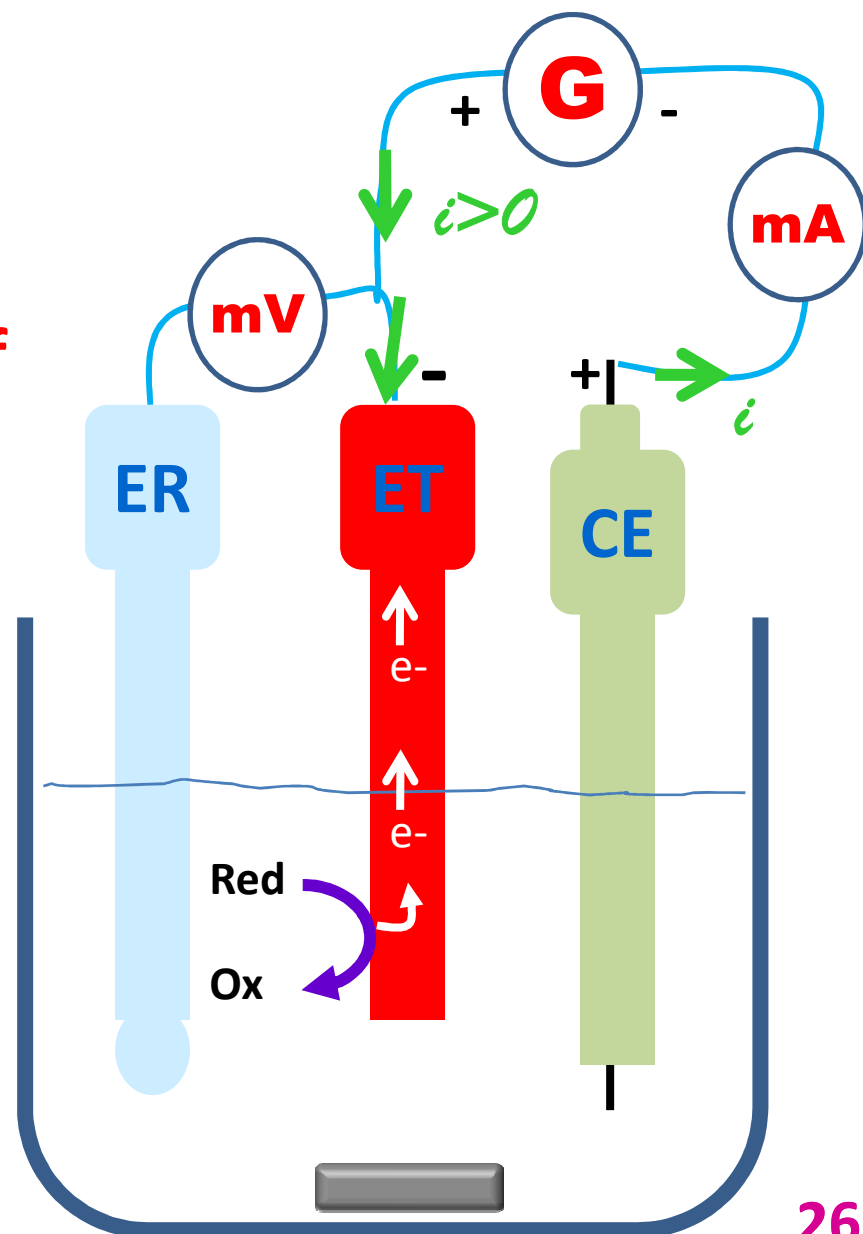
Si la tension appliquée par le générateur ($E_{ET} - E_{CE}$) est positive, le courant entre dans la solution par ET et en sort par CE, il est donc **positif** (voir convention) et **ET** joue le rôle d'anode siège d'une oxydation (réaction prépondérante):



CE joue donc le rôle de cathode.

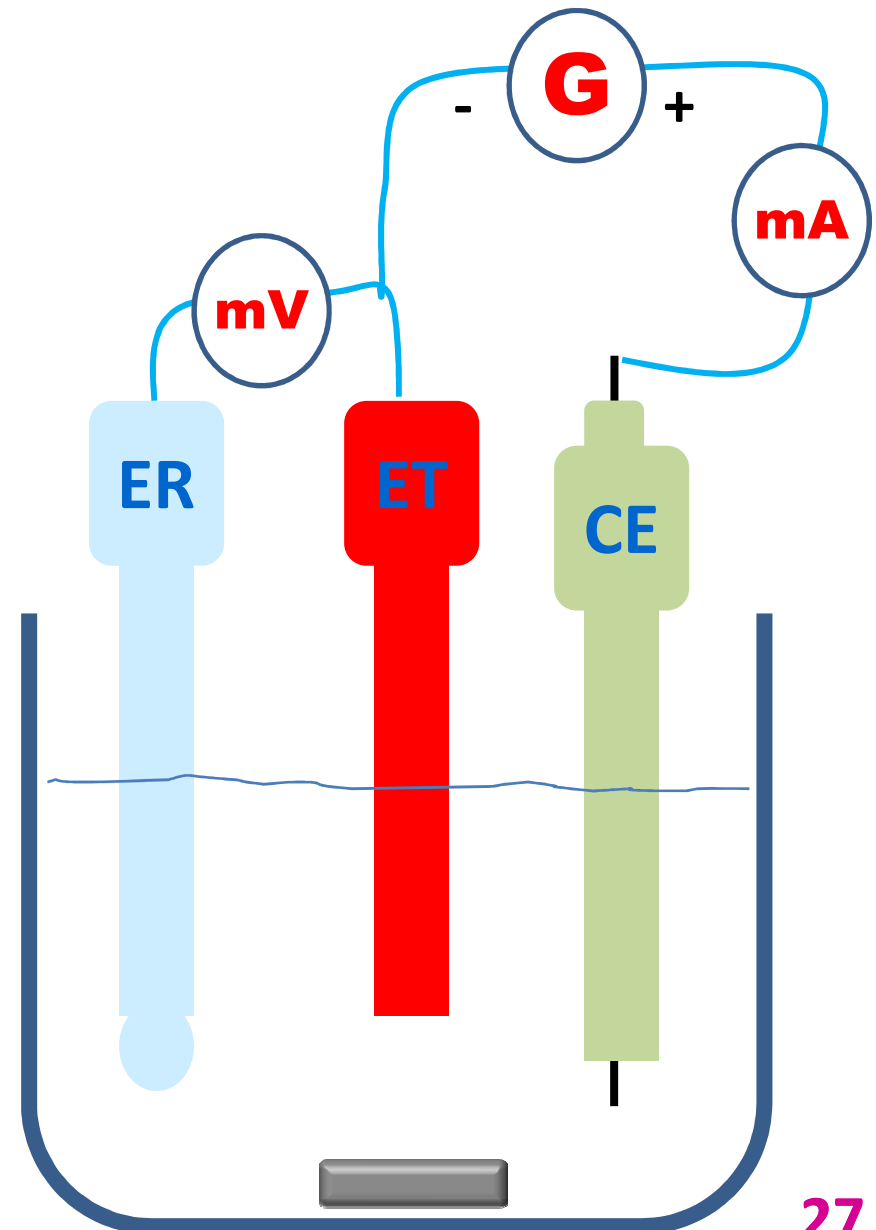
Rappel : Par convention, le courant est toujours compté positivement dans le sens : ELECTRODE → SOLUTION

20/03/2022



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Représenter le sens du courant i dans (ET) si la tension imposée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est négative.

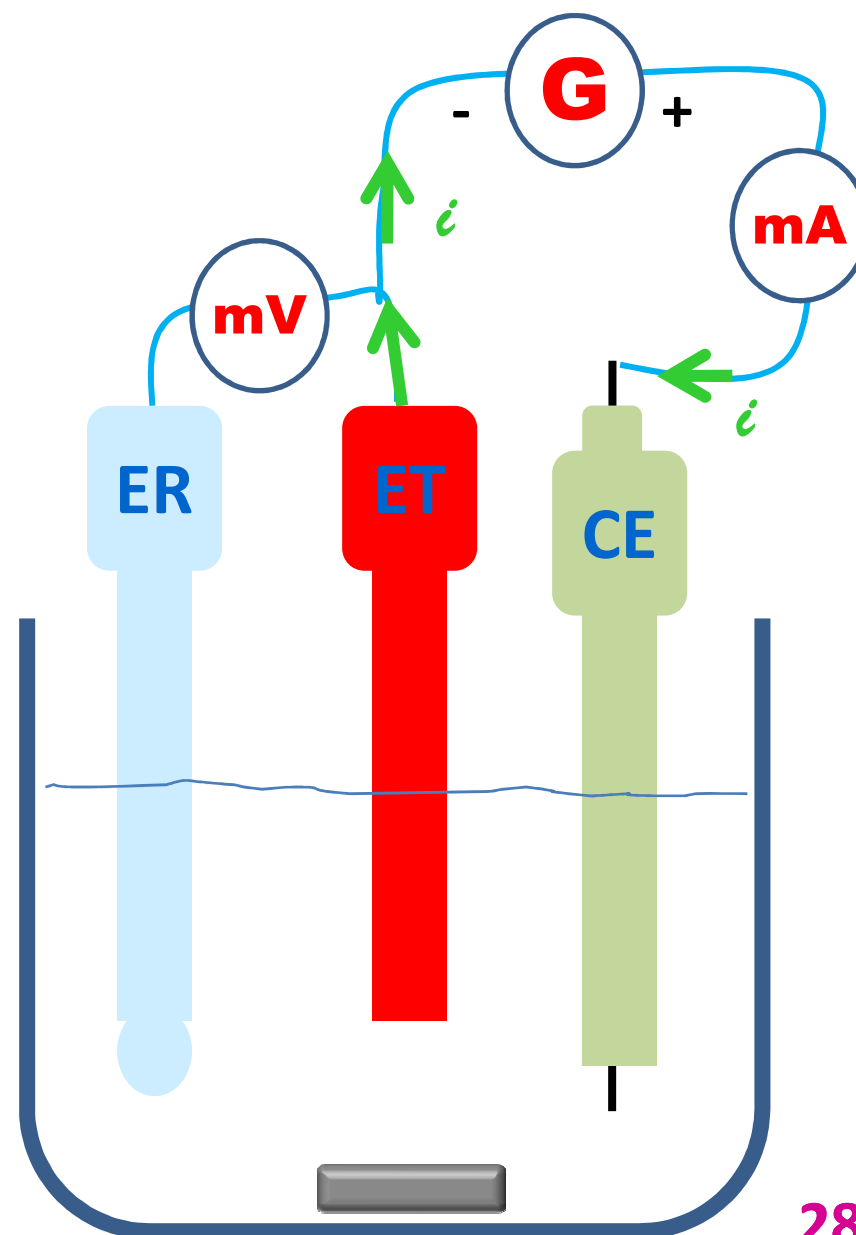


A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension appliqué par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est **négative**, le courant entre dans la solution par CE et en sort par ET

Selon la convention ci-dessous, quel est alors le signe du courant i ?

Rappel : Par convention, le courant est toujours compté positivement dans le sens : ELECTRODE → SOLUTION



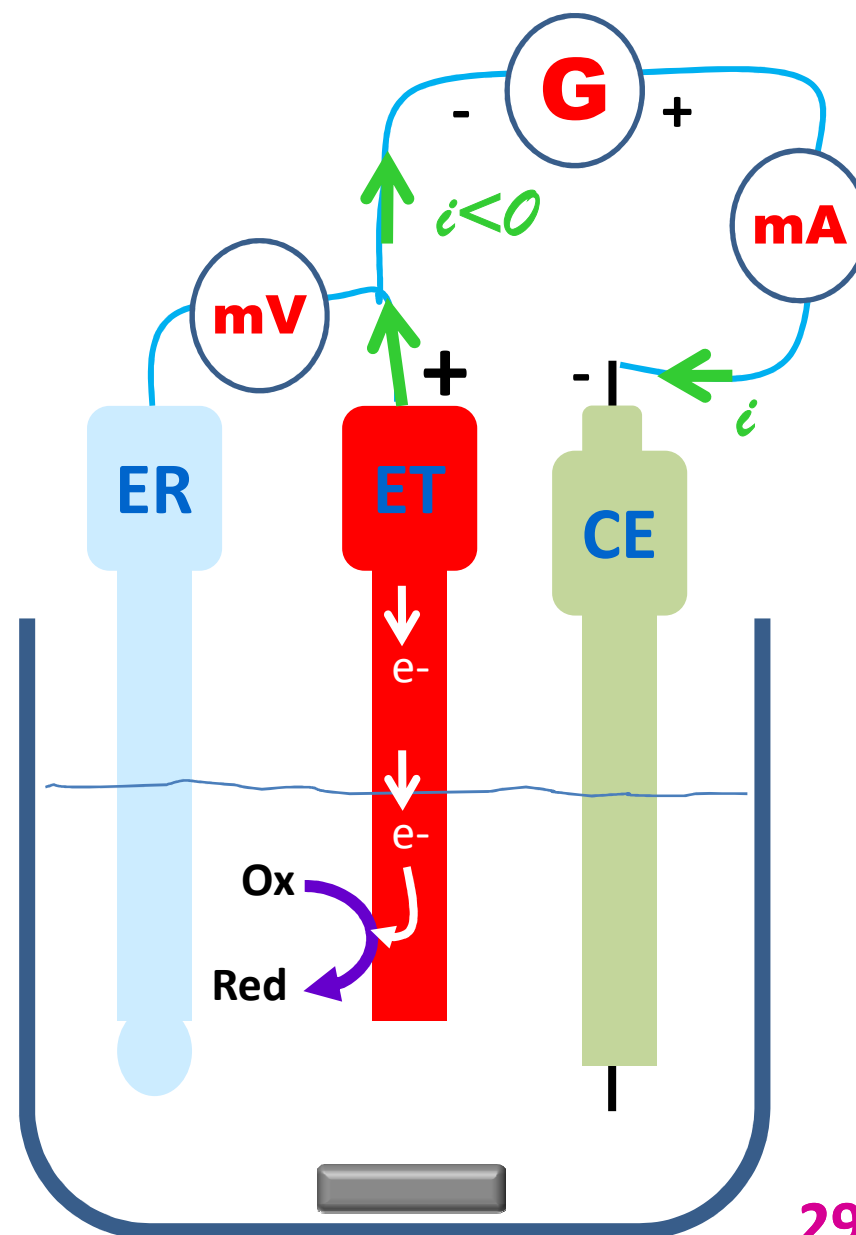
A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension appliquée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est négative, le courant entre dans la solution par CE et en sort par ET, il est donc **négatif** (voir convention) et **ET** joue le rôle du cathode siège d'une réduction (réaction prépondérante):

$$a \text{ Ox} + n e^- \rightarrow b \text{ Red}$$

CE joue donc le rôle d'anode.

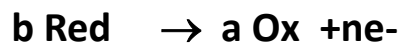
Rappel : Par convention, le courant est toujours compté positivement dans le sens : ELECTRODE $\rightarrow$ SOLUTION



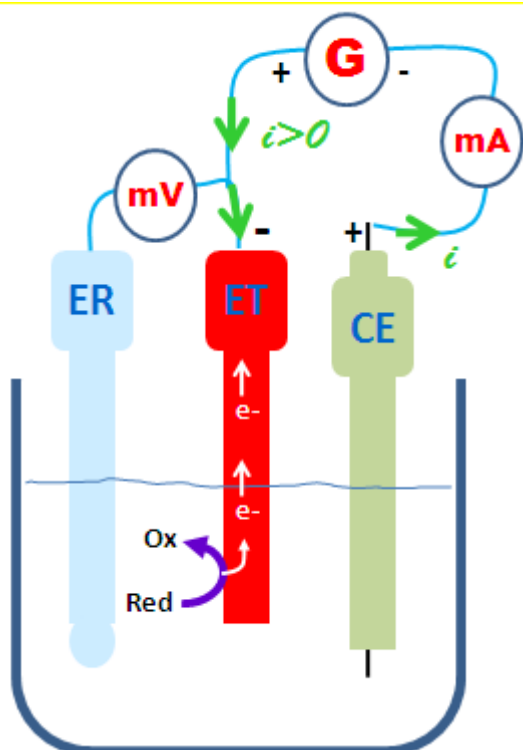
A. Relevé expérimental des courbes i-E

Comportement anodique et cathodique de l'électrode de travail et la contre électrode...

Si la tension appliquée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est **positive**, le courant entre dans la solution par ET et en sort par CE, il est donc positif et ET joue le rôle d'**anode** siège d'une oxydation (réaction prépondérante):



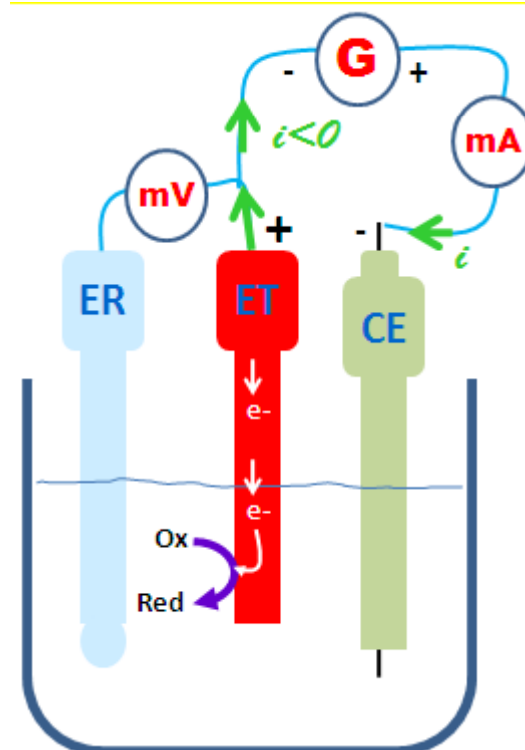
CE joue donc le rôle de cathode.



Si la tension appliquée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est **négative**, le courant entre dans la solution par CE et en sort par ET, il est donc négatif (voir convention) et ET joue le rôle de cathode siège d'une réduction (réaction prépondérante):



CE joue donc le rôle d'anode.



Par convention : Le courant est toujours compté positivement dans le sens: ELECTRODE DE TRAVAIL (ET) → SOLUTION

B. Allure et interprétation des courbes i-E

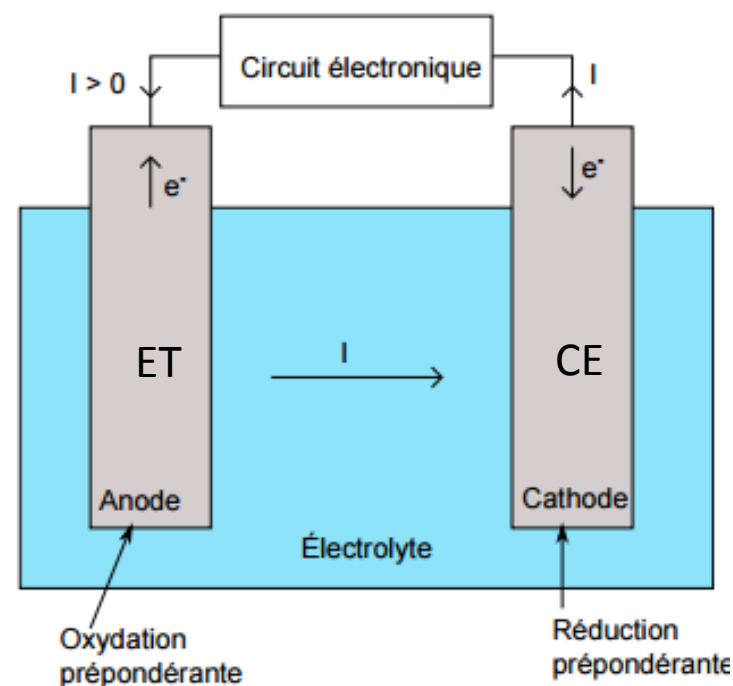
Lorsque la réaction globale se déroulant sur une électrode est une oxydation, l'électrode est appelée anode.

Lorsque la réaction globale est une réduction, on parle de cathode.

Sur une anode, il se déroule en général des réactions d'oxydation et de réduction, mais le bilan de ces réactions conduit en moyenne à un transfert d'électrons de la surface de l'électrode vers l'intérieur et vers le circuit électronique externe.

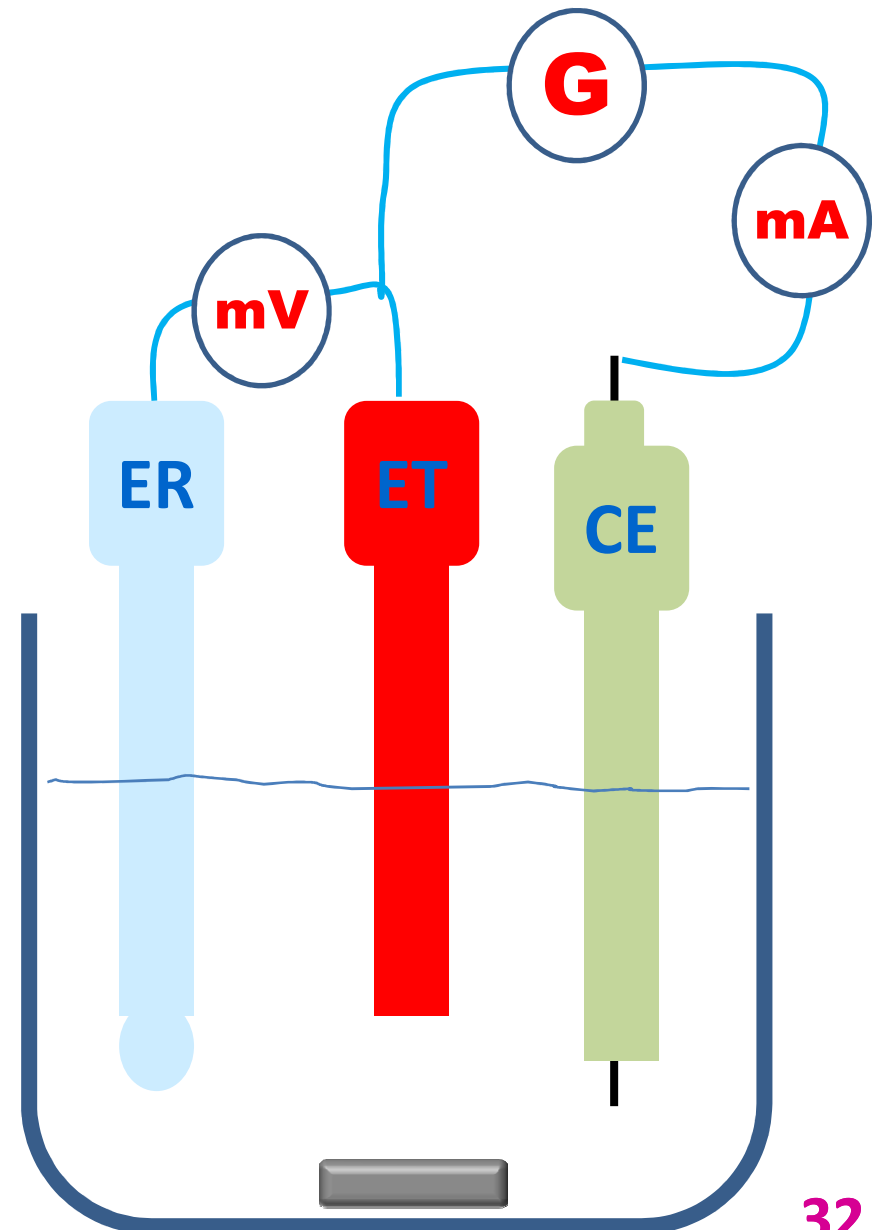
Autrement dit, le courant allant du circuit électronique vers l'anode est positif.

Il y a donc un courant ionique positif de l'anode vers la cathode. Les cations se dirigent vers la cathode.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

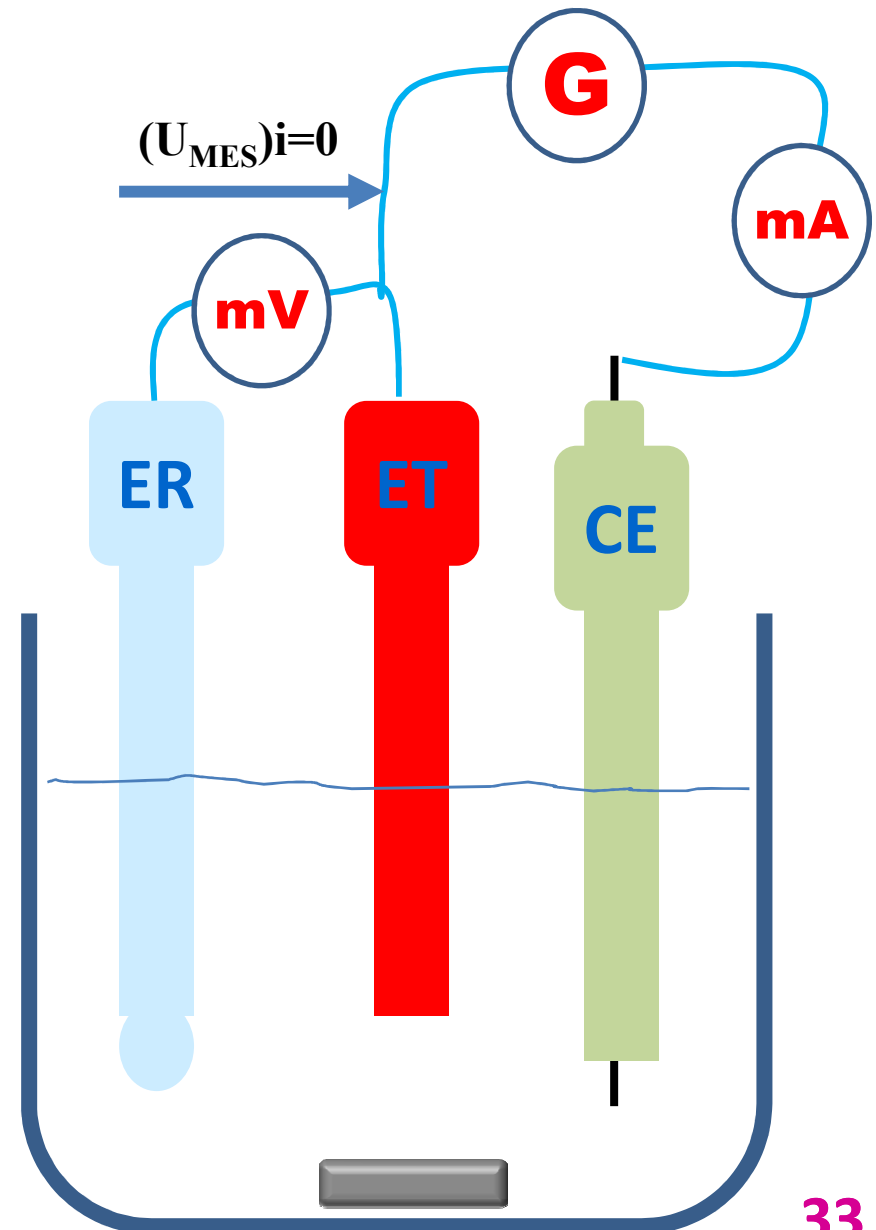
Quelle est la valeur de l'intensité du courant qui traverse ET si la tension imposée par le générateur ($E_{ET} - E_{CE}$) est NULLE?



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension imposée par le générateur ($E_{ET}-E_{CE}$) est NULLE, l'intensité du courant qui traverse ET est nulle.

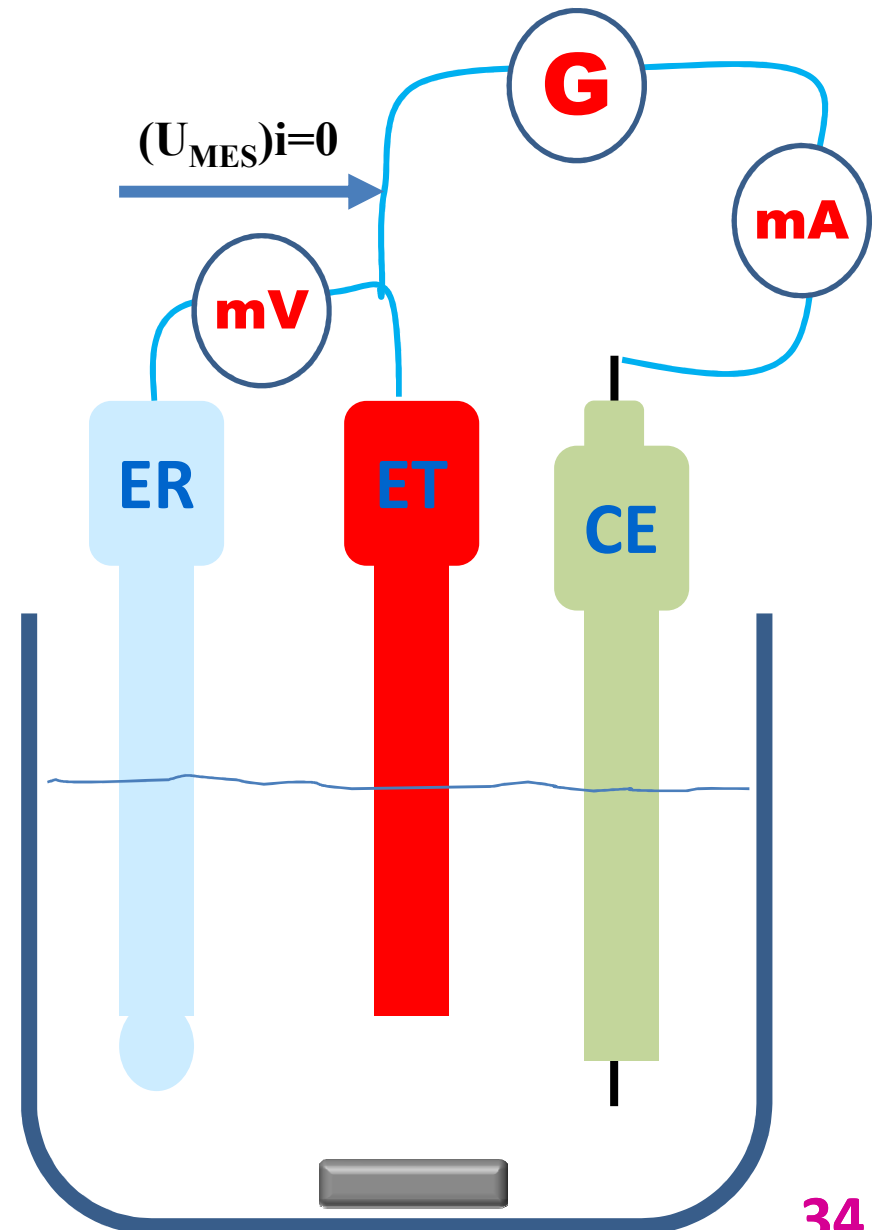
Quel est dans ce cas le potentiel que prend l'électrode ET?



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension imposée par le générateur ($E_{ET} - E_{CE}$) est NULLE, l'intensité du courant qui traverse ET est nulle. Le potentiel que prend ET est alors caractéristique de son état d'équilibre thermodynamique et on peut dire qu'il est égal au potentiel rédox du couple Ox/Red mis en jeu dans l'électrode, soit $E_{Ox/Red}$ (noté parfois E_{thermo} ou E_{eq}).

Comment peut-on calculer théoriquement ce potentiel?



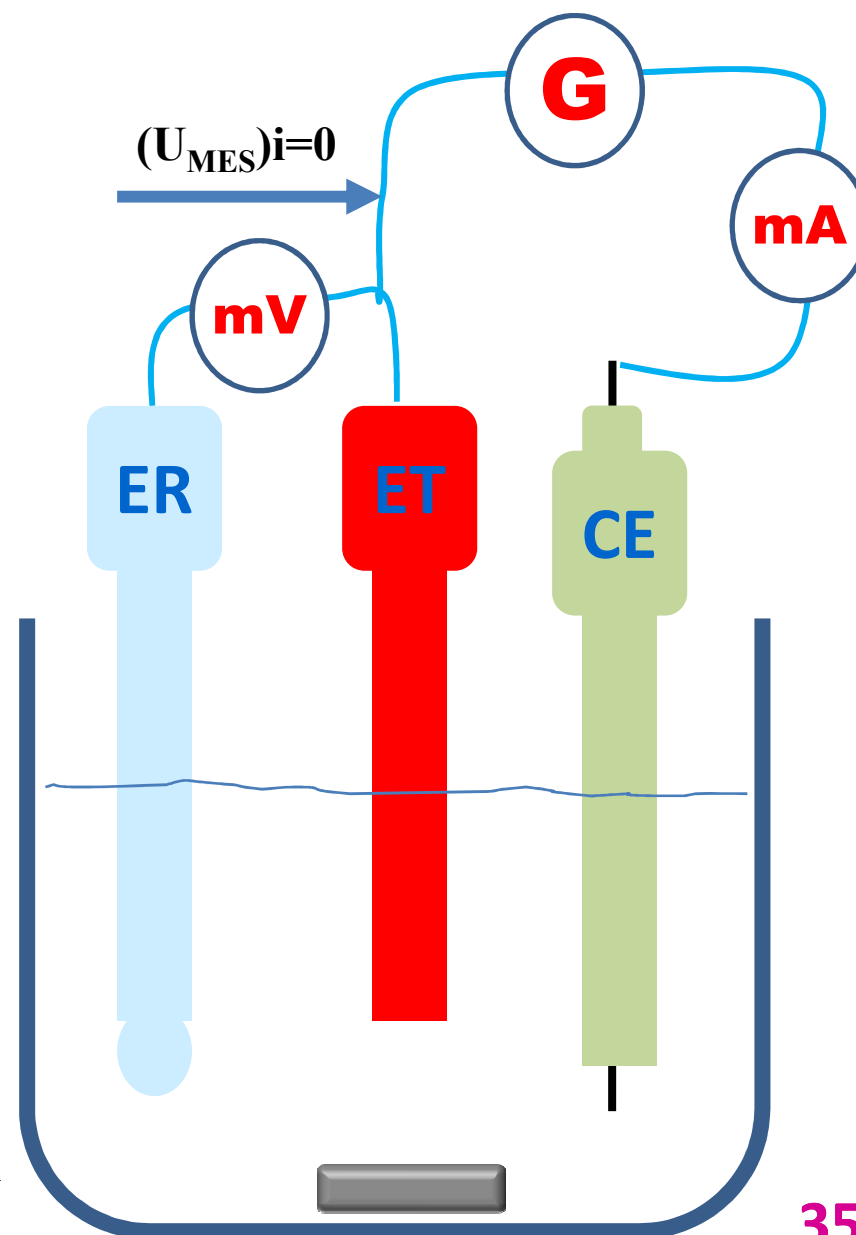
A. Relevé expérimental des courbes i-E

Si la tension imposée par le générateur ($E_{ET} - E_{CE}$) est NULLE, l'intensité du courant qui traverse ET est nulle. Le potentiel que prend ET est alors caractéristique de son état d'équilibre thermodynamique et on peut dire qu'il est égal au potentiel rédox du couple mis en jeu dans l'électrode, soit $E_{Ox/Red}$ (noté parfois E_{thermo} ou E_{eq}). Il est calculable à partir de la formule de Nernst, connaissant les concentrations des espèces.

On a dans ce cas:

$$E_{Ox/Red} = (U_{MES})_{i=0} + E_{ER}$$

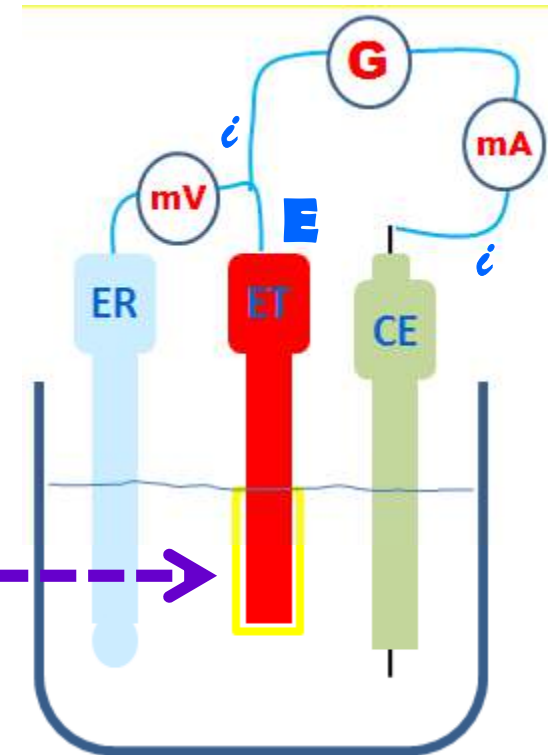
$E_{Ox/Red}$ est appelé potentiel d'équilibre ou potentiel thermodynamique



A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

Quels sont les facteurs dont dépend l'intensité du courant i qui circule dans l'électrode ET ?

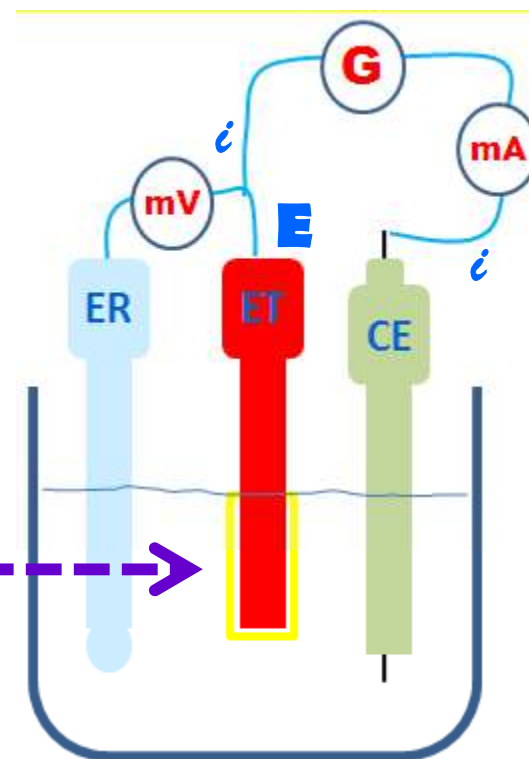


A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

L'intensité du courant i qui circule dans l'électrode ET dépend de:

- * la concentration (ou molarité) des espèces dissoutes c_i ,
- * la température T du milieu,
- * la surface S de l'interface électrode-solution,
- * l'état de l'interface,
- * la nature du matériau conducteur de l'électrode,
- * et du potentiel E imposée à l'électrode ET par le générateur.



Les courbes représentant les variations de i en fonction de E , en maintenant T , S et c_i aux mêmes valeurs, sont appelées courbes intensité-potential du couple Ox /Red de l'électrode considérée.

A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

L'intensité du courant i qui circule dans l'électrode ET est:

$$i(t) = -n F S v(t) = n F S (v_{\text{ox}} - v_{\text{red}}) = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}}$$

* $F = N_A e$: la constante de Faraday

• n : le nombre de moles d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique

* i_{ox} : intensité du courant résultant de l'oxydation ($i_{\text{ox}} > 0$)

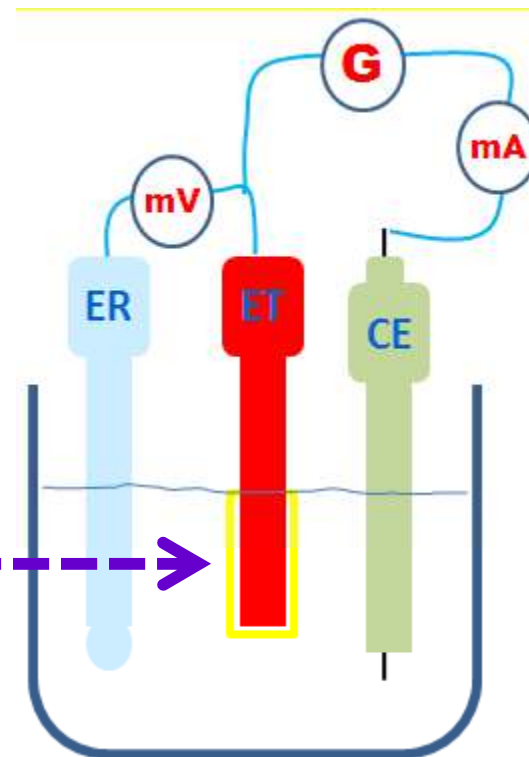
* i_{red} : intensité du courant résultant de la réduction ($i_{\text{red}} < 0$)

* S : la surface du conducteur métallique (ET) au contact de l'électrolyte

* $v(t)$: la vitesse globale de la réaction électrochimique. Elle s'écrit sous la forme:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{S dt} = v_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}}$$

où $d\xi(t)$ est l'avancement élémentaire de la réaction



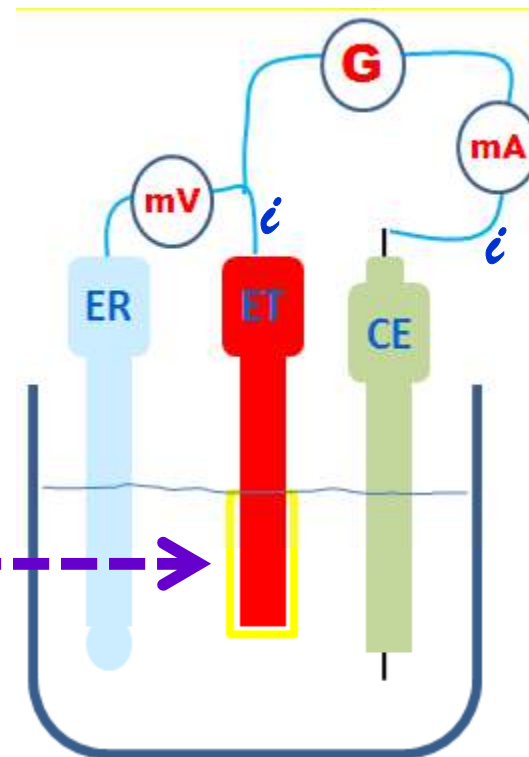
A. Relevé expérimental des courbes i-E

La réaction électrochimique du couple Ox/Red étudié: $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ se déroule à l'interface ET-solution électrolytique.

Conclusion:

L'intensité du courant électrique i qui traverse l'interface conducteur-solution de l'électrode (ET) est proportionnelle à la vitesse globale v du processus électrochimique qui s'y déroule.

- si i est **positive** ($i_{\text{ox}} > -i_{\text{red}}$), l'électrode ET est globalement le siège d'une **oxydation** et joue le rôle d'**anode**.
- si i est **négative** ($i_{\text{ox}} < -i_{\text{red}}$), l'électrode ET est globalement le siège d'une **réduction** et joue le rôle de **cathode**.



A. Relevé expérimental des courbes i-E

Tracé expérimental des courbes intensité-potentiel

1- A l'aide du générateur on fait varier la ddp ($E_{ET} - E_{CE}$) entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE)

2- On mesure chaque fois:

* l'intensité du courant i parcourant l'électrode ET (à l'aide du milliampèremètre)

* et la tension entre (ET) et (ER):

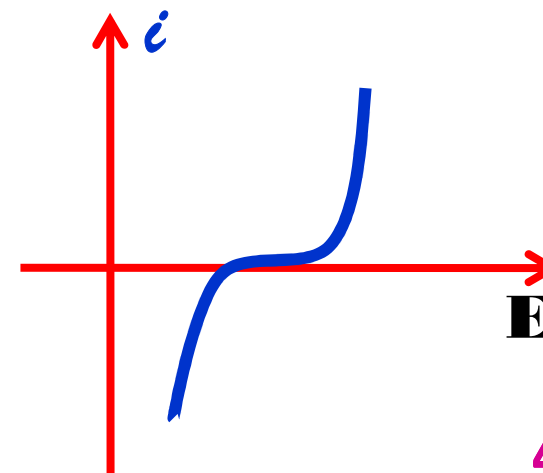
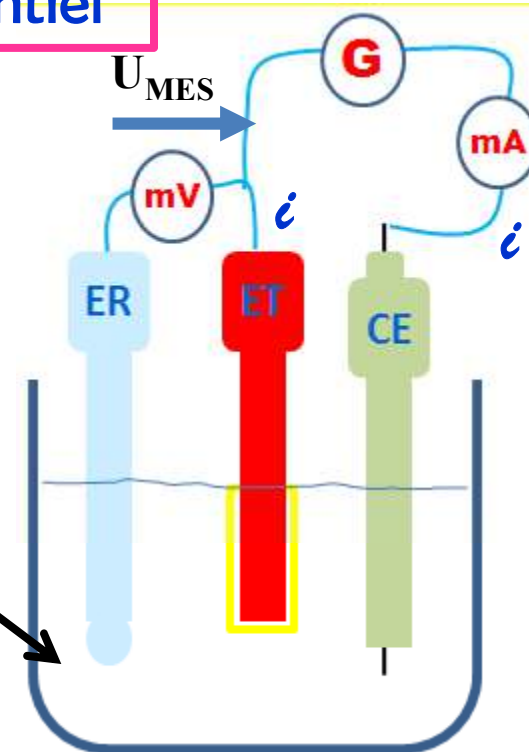
$U_{MES} = E_{ET} - E_{ER}$ (à l'aide du millivoltmètre)

le potentiel de l'électrode (ET) est alors:

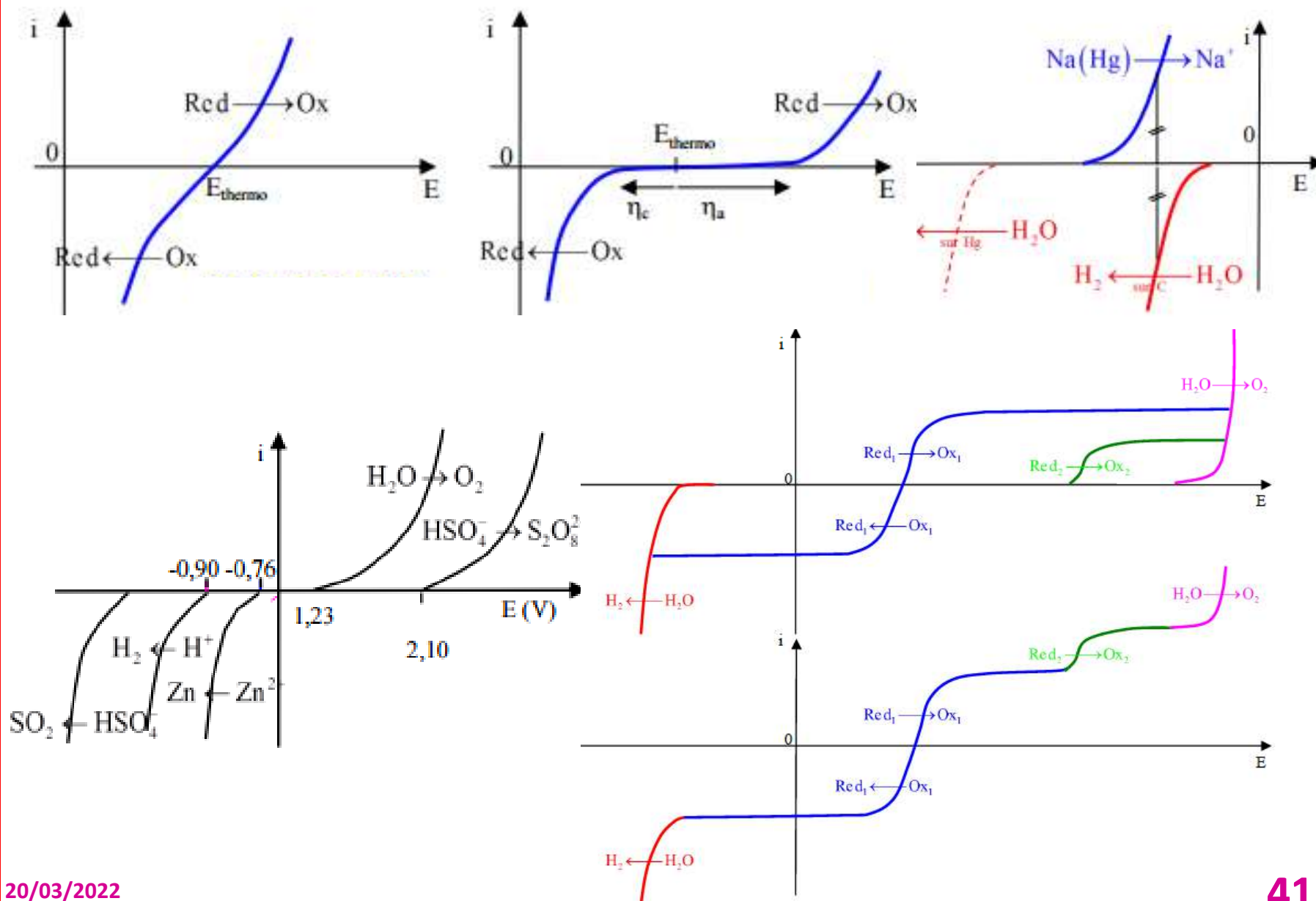
$$E = E_{ET} = U_{MES} + E_{ER}$$

i								
U_{MES}								
E								

3- On trace la courbe i -E

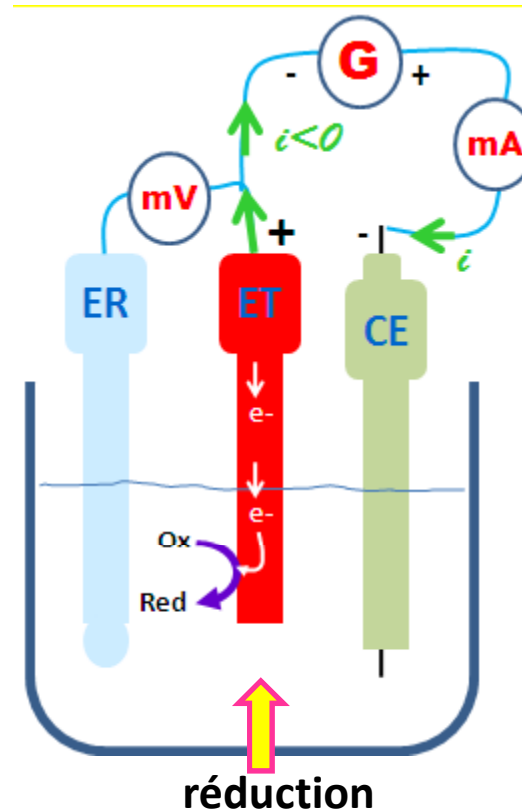
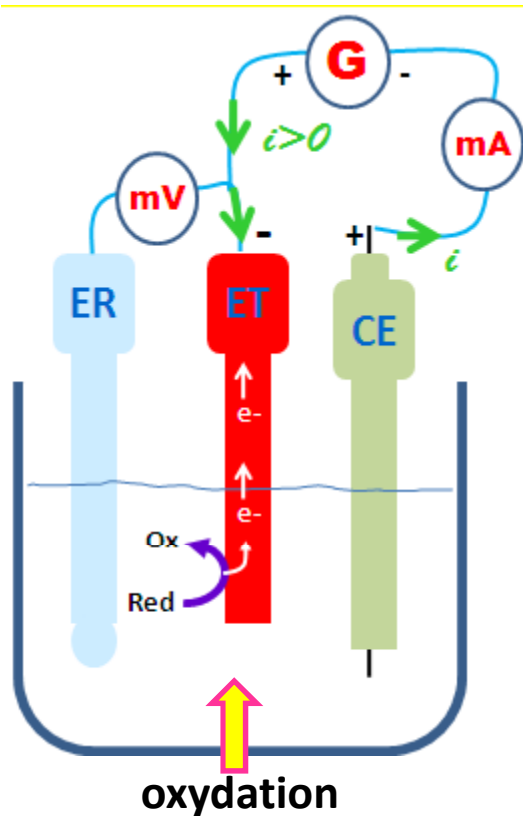


B. Allure et interprétation des courbes i-E



1. Cas où le transfert de charges (électrons) est l'étape cinétiquement limitante

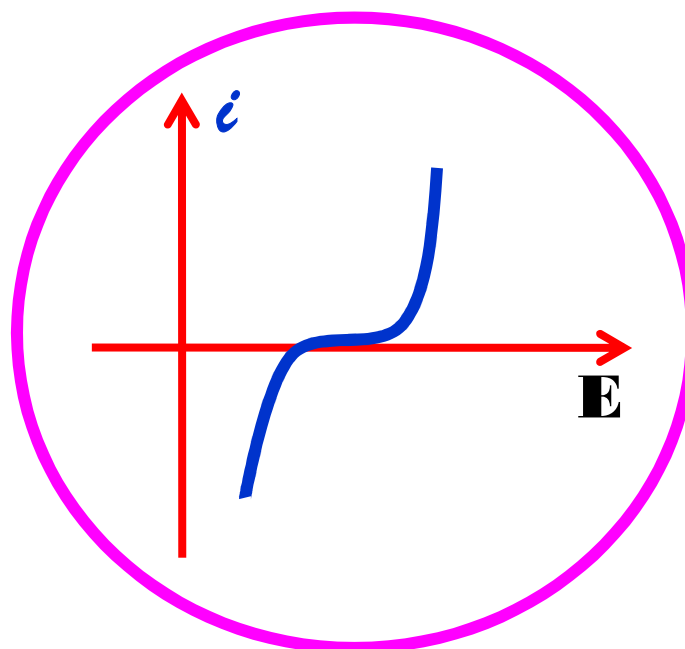
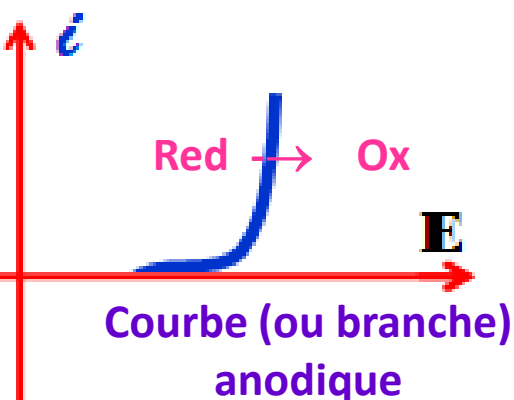
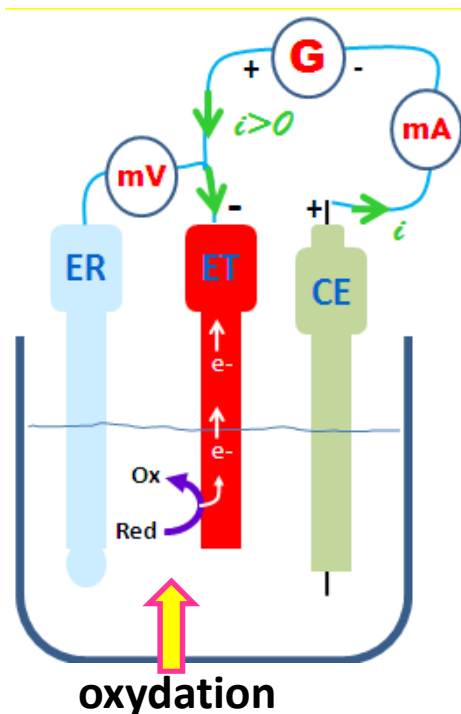
B. Allure et interprétation des courbes i-E



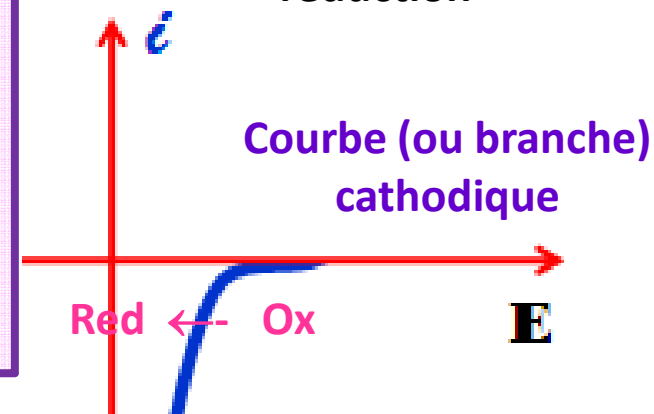
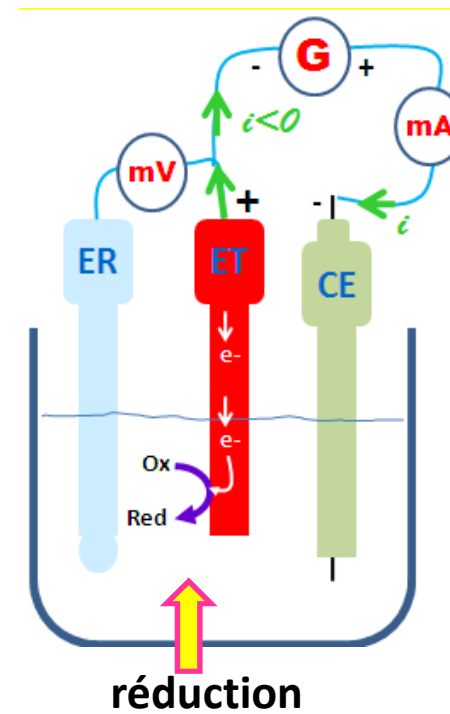
Représenter sur deux figures séparées l'allure de la branche i-E du couple Ox/Red dans chaque cas?

Ecrire sur chaque branche la réaction électrochimique mise en jeu.

B. Allure et interprétation des courbes i-E



Remarque 1 : par la suite, sauf indication contraire, E (potentiel pris par l'électrode) se réfère à l'électrode standard à hydrogène. Il faudra être vigilant si, dans un exercice, E est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)



Remarque 2: en notant la transformation Red $\rightarrow$ Ox (au lieu Ox $\rightarrow$ Red) sur la portion de courbe correspondant à la réduction on conserve l'idée de domaine de l'oxydant à un potentiel plus élevé que celui du réducteur par rapport à la frontière.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

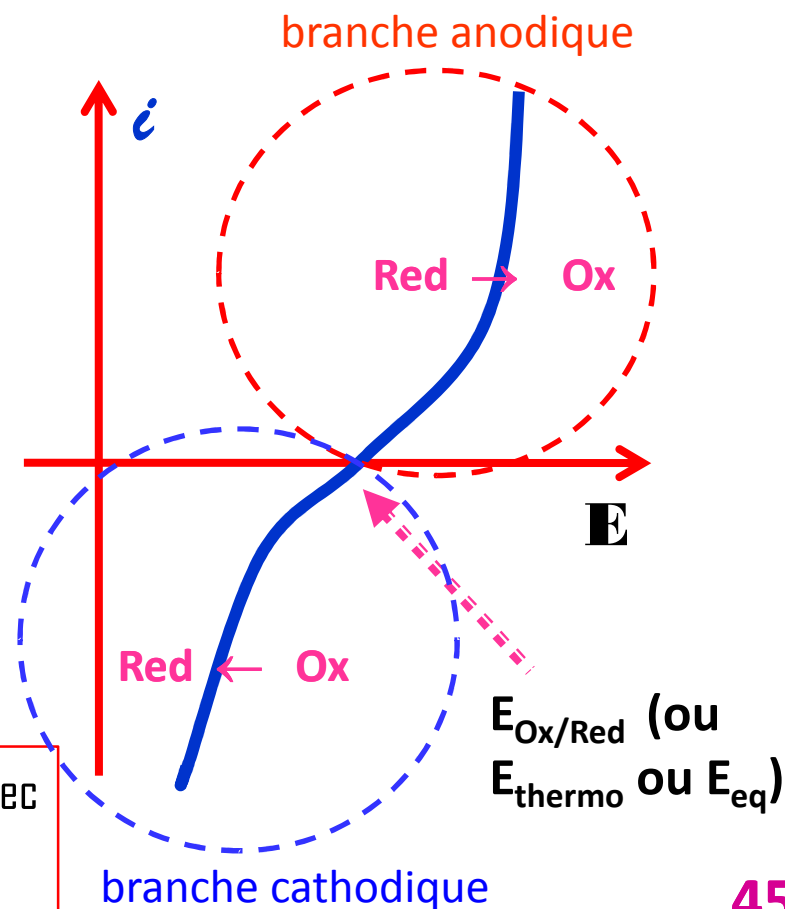
On appellera dorénavant système électrochimique l'ensemble d'un couple rédox et de l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique correspondante.

Système électrochimique rapide

Un système électrochimique rapide est un système pour lequel les échanges électroniques à l'électrode sont rapides. Dès l'application d'un potentiel E à l'électrode, même proche du **potentiel d'équilibre** $E_{\text{Ox/Red}}$ du couple considéré, celle-ci est parcourue par un courant important.

Si $E > E_{\text{Ox/Red}}$, l'intensité est positive ($i > 0$) et il se produit une oxydation; c'est une réduction dans le cas contraire.

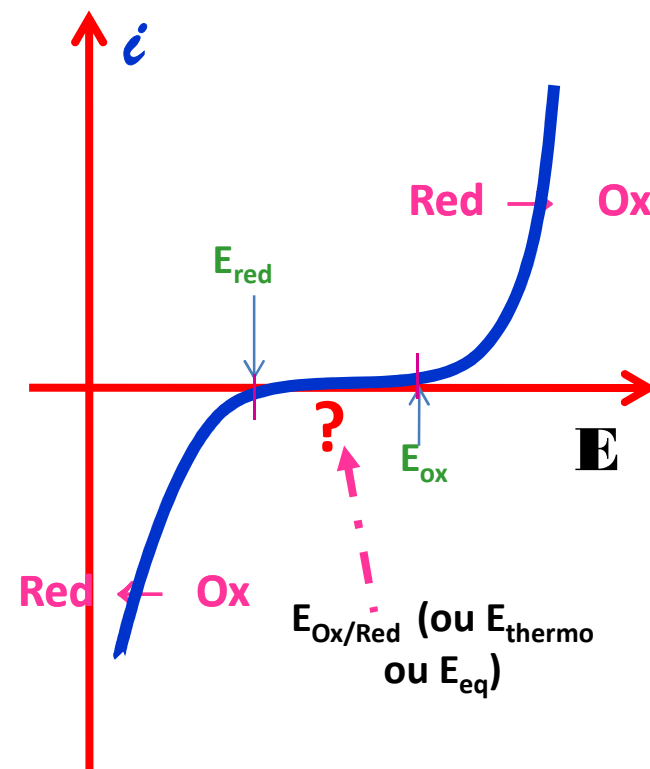
Remarque: L'intersection de la courbe expérimentale avec l'axe $i = 0$ permet de déterminer $E_{\text{Ox/Red}}$.



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Système électrochimique lent

Un système électrochimique lent est un système pour lequel les échanges électroniques sur l'électrode sont lents. En effet, jusqu'à l'application d'un potentiel seuil (E_{ox} ou E_{red}), les courants traversant l'électrode sont extrêmement petits. Au-delà de cet écart ($E_{ox} - E_{Ox/Red}$ et $E_{red} - E_{Ox/Red}$), que l'on appelle **surtension électrochimique à vide**, le courant prend des valeurs mesurables. Un système lent est donc caractérisé par un courant nul sur une certaine plage de potentiel autour du potentiel d'équilibre $E_{Ox/Red}$.



NB: * E_{ox} est le potentiel imposé par le générateur pour lequel l'oxydation à lieu (graphiquement c'est le potentiel à partir duquel la branche anodique décolle de l'horizontale)

* E_{red} est le potentiel imposé par le générateur pour lequel la réduction à lieu (graphiquement c'est le potentiel à partir duquel la branche cathodique décolle de l'horizontale)

Remarque: On ne peut pas déterminer la valeur du potentiel d'équilibre $E_{Ox/Red}$ d'un système électrochimique lent à partir de sa courbe i-E.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

★ Un même couple Ox/Red peut être rapide avec un métal et lent avec un autre. Par exemple, les échanges électroniques pour le couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

★ Parfois pour le même couple Ox/Red, la réduction peut être rapide et l'oxydation lente ou inversement (voir l'application n° 1 du cours)

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Lorsque la réaction électrochimique entraîne une importante modification de la structure des espèces, le couple rédox sera lent quel que soit le métal utilisé. Par exemple, le couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(lq)}$ est lent quelle que soit l'électrode.

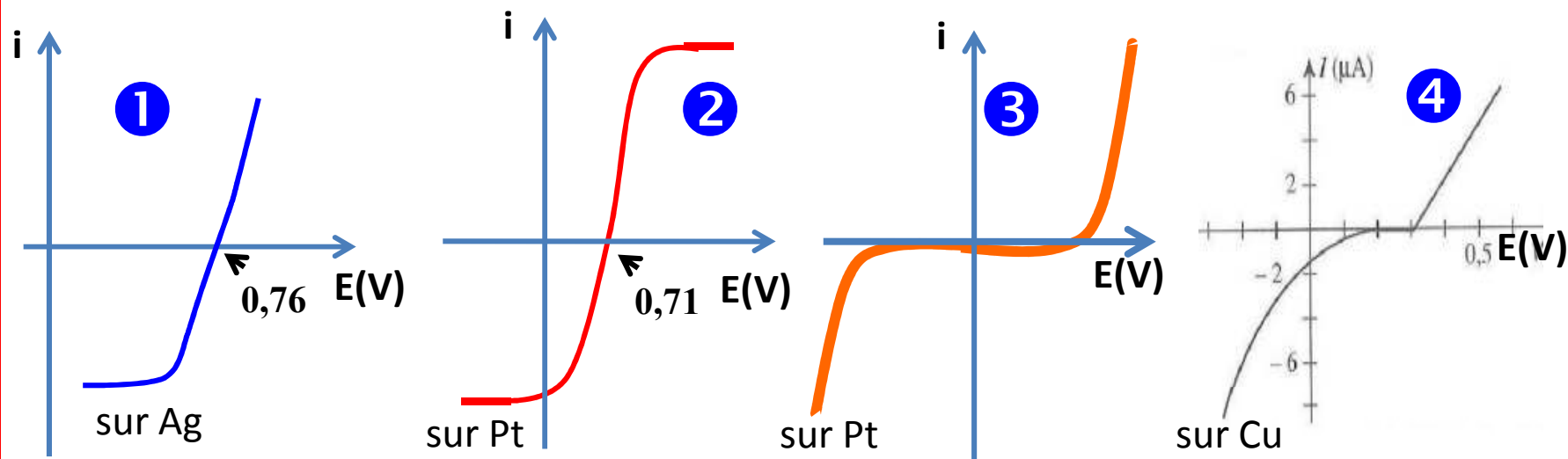
Attention !

Un couple Ox/Red n'est jamais rapide ou lent en lui-même : on parle de système redox (ou système électrochimique) rapide ou lent, et cela prend également en compte la nature et l'état de l'électrode, et les conditions de manipulation de façon plus générale.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°1

On donne les courbes i-E suivantes:



1. Complétez le tableau suivant:

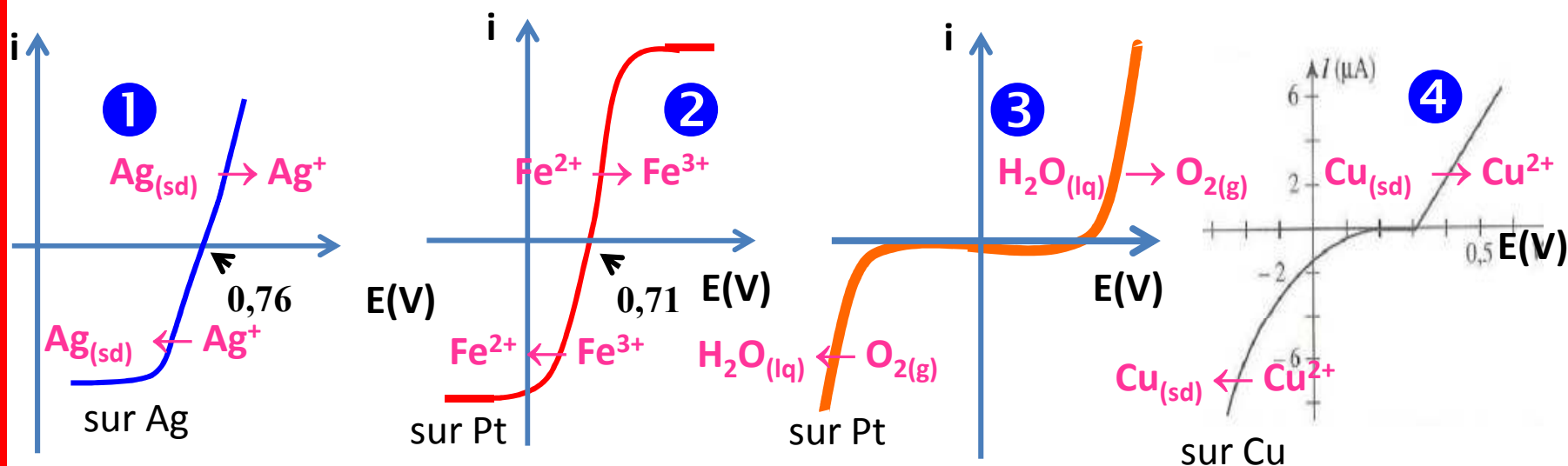
Système électrochimique	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{sd})}$ sur Cu	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt	$\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ sur Ag	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}$ sur Pt
Courbe I-E				3
Nature du système		Rapide		
$E_{\text{ox/Red}}$ en volt				

2. Ecrire sur chaque branche de chaque courbe i-E la réaction électrochimique mise en jeu.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°1 (Corrigé)

On donne les courbes i-E suivantes:



1. Complétez le tableau suivant:

Système électrochimique	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{sd})}$ sur Cu	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt	$\text{Ag}^{+}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ sur Ag	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_{2}\text{O}_{(\text{liq})}$ sur Pt
Courbe I-E	4	2	1	3
Nature du système	Oxydation rapide réduction lente	Rapide	Rapide	Lent
$E_{\text{ox/Red}}$ en volt	$\sim 0,3$	0,71	0,76	*

* On ne peut pas déterminer la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{ox/Red}}$ d'un système électrochimique lent à partir de sa courbe i-E.

2. Ecrire sur chaque branche de chaque courbe i-E la réaction électrochimique mise en jeu (voir courbes).

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Surtension électrochimique

Par définition, la surtension électrochimique, notée η (se lit « êta ») à intensité donnée, est la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité (donc une réaction électrochimique) mesurable et celle du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel donné par la relation de Nernst).

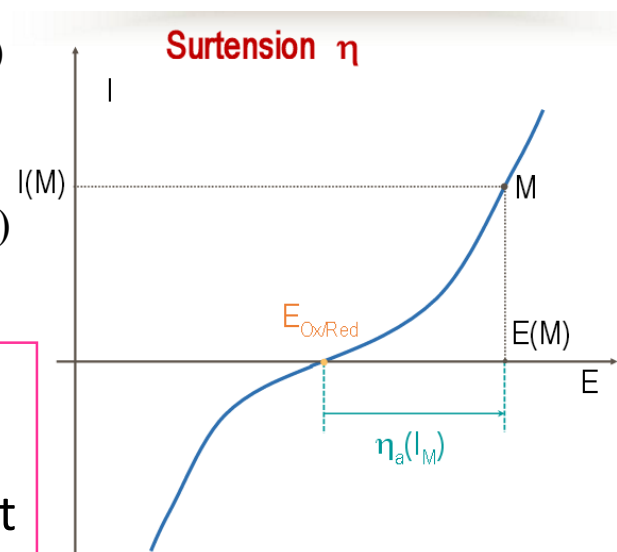
$$\eta(I_M) = E(M) - E_{\text{Ox/Red}}$$

★ Si l'électrode joue le rôle d'anode, alors $(E(M) - E_{\text{Ox/Red}})$ est positive et s'appelle **surtension anodique** η_a .

★ Si l'électrode joue le rôle de cathode, alors $(E(M) - E_{\text{Ox/Red}})$ est négative et s'appelle **surtension cathodique** η_c .

La surtension électrochimique dépend de:

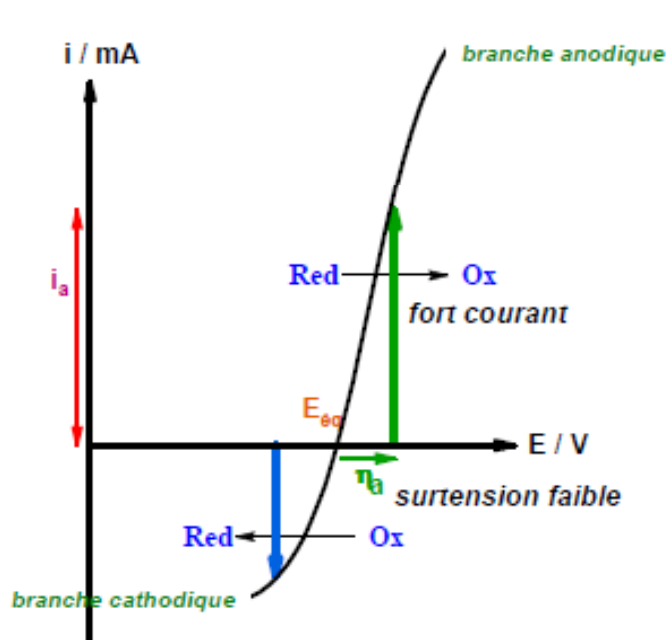
- * la nature du couple redox
- * l'appareil de mesure choisi pour détecter le courant
- * l'intensité qui traverse l'électrode
- * la nature du matériau conducteur de l'électrode



B. Allure et interprétation des courbes i-E

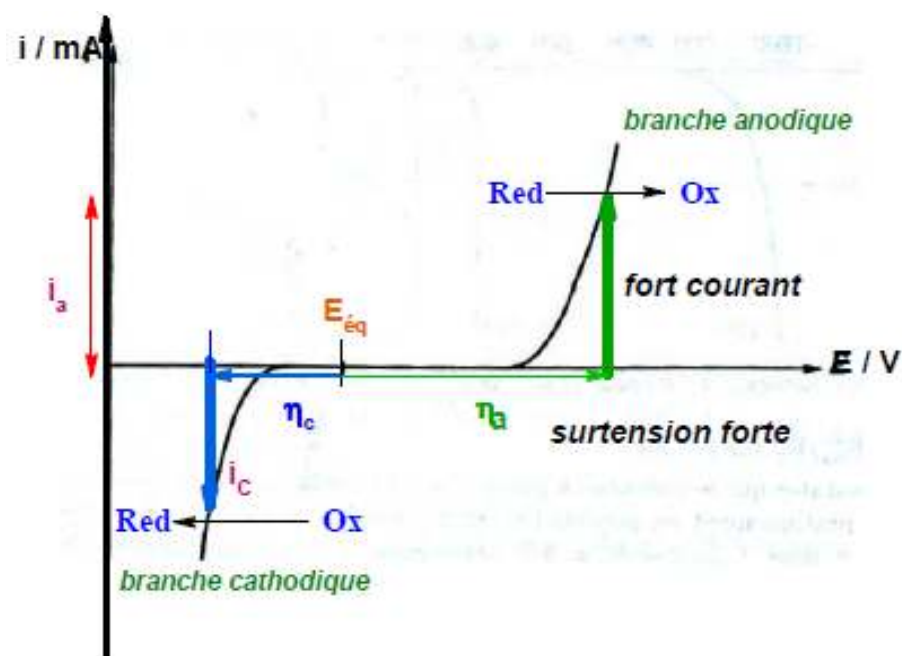
Surtension électrochimique : système rapide – système lent

Pour un système rapide, la surtension est très faible. En revanche pour un système lent, elle possède souvent une valeur notable (il faut s'éloigner de E_{eq} pour observer un courant d'oxydation ou de réduction)



Système rapide

En appliquant une petite surtension, le courant est déjà très fort.



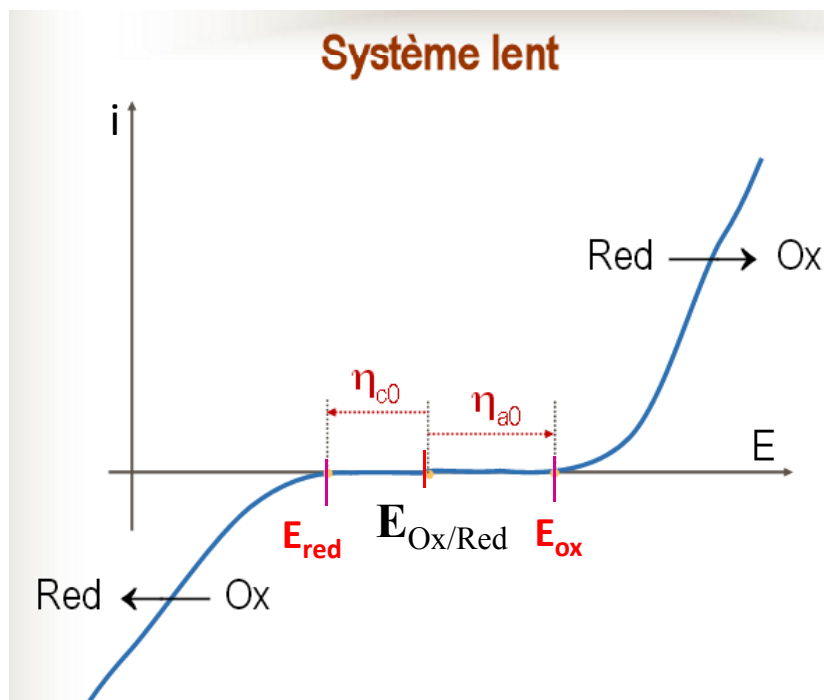
Système lent

Il faut appliquer une grande surtension pour avoir un courant non nul.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Surtensions électrochimiques à vide

On appelle **surtensions à vide** (η_{a0} et η_{c0}) les valeurs minimales de $|E - E_{\text{Ox/Red}}|$ permettant de détecter un courant d'intensité mesurable.



Surtension anodique à vide:

$$\eta_{a0} = E_{\text{ox}} - E_{\text{Ox/Red}}$$

Surtension cathodique à vide:

$$\eta_{c0} = E_{\text{red}} - E_{\text{Ox/Red}}$$

NB:

* E_{ox} est le potentiel pour lequel l'oxydation à lieu (graphiquement c'est le potentiel à partir duquel la branche anodique décolle de l'horizontale).

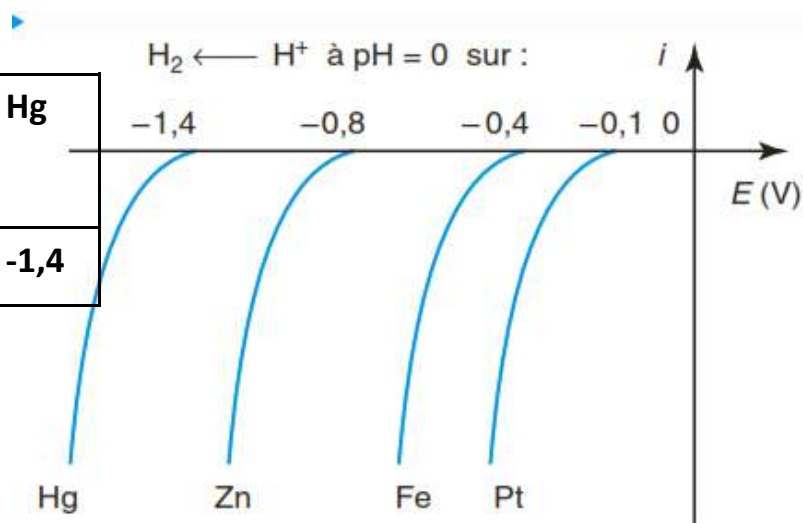
* E_{red} est le potentiel pour lequel la réduction à lieu (graphiquement c'est le potentiel à partir duquel la branche cathodique décolle de l'horizontale).

B. Allure et interprétation des courbes i-E

► surtension cathodique à vide du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ (on le note encore $\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ ou $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$) à $\text{pH}=0$

Il s'agit du processus rédox suivant : $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ $E(\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0\text{V}$ à $\text{pH}=0$

Matériau conducteur de l'électrode	Pt platiné*	Pt poli	Fe	C-graphite	Zn	Hg
$\eta_{\text{co}}(\text{V})$	-0,01	-0,1	-0,4	-0,5	-0,8	-1,4



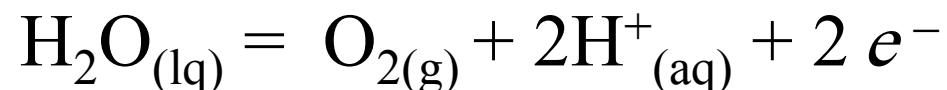
On constate que $\eta_{\text{co}}(\text{H}_2)$ prend des valeurs très différentes suivant le conducteur électronique de l'électrode utilisée.

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

B. Allure et interprétation des courbes i-E

► surtension anodique à vide du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}$:

Il s'agit du processus suivant:



La surtension varie beaucoup moins que dans le cas du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$. On peut considérer une **valeur moyenne $\eta_{a0} = 0,6 \text{ V}$ pour l'ensemble des métaux**

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°2

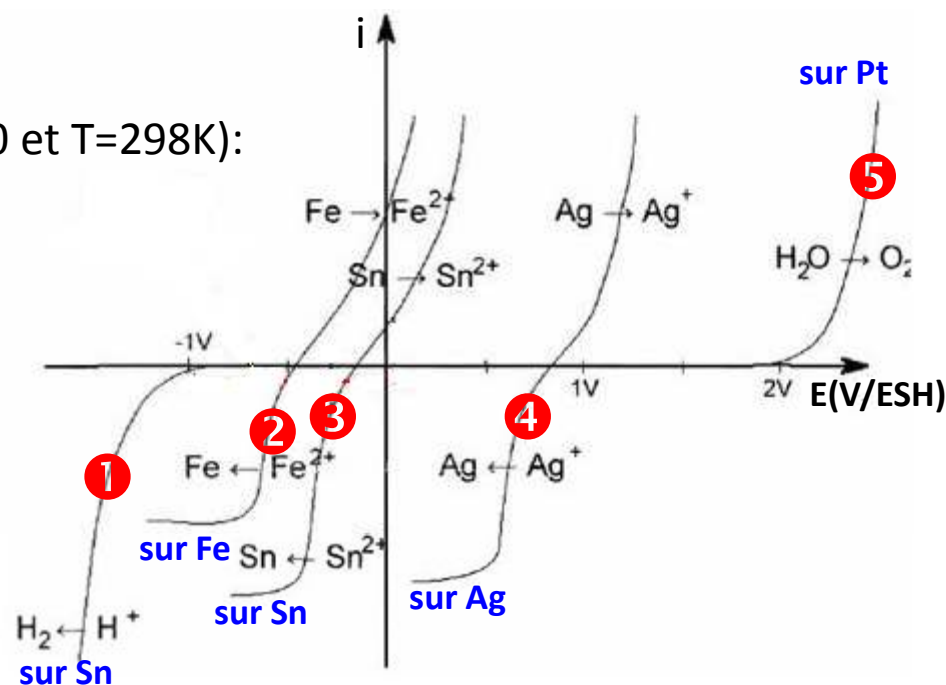
On donne les courbes i-E suivantes (à pH=0 et T=298K):

$$E^0(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V/ESH}$$

$$E^0(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V/ESH}$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

Complétez le tableau suivant:



Système électrochimique					
Courbe i-E	1	2	3	4	5
Nature du système					
$E_{\text{ox/Red}}$ en volt					
η_{a0} en volt					
η_{c0} en volt					

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°2 (Corrigé)

On donne les courbes i-E suivantes (à pH=0 et T=298K):

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V/ESH}$$

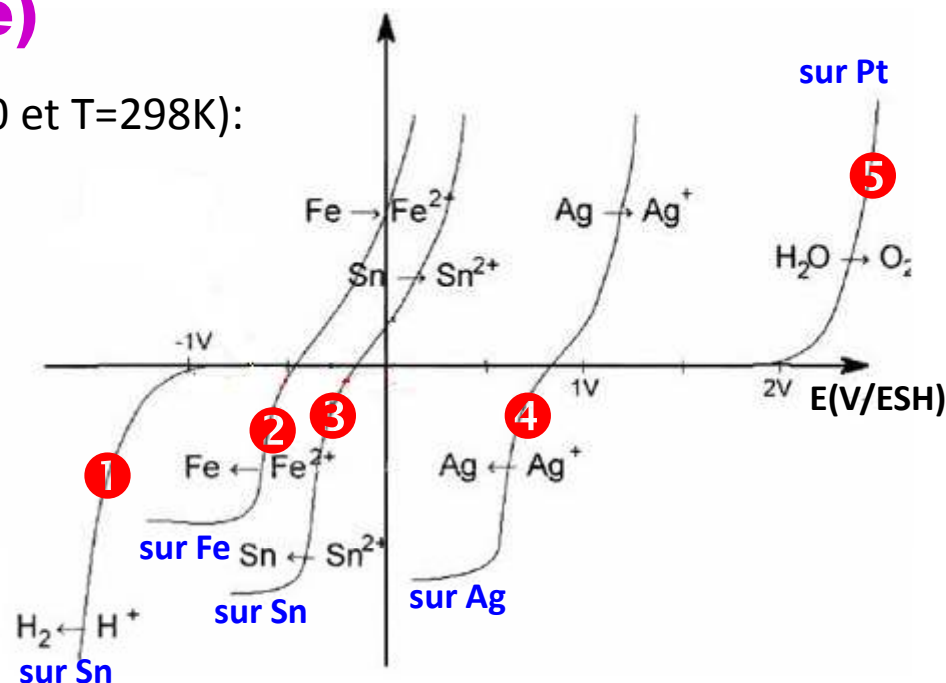
$$E^{\circ}(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}) = 1,23 \text{ V/ESH}$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow E(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V/ESH}$$

$$E(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}) = 1,23 \text{ V/ESH}$$

Complétez le tableau suivant:



Système électrochimique	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ sur Sn	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{sd})}$ sur Fe	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{sd})}$ sur Sn	$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ sur Ag	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{lq})}$ sur Pt
Courbe I-E	1	2	3	4	5
Nature du système	Réduction lente	Rapide	Rapide	Rapide	Oxydation lente
$E_{\text{ox/Red}}$ en volt	0	$\cong -0,5$	$\cong -0,2$	$\cong 0,8$	1,23
η_{a0} en volt		0	0	0	0,77
η_{c0} en volt	-1	0	0	0	

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3

Un montage à trois électrodes permet le relevé de courbes intensité-potentiel de système électrochimique.

1. Représenter un schéma annoté du montage classique à trois électrodes permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.
2. Dans quel endroit se déroule la réaction électrochimique du couple redox étudié?
3. Qu'appelle-t-on système électrochimique?
4. Qu'appelle-t-on système électrochimique lent?
5. Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide?
6. Représenter l'allure des courbes intensité-potentiel dans chaque cas. Indiquer clairement l'équation de la réaction se produisant à l'électrode pour chaque branche de courbes.
7. Peut-on déterminer la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{ox/Red}}$ d'un système lent à partir de sa courbe i-E.
8. Peut-on déterminer la valeur du potentiel d'équilibre $E_{\text{ox/Red}}$ d'un système rapide à partir de sa courbe i-E?
9. Donner l'expression de l'intensité du courant i qui circule dans l'électrode de travail en fonction de la vitesse de la réaction, en précisant la signification de chaque terme.

10. Quelles sont les étapes cinétiquement limitantes d'une réaction électrochimique?

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3 (Corrigé)

1.

1	Millivoltmètre
2	Générateur de tension continue variable
3	Milliampermètre
4	Electrode de reference (ER)
5	Electrode de travail (ET)
6	Contre électrode (CE)

Solution électrolytique
« contenant les espèces
électroactives »

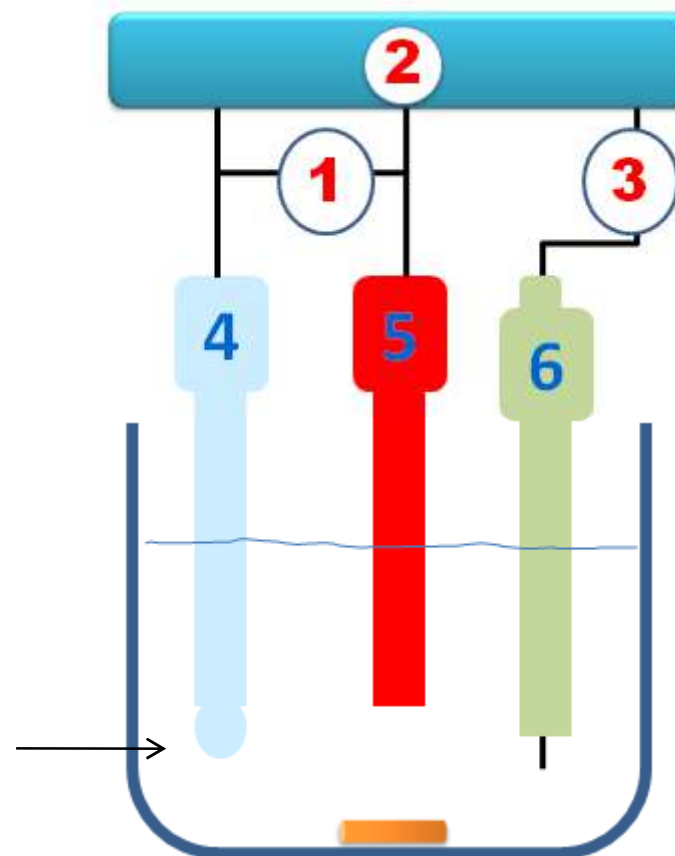


Schéma du montage classique à trois électrodes permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.

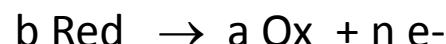
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3 (Corrigé-suite)

2. Une réaction électrochimique se déroule à l'interface électrode de travail (conducteur électronique) – solution électrolytique.

Ce qu'il faut savoir.....(Très important)

★ Une réaction électrochimique d'oxydation est une perte d'électron d'une espèce de l'électrolyte, de la forme :



Les électrons sont directement captés par l'électrode. Le réducteur doit donc entrer directement en contact avec l'électrode pour subir cette oxydation. Dans certains cas, l'espèce oxydée est le métal de l'électrode, ou un solide accroché à sa surface.

★ Une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron de la forme :



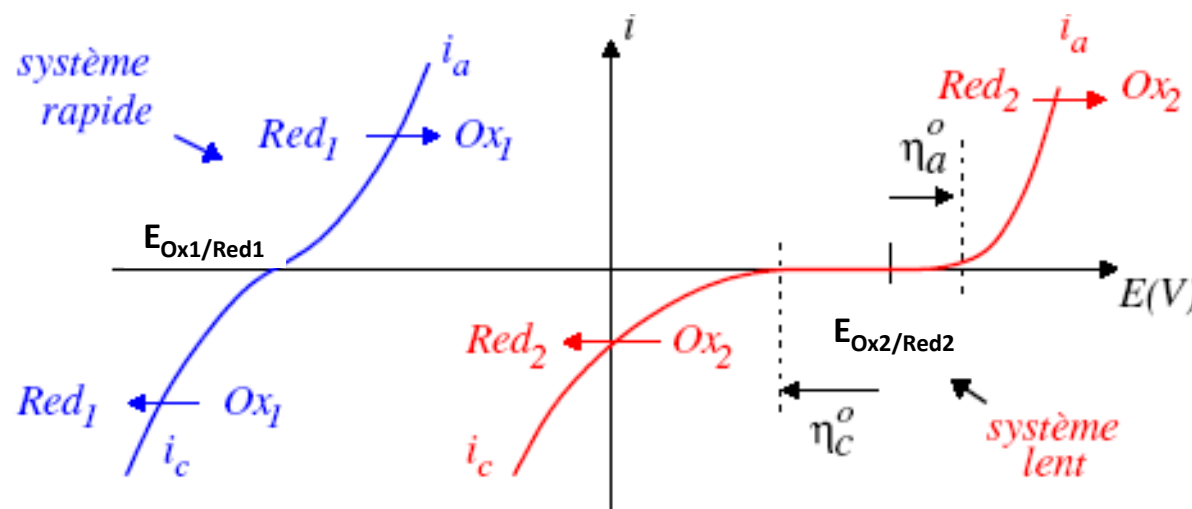
Les électrons sont prélevés directement à la surface de l'électrode.

Lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont directement échangés entre l'électrode et **l'espèce électroactive (celle qui contribue à la réaction électrochimique)**. Celle-ci doit donc se trouver en contact avec l'électrode car la solution ne peut transporter d'électrons isolés.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3 (Corrigé-suite)

3. On appelle système électrochimique l'ensemble du couple rédox étudié et de l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique correspondante.
4. Un système électrochimique rapide est un système pour lequel les échanges électroniques à l'électrode sont rapides. On observe un courant (anodique ou cathodique) dès que le potentiel est différent du potentiel d'équilibre $E_{\text{Ox/Red}}$.
5. Un système électrochimique lent est un système pour lequel les échanges électroniques sur l'électrode sont lents. Il est donc nécessaire d'imposer une surtension (anodique ou cathodique) par rapport au potentiel d'équilibre pour observer le passage d'un courant.
- 6.



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3 (Corrigé-suite)

7. Si le système est lent, la mesure du potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul (potentiel d'équilibre $E_{\text{ox/Red}}$) est imprécise puisque l'intensité est quasiment nulle sur tout un domaine de potentiel..

8. Si le système est rapide, le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst.

9. La réaction électrochimique qui se déroule à l'interface ET-solution électrolytique peut s'écrire sous la forme : $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de la quelle l'avancement de la réaction varie de $d\xi$ est $n d\xi$. Il lui correspond une charge algébrique:

$$dq = n d\xi N_A (-e) = -n F d\xi$$

Où $d\xi(t)$ est l'avancement élémentaire de la réaction

n est le nombre de moles d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique

F est la constante de Faraday: $F = N_A e$

L'intensité du courant $i(t)$ qui circule dans l'électrode ET est: $i(t) = \frac{dq}{dt} = -n F \frac{d\xi}{dt}$

Comme la vitesse globale de la réaction électrochimique $v(t)$ s'écrit sous la forme:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{S dt} = v_{\text{Red}} - v_{\text{Ox}} = v_{\text{cathode}} - v_{\text{anode}} \Rightarrow \frac{d\xi(t)}{dt} = S v(t) \quad \text{où } S \text{ est la surface du conducteur métallique (ET) au contact de l'électrolyte}$$

Il vient que $i(t) = -n F S v(t)$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°3 (Corrigé-suite)

Remarque:

Si on écrit l'équation de la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface ET-solution électrolytique sous la forme suivante :



L'intensité du courant i qui circule dans l'électrode ET est: $i(t) = -n F S v(t)$

avec:

- * $F = N_A e$: la constante de Faraday
- * n : le nombre de moles d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique
- * S : la surface du conducteur métallique (ET) au contact de l'électrolyte
- * $v(t)$: la vitesse globale de la réaction électrochimique . Elle s'écrit sous la forme:

$$v(t) = \frac{d\xi(t)}{S dt} = V_{\text{Ox}} - V_{\text{Red}} = V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}}$$

$d\xi(t)$ est l'avancement élémentaire de la réaction

10. Les étapes cinétiquement limitantes d'une réaction électrochimique sont souvent: l'approche des réactifs par diffusion et le transfert de charges (électrons) à la surface de l'électrode.

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

B. Allure et interprétation des courbes i-E

a. Cas d'un seul couple redox à l'électrode

Rappels

Transports de matière dans l'électrolyte - transfert des réactifs vers les électrodes:

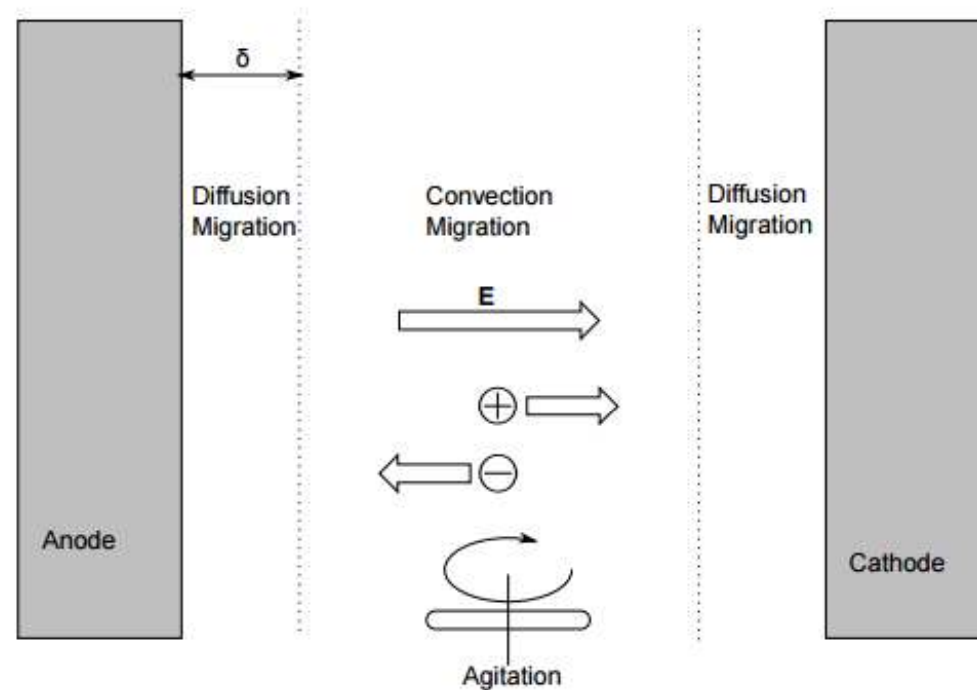
Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. **Les espèces électroactives, c'est-à-dire celles qui contribuent aux réactions électrochimiques**, qui sont souvent des ions, doivent parvenir aux électrodes pour subir les réactions électrochimiques. Il y a trois types de transport :

- ❶ Le transport par électro-migration (ou par conduction), causé par le champ électrique. Il est caractérisé par la loi d'Ohm.
- ❷ Le transport par diffusion, causé par les différences de concentration entre les différentes parties de l'électrolyte.
- ❸ Le transport par convection, causé par les mouvements macroscopiques de fluide.

Les transports par diffusion et par convection concernent aussi bien les ions que les molécules.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

La figure suivante montre les différents types de transfert de la matière et les zones où ils interviennent:



La **diffusion** d'une espèce provient de l'agitation thermique des molécules ou des ions, qui a tendance à uniformiser la concentration. Elle **se traduit par un flux de l'espèce des régions de plus forte concentration vers celles de plus faible concentration**. Elle **intervient principalement au voisinage des électrodes**, dans une couche de diffusion dont l'épaisseur (notée δ) varie de quelques micromètres (en cas d'agitation) à plusieurs centimètres.

Courant limite de diffusion (i_D)

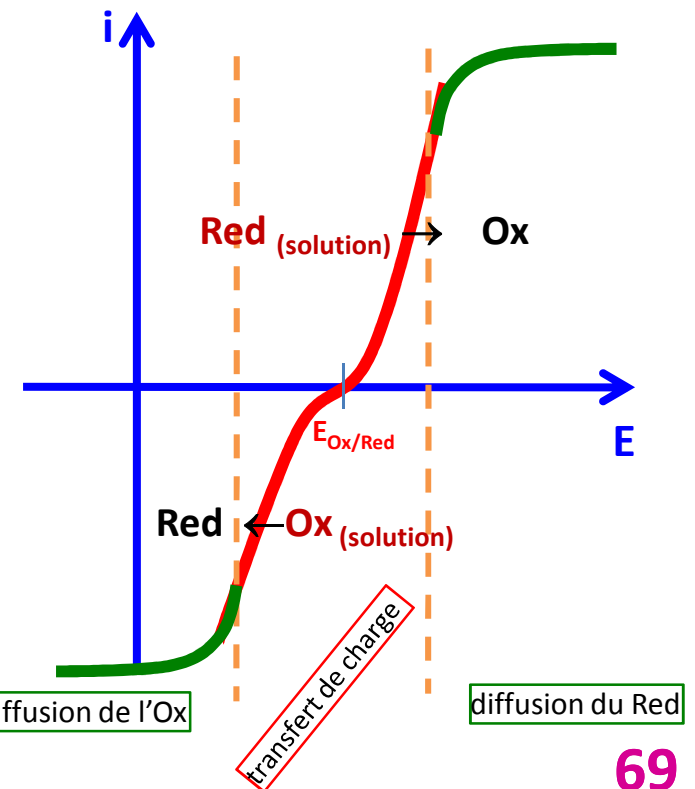
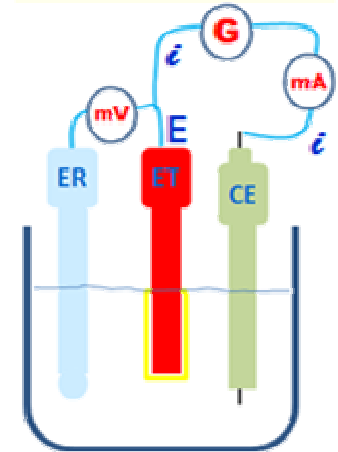
Quelle est l'allure de la
courbe i-E d'un couple
Ox/Red rapide dans le cas où
l'oxydant et le réducteur sont
deux espèces en solution



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Si la surtension $\eta = E - E_{\text{Ox/Red}}$ appliquée à l'électrode devient importante, le processus de transfert de charge (d'électrons) devient important et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante.

C'est alors le processus de transfert de matière (ou de masse ou de réactifs) par diffusion (déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de concentration) qui devient, en général, cinétiquement limitant.



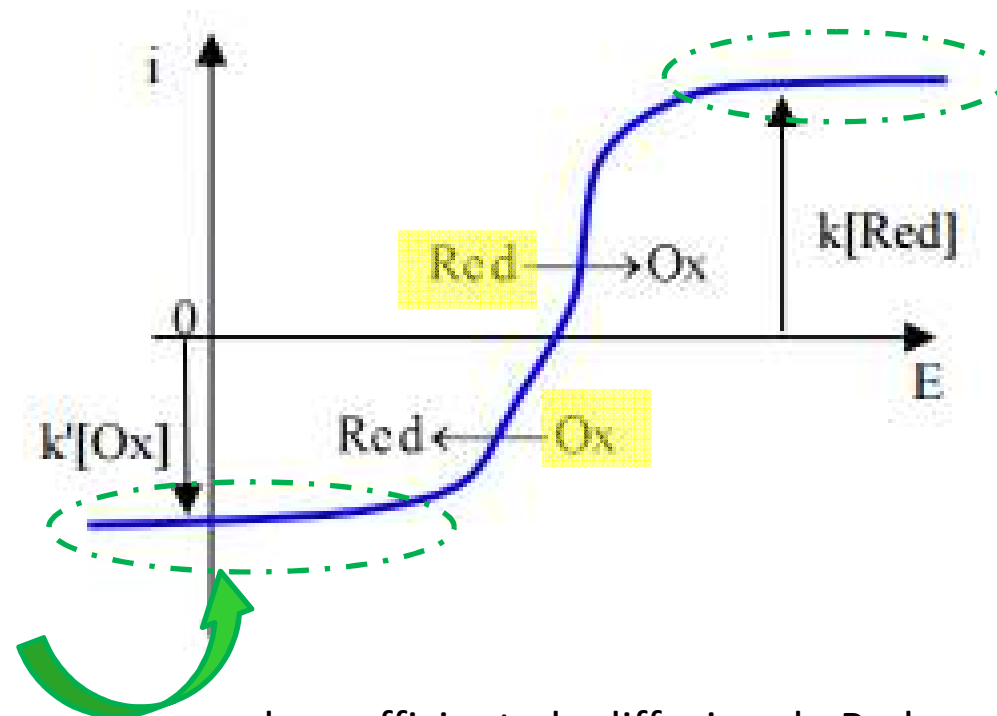
Phénomènes cinétiquement limitant: ➡

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Courant limite de diffusion (i_D)

Lorsque l'espèce électroactive (qui contribue à la réaction électrochimique) est en solution, l'intensité ne peut prendre de valeur trop importante. Ce qui limite alors la cinétique de la réaction électrochimique, ce n'est plus la vitesse d'échange d'électrons au niveau du conducteur électronique, mais la vitesse de diffusion de l'espèce en question de la solution vers le conducteur.

La courbe $i = f(E)$ (partie anodique ou cathodique) présente alors un plateau dont la hauteur est proportionnelle à la concentration, en solution, de l'espèce consommée.



k : coefficient de diffusion du Red
 k' : coefficient de diffusion de l'Ox

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Exemple: Courbe courant-potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur une électrode de platine

I_{Da} : Courant de diffusion anodique

$$I_{\text{Da}} = k [\text{Fe}^{2+}]$$

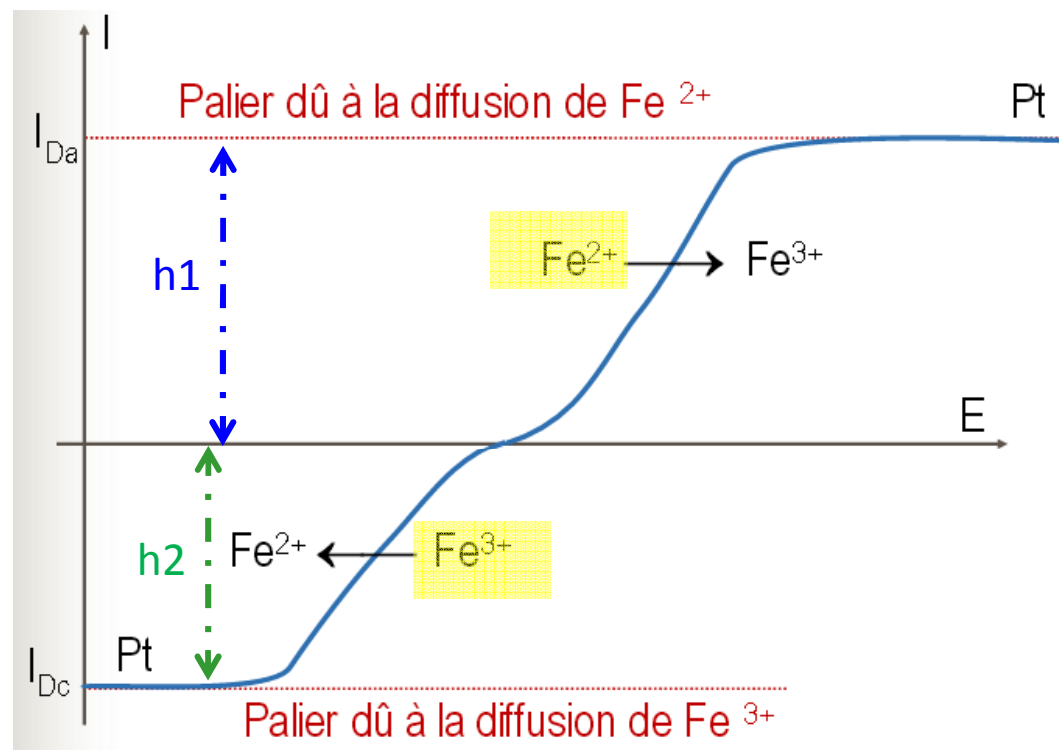
k : coefficient de diffusion du Fe^{2+}

La hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la molarité de l'espèce électroactive (ou l'espèce consommée).

I_{Dc} : Courant de diffusion cathodique

$$I_{\text{Dc}} = k' [\text{Fe}^{3+}]$$

k' : coefficient de diffusion du Fe^{3+}



Courbe courant-potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur une électrode de platine

NB: Le palier de diffusion n'existe que lorsque l'espèce électroactive (qui contribue à la réaction électrochimique) est en solution.

Représenter l'allure de la
courbe i-E d'un couple
Ox/Red rapide dans le cas
ou le réducteur est le
conducteur métallique lui
même et l'oxydant est un ion
métallique



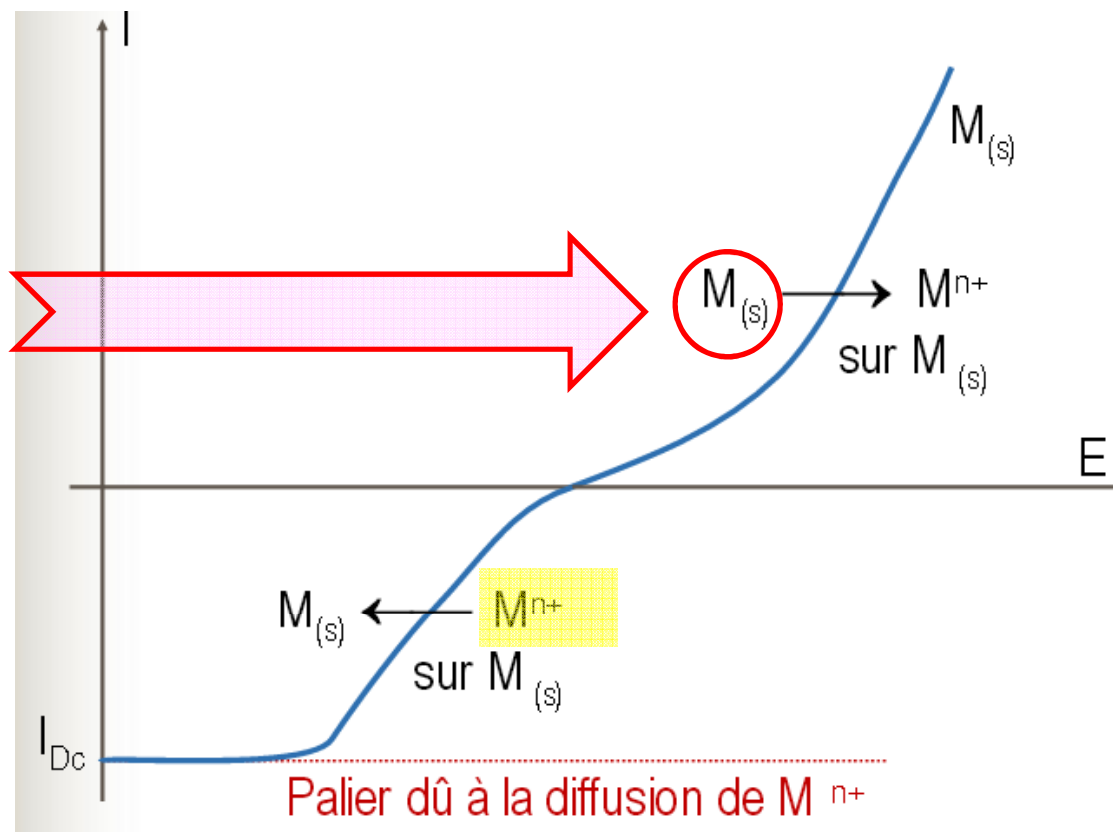
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Lorsque l'espèce électroactive est le conducteur métallique lui-même (ou un solide agrégé au niveau de l'électrode), on n'a pas de palier de diffusion.

I_{Dc} : Courant de diffusion cathodique

$$I_{Dc} = k [M^{n+}]$$

k: coefficient de diffusion du M^{n+}



Système électrochimique: Couple $M^{n+}/M_{(s)}$ sur $M_{(s)}$

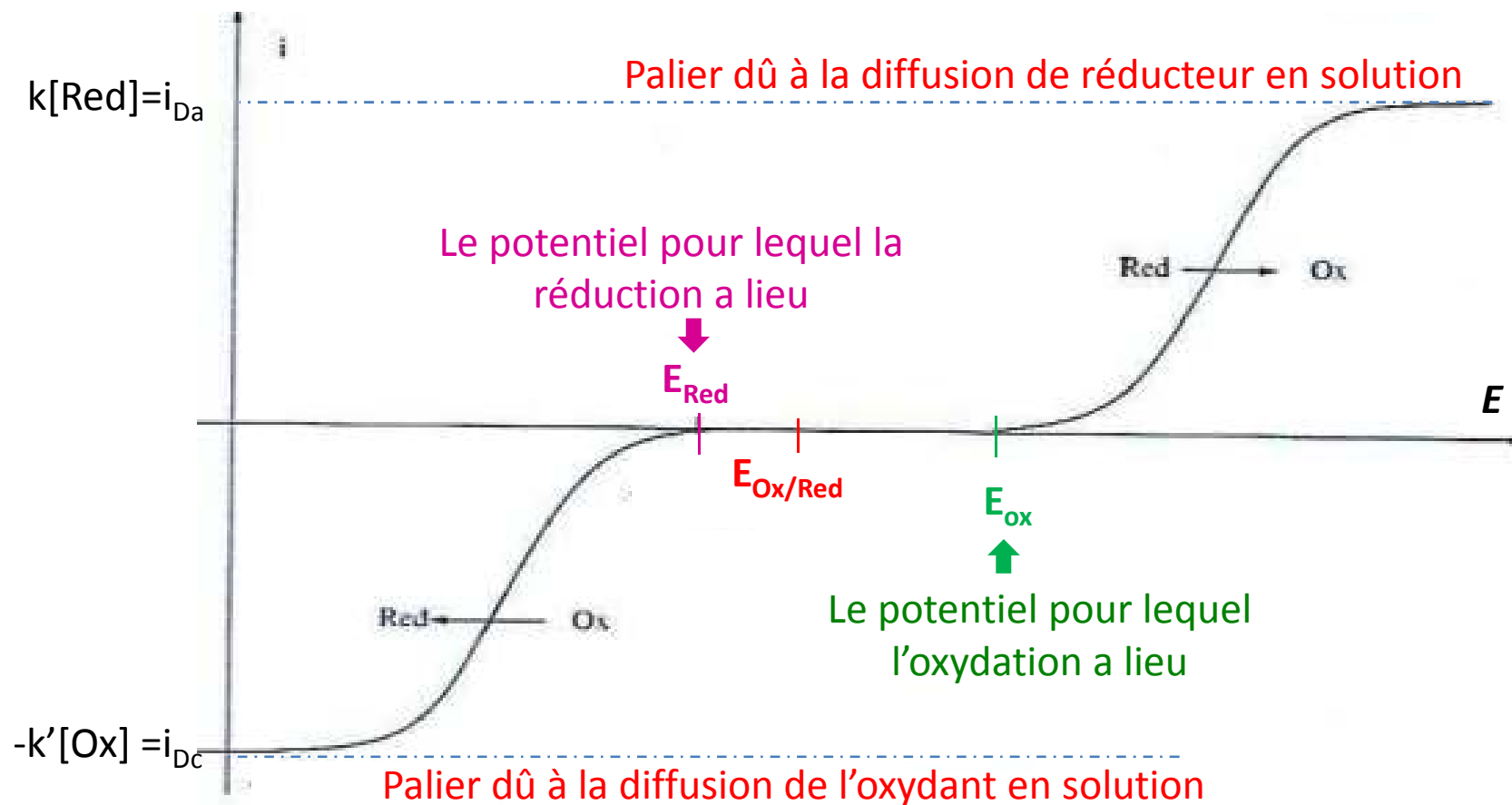
Très important: si le réactif est le matériau constituant l'électrode lors d'une oxydation, la branche anodique de la courbe i-E ne présente pas de palier. Il en est de même si le réactif considéré est le solvant, sa concentration est si élevée que le transfert de matière ne devient jamais le processus limitant (voir application n° 5).

Représenter l'allure de la
courbe i-E d'un couple
Ox/Red **lent** dans le cas où
l'oxydant et le réducteur sont
deux espèces en solution dans
l'électrolyte



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Allure de la courbe i-E d'un couple Ox/Red lent
dans le cas où l'oxydant et le réducteur sont deux
espèces en solution



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°4

En supposant les systèmes rapides et en négligeant toute oxydation ou réduction de l'eau, établir, à $T=298K$ et à $pH=0$, l'allure des courbes i-E dans les cas suivants :

1. Electrode de platine plongeant dans une solution aqueuse telle que $[Fe^{2+}] = 10 [Fe^{3+}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

On donne à $pH=0$: $E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$

Courants de diffusion: $I_{Da} = - I_{Dc}$

2. a. lame d'argent plongeant dans:

- i. une solution aqueuse telle que $[Ag^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$
 - ii. une solution aqueuse telle que $[Ag^+] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$.
- (sur le même graphique)

- b. lame d'argent recouverte de chlorure d'argent plongeant dans une solution telle que $[Cl^-] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

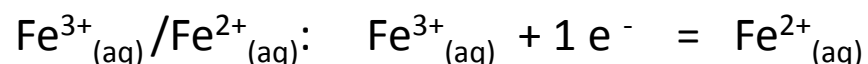
On donne à $pH=0$: $E^\circ (Ag^+ / Ag_{(sd)}) = 0,80 \text{ V/ESH}$; $pK_s (AgCl)=10$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

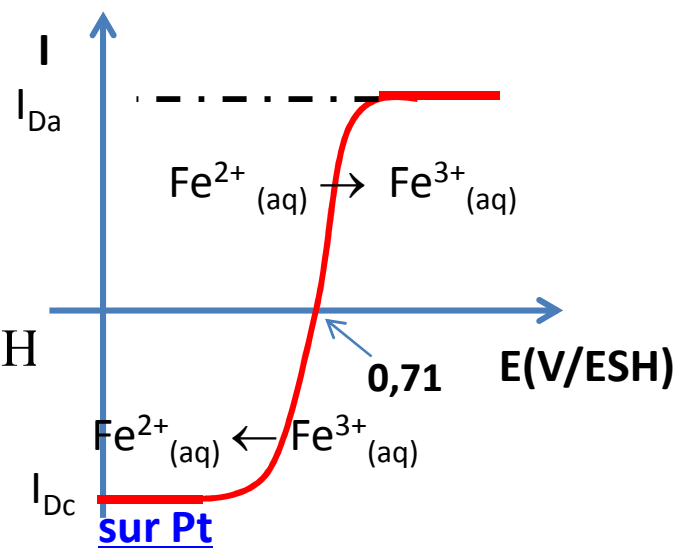
Application n°4 (Corrigé)

Systèmes rapides $\Rightarrow$ les réactions électrochimiques ont une vitesse non nulle dès que $E \neq E_{\text{thermo}}$ (ou $E_{\text{ox/Red}}$)

1.



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,71 \text{ V/ESH}$$



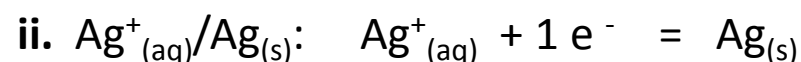
NB: Le palier de diffusion n'existe que lorsque l'espèce électroactive (qui contribue à la réaction électrochimique) est en solution.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°4 (Corrigé-suite)



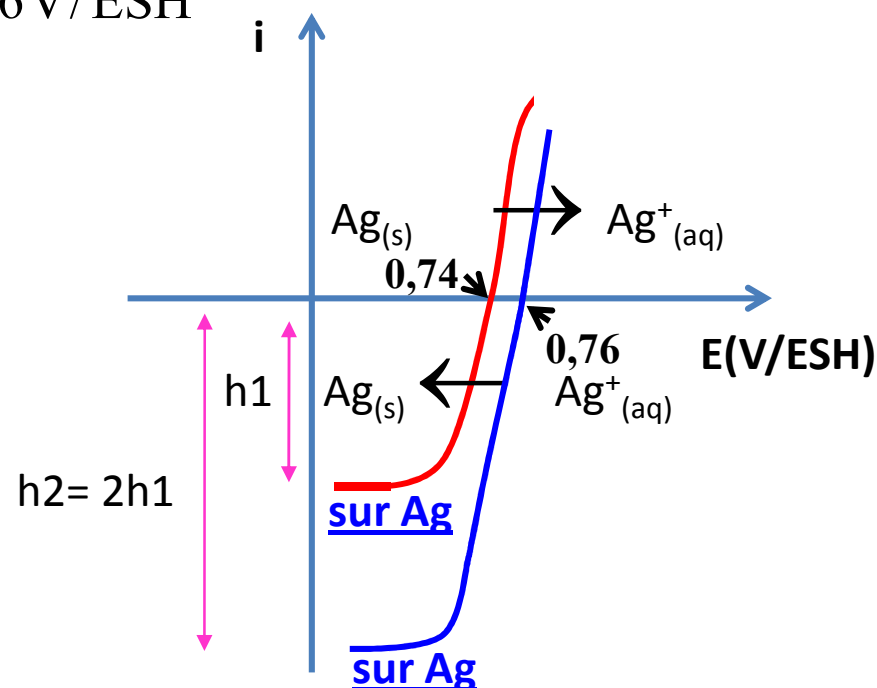
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log_{10} ([\text{Ag}^+]) = 0,74 \text{ V/ESH}$$



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log_{10} ([\text{Ag}^+]) = 0,76 \text{ V/ESH}$$

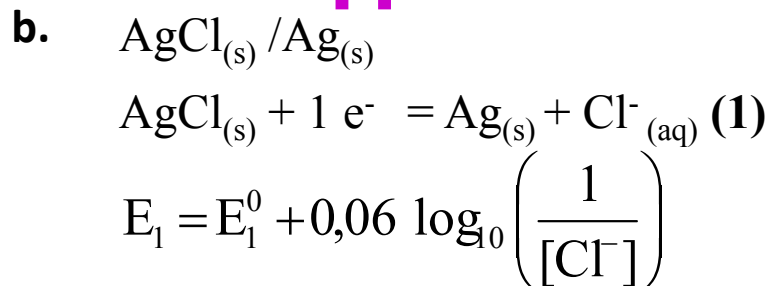
NB: L'hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration du soluté (espèce électroactive en solution)

$$i_{\text{Dc}} = k [\text{ox}] = k [\text{Ag}^+]$$



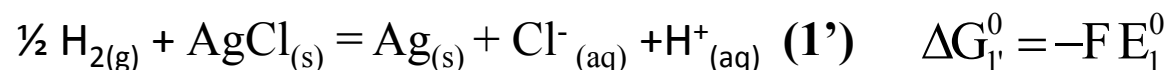
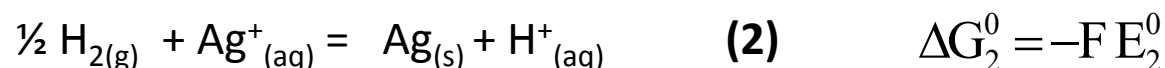
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°4 (Corrigé-suite)



Expression de E_1^0 ?

1^{ère} Méthode: Méthode utilisant l'enthalpie libre standard



$$(1') = (2) + (3)$$

$$\Delta G_{1'}^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$$

$$-F E_1^0 = -F E_2^0 - RT \ln K_s$$

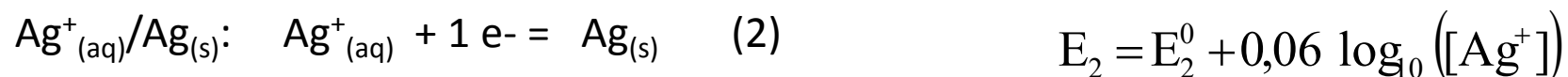
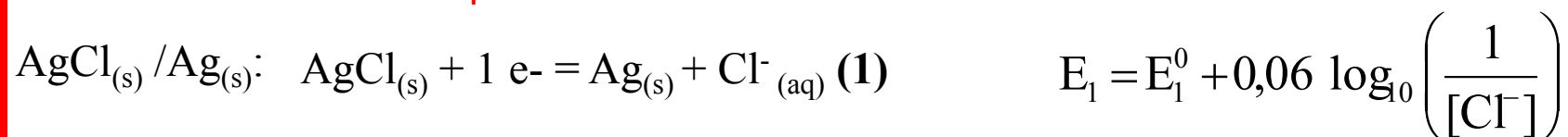
$$E_1^0 = E_2^0 - 0,06 \text{ p}K_s$$

NB: * l'équation(2) est l'équation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode du couple $\text{Ag}^+_{(aq)} / \text{Ag}_{(s)}$

* l'équation(1') est l'équation bilan de la réaction chimique associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode du couple $\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

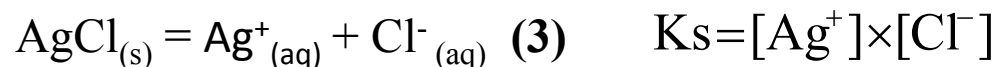
Application n°4 (Corrigé-suite)

2^e Méthode: Unicité du potentiel

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + 0,06 \log_{10} \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) = E_2^0 + 0,06 \log_{10} ([\text{Ag}^+])$$

$$E_1^0 = E_2^0 + 0,06 \log_{10} ([\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-])$$



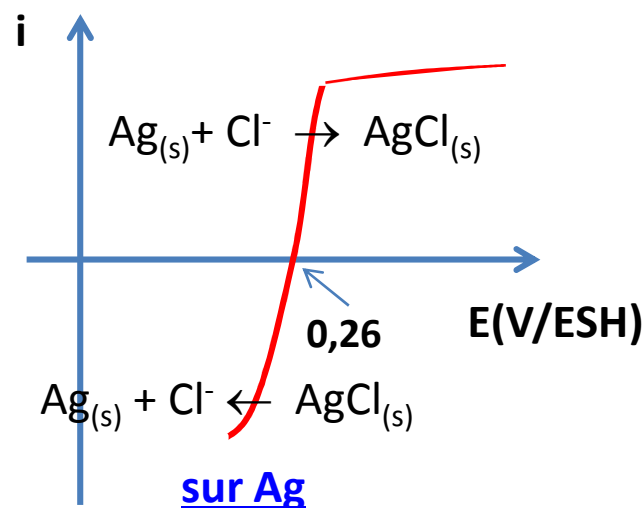
$$E_1^0 = E_2^0 + 0,06 \log_{10} (K_s)$$

$$E_1^0 = E_2^0 - 0,06 \text{ p}K_s$$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°4 (Corrigé-suite)

donc, $E_1 = E_2^0 - 0,06 \text{ pKs} - 0,06 \log_{10} [\text{Cl}^-]$ AN: $E_1 = 0,26 \text{ V/ESH}$



Cette fois, on observe un palier sur la courbe d'oxydation de Ag : la réaction, dans le sens de l'oxydation, est limitée par la diffusion des ions chlorure.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

b. Cas de plusieurs couples redox à l'électrode

Exemple n°1: cas de l'eau

Application n°5

On se propose de tracer l'allure de la courbe i-E pour une électrode de platine plongeant dans une **solution aqueuse désaérée** de pH = 5,0.

1. Quelle(s) est (sont) l'espèce (les espèces) électroactive(s) dans ce système électrochimique?
2. Identifier le(s) couple(s) redox correspondant.
3. Quelle(s) est (sont) le(s) réaction(s) électrochimique(s) qui se produit (produisent) sur l'électrode de platine?
4. Représenter, sur le même graphique, l'allure des branches des courbes i-E correspondantes. En joignant les branches représentées on obtient l'allure de la courbe i-E du système électrochimique étudié.

Données (à pH=0 et T=298K) :

$p_{O_2}=p_{H_2}=1\text{bar}$; $E^\circ (H^+/H_{2(g)} \equiv H_2O_{(lq)} / H_{2(g)}) = 0\text{ V}$; $E^\circ (O_{2(g)} / H_2O_{(lq)}) = 1,23\text{ V}$;

La surtension (à vide) d'oxydation de l'eau vaut dans ces conditions 0,50 V et celle pour la réduction de l'eau vaut - 0,20 V.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°5 (Corrigé)

1. L'électrode de platine est une électrode chimiquement inerte.

l'électrolyte (ou solution électrolytique) est une solution aqueuse **désaérée** :
pas de dioxygène dissoute dans l'eau

⇒ une seule espèce électroactive: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

L'eau peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.

2. $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ (ou $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$) et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

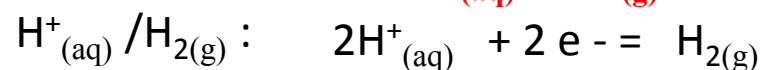
La courbe i-E de l'eau sera l'addition des courbes i-E des couples $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$.

3. Les réactions électrochimiques qui se produisent sur l'électrode de platine sont:

➤ Réduction de l'eau : $\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

➤ oxydation de l'eau : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$

4. Réduction de l'eau : $\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06\text{pH}$$

$$\text{pH}=5 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,3 \text{ V/ESH}$$

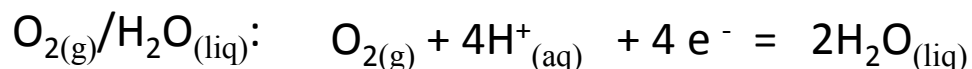
donc le potentiel pour lequel la réduction a lieu est:

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \eta_{\text{co}} = -0,5 \text{ V}$$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°5 (Corrigé-suite)

Oxydation de l'eau : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log_{10} ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

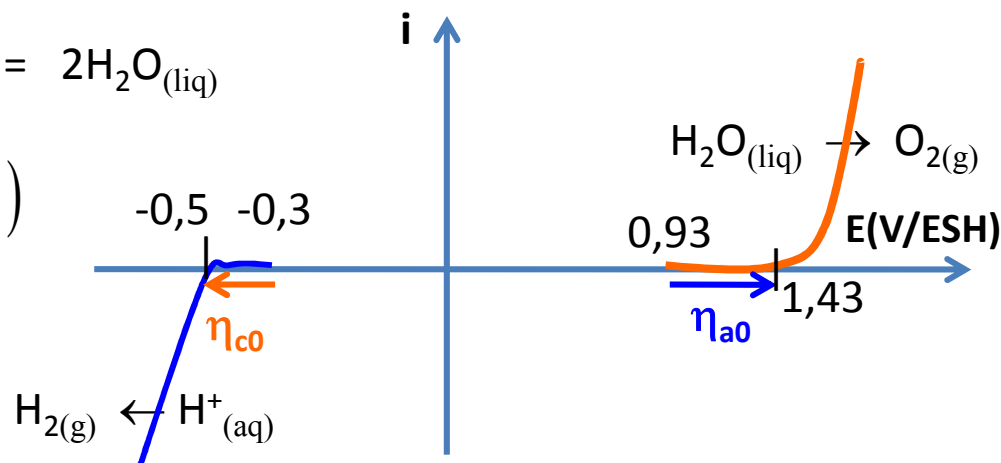
$$\text{pH}=5 \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,93 \text{ V/ESH}$$

donc le potentiel pour lequel l'oxydation a lieu est:

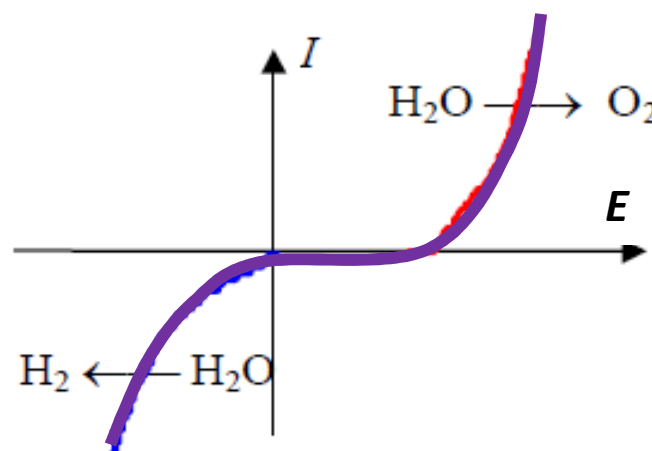
$$E_{\text{Ox}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \eta_{\text{ao}} = 1,43 \text{ V}$$

Remarques:

Si l'espèce électroactive considéré est le solvant, la concentration est si élevée partout que le phénomène de diffusion n'est jamais limitant: **la courbe ne présente pas de palier dans ce cas.** On remarque par ailleurs que dans le cas de l'eau, les couples rédox mis en jeu ne sont pas les mêmes selon que l'électrode de travail fonctionne en anode ou en cathode.



La courbe i-E demandée est la superposition de la branche cathodique du couple $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ la branche anodique du couple $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$.



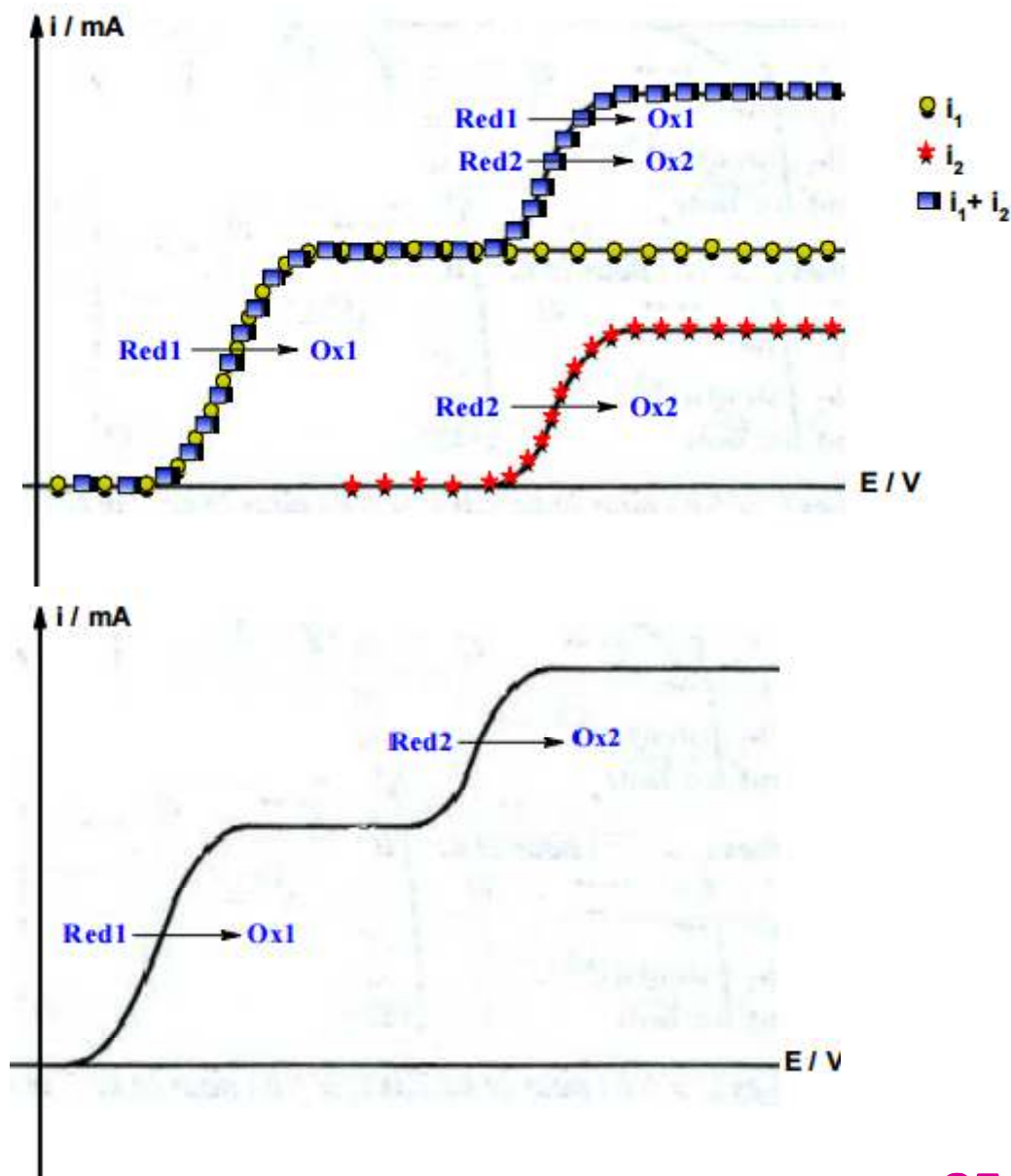
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Exemple n°2:

Une solution électrolytique contenant deux réducteurs (Red1 et Red2) susceptibles d'être oxydés.

L'intensité du courant globale qui traverse l'électrode apparaît comme la somme des intensités du courant d'oxydation des deux couples Ox1/Red1 et Ox2/Red2.

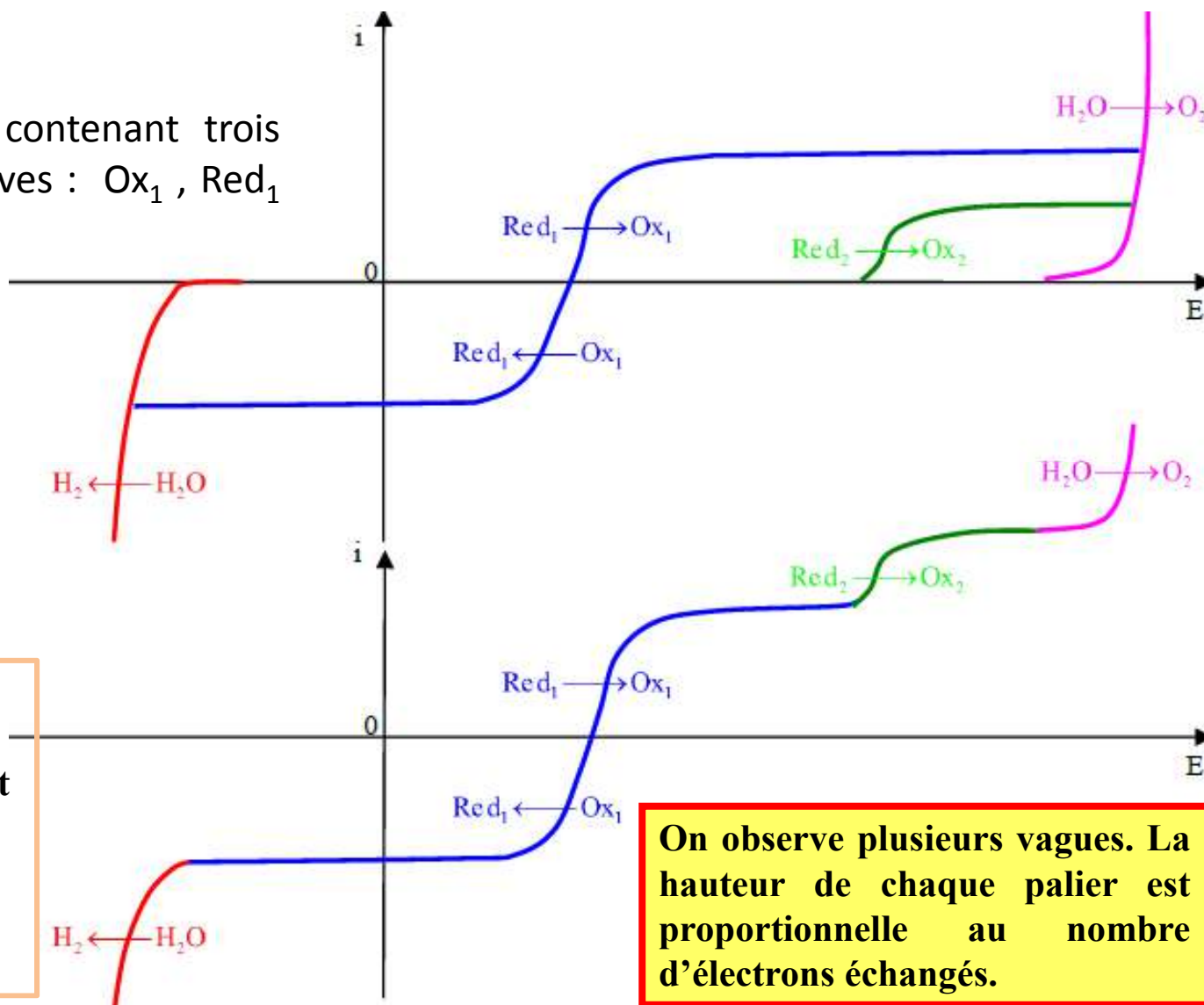
On observe deux sauts de courants successifs, la hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre d'électrons échangés.



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Exemple n°3:

Solution aqueuse contenant trois espèces électroactives : Ox_1 , Red_1 et Red_2 .



L'intensité globale qui traverse l'électrode apparaît comme la somme (algébrique) des intensités des différents couples.

On observe plusieurs vagues. La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre d'électrons échangés.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

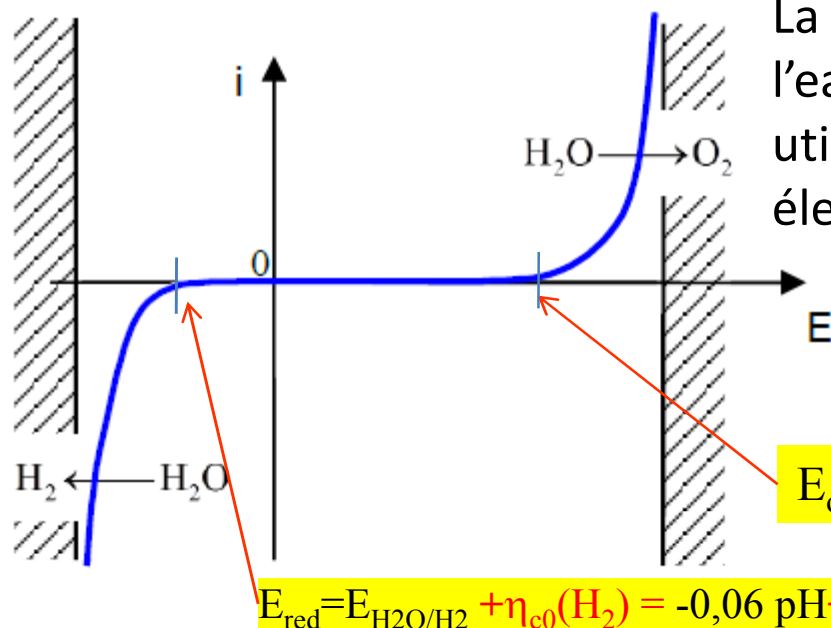
mûr du solvant- domaine d'électroactivité du solvant

On appelle « mûr du solvant » les deux branches correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant. Entre ces deux branches, il n'y a pas de réduction et d'oxydation du solvant. C'est le domaine d'électroactivité du solvant.

Dans le domaine d'électroactivité du solvant, on ne peut réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou les réducteurs dont les courbes intensité-potentiel sont situées dans cette zone. 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

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Domaine d'électroactivité de l'eau:



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.

η_{a0} et η_{c0} correspondent aux surtensions à vide

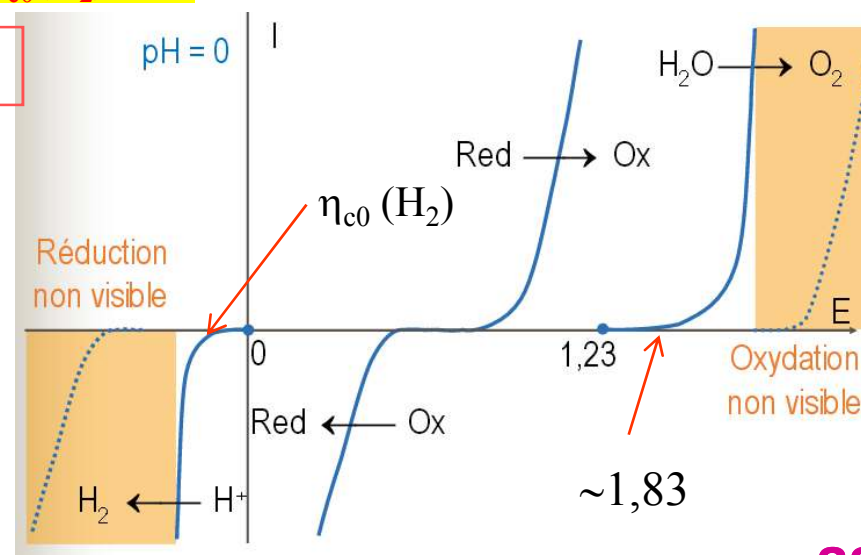
$$E_{ox} = E_{O_2/H_2O} + \eta_{a0}(O_2) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \eta_{a0}(O_2)$$

$$E_{red} = E_{H_2O/H_2} + \eta_{c0}(H_2) = -0,06 \text{ pH} + \eta_{c0}(H_2)$$

Domaine d'électroactivité de l'eau à pH=0:

Une espèce mise en solution ne pourra donc être électroactive que si l'on impose un potentiel E à l'électrode tel que

$$\eta_{c0}(H_2) < E < 1,23 + 0,6 = 1,83 \text{ V}.$$



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°6

Tracer, à $T=298\text{K}$ et à $\text{pH}=0$, l'allure des courbes i-E dans les cas suivants :

1. Electrode de platine plongeant dans une solution aqueuse telle que $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont la même coefficient de diffusion.
2. Electrode d'argent plongeant :
 - a. dans une solution aqueuse telle que $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.
 - b. dans une solution aqueuse telle que $[\text{Ag}^+] = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$.
 (sur le même graphique)

Données : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est un système rapide sur électrode de platine

$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ est un système rapide sur électrode d'argent

La pression partielle du gaz vaut 1,0 bar

Couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(\text{sd})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
E° en Volt/ESH	0,77	0,80	0	1,23

Matériau conducteur de l'électrode	Pt	Ag
$\eta_{\text{c0}}(\text{H}_2)$ en Volt	-0,2	-0,4
$\eta_{\text{a0}}(\text{O}_2)$ en Volt	0,5	

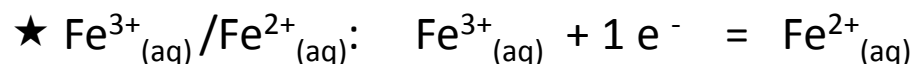
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°6 (Corrigé)

1. ➡ On identifie les espèces électroactives du système étudié:

Espèces électroactives: $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$ Fe^{2+} et Fe^{3+}

- ➡ On calcule les potentiels d'équilibres des différents couples redox mis en jeu:



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) \quad \text{AN: } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{V/ESH}$$

★ L'eau (solvant) peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.

Réduction de l'eau: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_2$ (ou $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$): $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06 \text{pH} \quad \text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{V/ESH}$$

Oxydation de l'eau: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$; $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log_{10} ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$

$$\text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{V/ESH}$$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

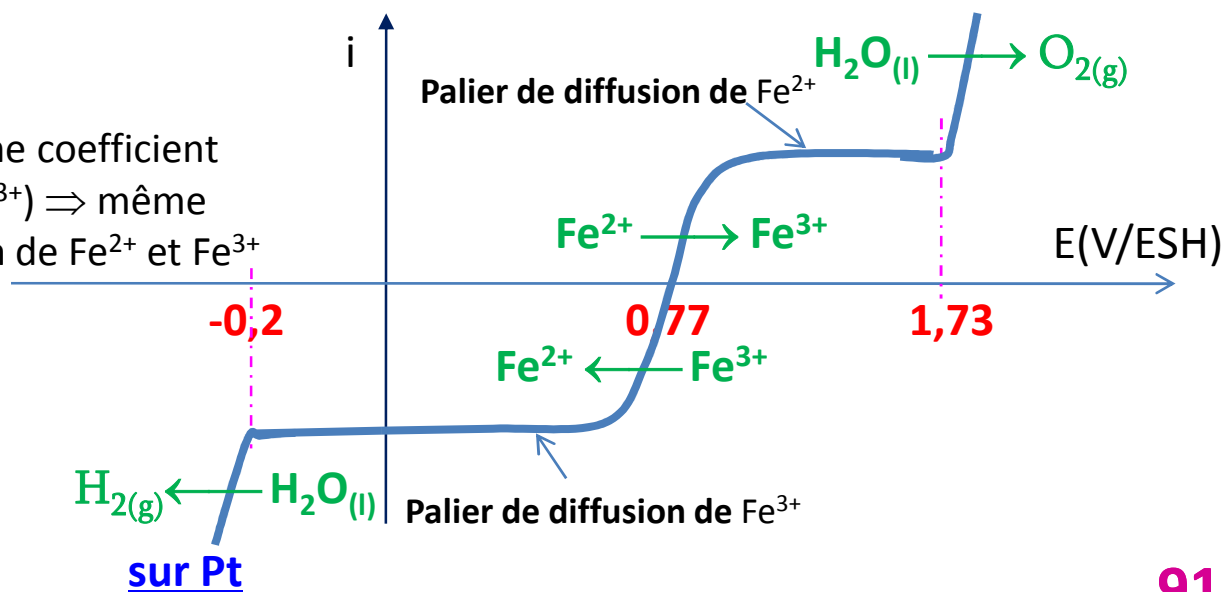
Application n°6 (Corrigé-suite)

➔ On rassemble toutes les informations concernant la courbe i-E demandée dans un tableau:

		E^0 (V)	E_{eq} (V)	η (V)	$(E_{ox} \text{ ou } E_{red}) = E_{eq} + \eta$ (enV)	Palier de diffusion
Oxydations possibles	$H_2O \rightarrow O_2$	1,23	1,23	0,5	1,73	non
	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	0,77	0,77	0	0,77	oui
Réductions possibles	$H_2O \rightarrow H_2$	0	0	-0,2	-0,2	non
	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	0,77	0,77	0	0,77	oui

➔ On trace la courbe i-E:

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ont la même coefficient de diffusion $\Rightarrow i_{Da}(Fe^{2+}) = i_{Dc}(Fe^{3+}) \Rightarrow$ même hauteur des paliers de diffusion de Fe^{2+} et Fe^{3+}



B. Allure et interprétation des courbes i-E

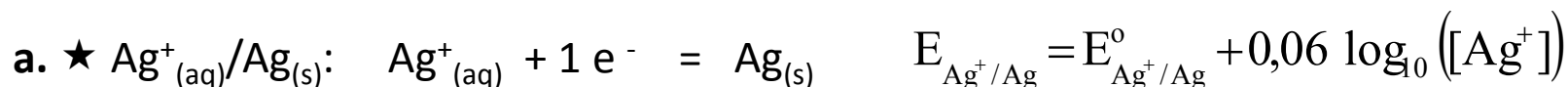
Application n°6 (Corrigé-suite)

2.

➔ On identifie les espèces électroactives du système étudié:

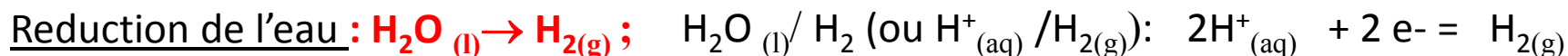
Espèces électroactives: $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$ Ag^+ et $\text{Ag}_{(\text{s})}$

➔ On calcule les potentiels d'équilibres des différents couples redox mis en jeu:

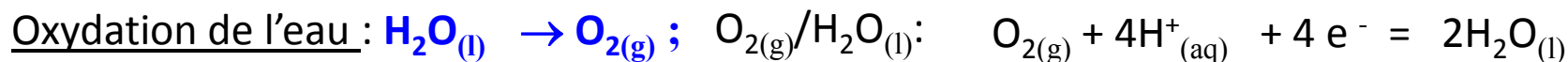


AN: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,74 \text{ V/ESH}$

★ L'eau (solvant) peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06 \text{pH} \quad \text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V/ESH}$$



$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log_{10} ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}) \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$

$\text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V/ESH}$



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log_{10} ([\text{Ag}^+]) \quad \text{AN: } E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,76 \text{ V/ESH}$$

★ oxydation et réduction de l'eau (même résultats que 2.a.).

B. Allure et interprétation des courbes i-E

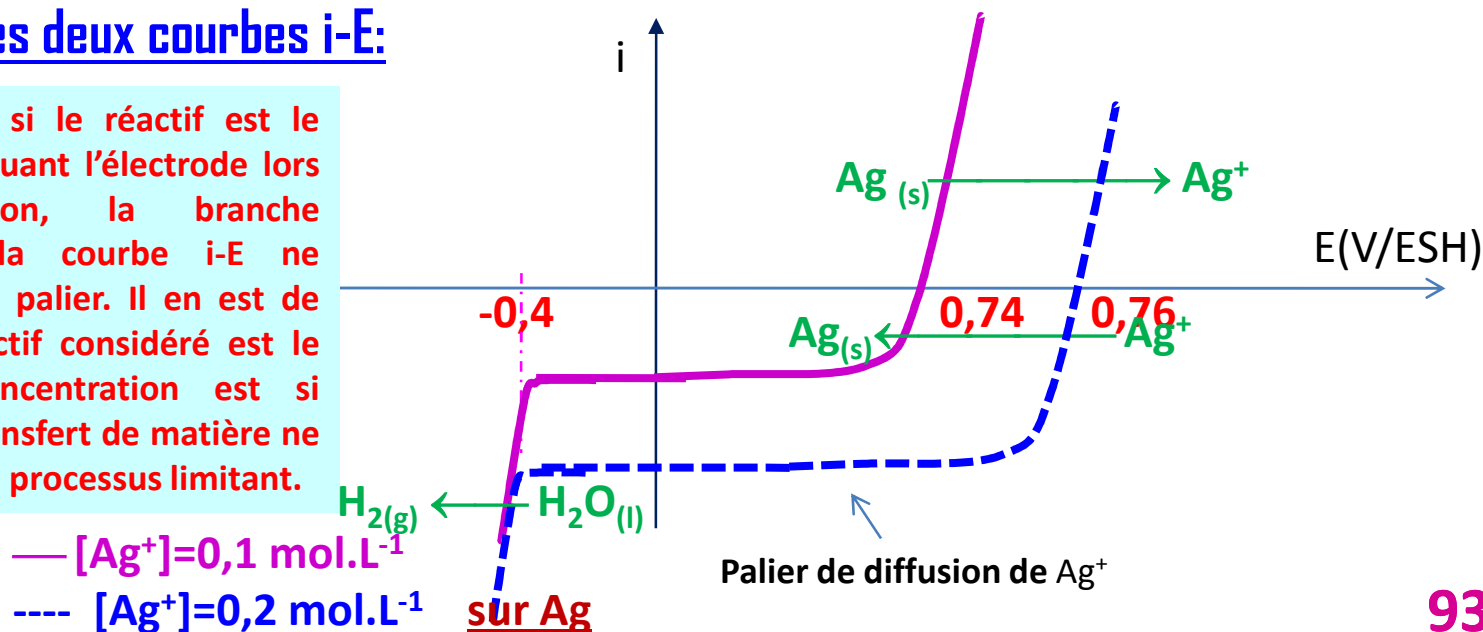
Application n°6 (Corrigé-suite)

➡ On rassemble toutes les informations concernant les courbes i-E demandées dans un tableau:

			E^0 (V)	E_{eq} (V)	η (V)	$(E_{ox} \text{ ou } E_{red}) = E_{eq} + \eta$ (enV)	Palier de diffusion
Oxydations possibles	$H_2O \rightarrow O_2$	a et b	1,23	1,23	?	?	-
	$Ag \rightarrow Ag^+$	a.	0,80	0,74	0	0,74	Non
		b.	0,80	0,76	0	0,76	Non
Réductions possibles	$H_2O \rightarrow H_2$	a et b	0	0	-0,4	-0,4	non
	$Ag^+ \rightarrow Ag$	a.	0,80	0,74	0	0,74	Oui
		b.	0,80	0,76	0	0,76	Oui

➡ On trace les deux courbes i-E:

Très important: si le réactif est le matériau constituant l'électrode lors d'une oxydation, la branche anodique de la courbe i-E ne présente pas de palier. Il en est de même si le réactif considéré est le solvant, sa concentration est si élevée que le transfert de matière ne devient jamais le processus limitant.



B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°7

On dispose de 100 mL d'une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} initialement à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH nul. La courbe ci-contre est obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes sur une électrode de travail en platine. Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{sd})}) = 0,34 \text{ V/ESH}$, $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V/ESH}$, $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V/ESH}$.

1- La vague ① correspond à la réduction du solvant.

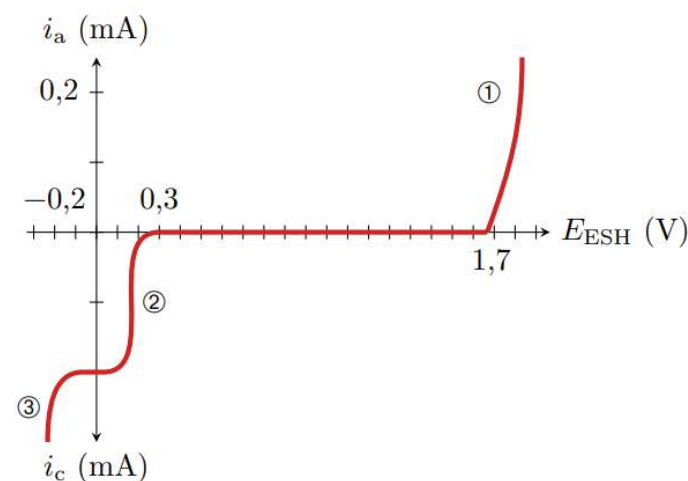
2- La vague ② est associée à la réduction de Cu^{2+} .

3- La vague ③ ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'électrode elle-même qui est attaquée.

4- La réduction des ions cuivre (II) sur platine est un système rapide.

5- Avec une solution à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} , le courant cathodique de diffusion serait de 0,1 mA.

6- La surtension anodique est voisine de 0,5 V.



Application n°7 (Corrigé)

Commençons par un inventaire des espèces présentes afin d'anticiper les réactions électrochimiques à considérer. D'après l'énoncé, seuls Cu^{2+} et H_2O sont à considérer. Cu^{2+} est un oxydant, qui ne peut qu'être réduit, mais l'eau peut être oxydée et réduite.

1- **Faux.** La vague ① présente un courant positif, elle concerne donc une oxydation. Comme seule l'eau peut être oxydée, cette vague est celle du couple $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$.

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°7 (Corrigé-suite)

2- **Vrai.** Cette vague est une réduction, qui pourrait être celle de l'eau ou de Cu^{2+} . Comme elle se termine par un palier de diffusion, elle concerne un soluté, et c'est donc bien Cu^{2+} qui est réduit.

3- **Faux.** L'électrode en platine est inattaquable. Cette vague ne présente pas de palier de diffusion car c'est l'eau, c'est-à-dire le solvant, qui est réduite.

4- **Vrai.** Si le couple Cu^{2+}/Cu est rapide, alors la réduction démarre dès que $E = E_{\text{Nernst}}$, donné par

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + 0,03 \log_{10}[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ V / ESH}$$

On observe que la vague ② de réduction des ions Cu^{2+} démarre dès 0,25 V : il n'y a donc pas de surtension pour ce processus sur l'électrode de platine.

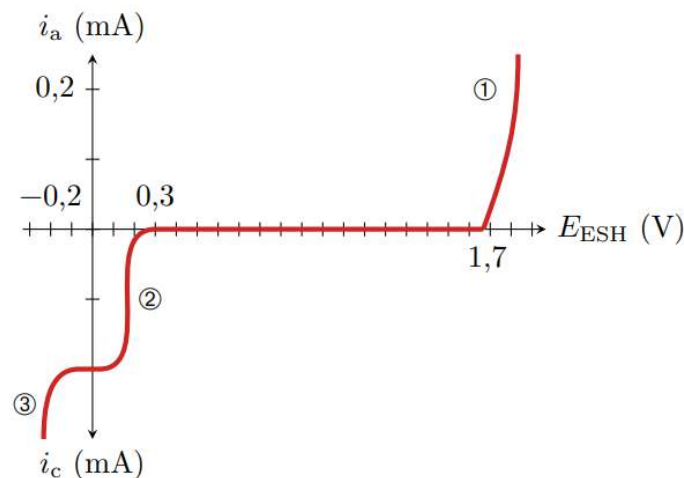
5- **Faux.** Si la concentration en soluté est doublée, alors le courant limite de diffusion doit doubler et non pas être divisé par deux.

6- **Vrai.** Le terme de surtension « anodique » indique qu'il faut considérer la vague d'oxydation, c'est-à-dire la vague ①. D'après la loi de Nernst, elle devrait démarrer pour

$$E = E_{\text{Nernst}} = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log_{10}(P_{\text{O}_2}) = 1,23 \text{ V / ESH}$$

en prenant $\text{pH} = 0$ et $p_{\text{O}_2} = 1$ bar (pression atmosphérique).

La courbe montre que l'oxydation ne démarre que vers 1,7 V, il y a donc bien une surtension de l'ordre de 0,5 V.

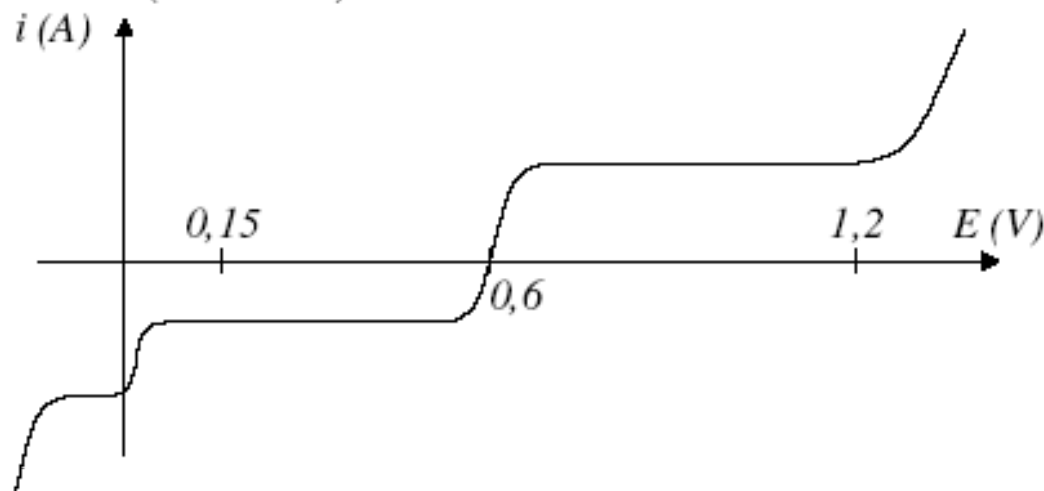


B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°8

Les couples $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$ sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine

Les couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine (on donne l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue: 0,1 V). La pression partielle du gaz vaut 1,0 bar.



Couple	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$	$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-$	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
E° en Volt/ESH	0,15	0,62	0	1,23

1. Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives I^- , I_2 et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i=f(E)$ est donnée ci-dessus. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.
2. Donner l'allure de la courbe $i=f(E)$ lorsque la solution aqueuse (à $\text{pH} = 0$) contient I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} (en concentrations comparables).
3. Donner l'allure de la courbe $i=f(E)$ lorsque la solution aqueuse (à $\text{pH} = 0$) contient I^- , et Sn^{4+} (en concentrations comparables)

B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°8 (Corrigé)

1. ➡ On identifie les espèces électroactives du système étudié:

Espèces électroactives: $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$, I^- , I_2 et Sn^{4+}

- ➡ On calcule les potentiels d'équilibres des différents couples redox mis en jeu:

★ L'eau (solvant) peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.

Reduction de l'eau: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)}$; $\text{H}_2\text{O}_{(l)} / \text{H}_{2(g)}$ (ou $\text{H}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$): $2\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06\text{pH} \quad \text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V/ESH}$$

Oxydation de l'eau: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$; $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

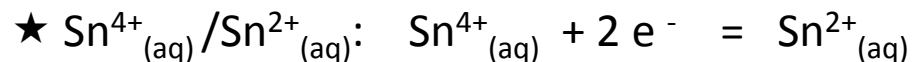
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log_{10} ([\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2})$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

$$\text{pH}=0 \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V/ESH}$$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

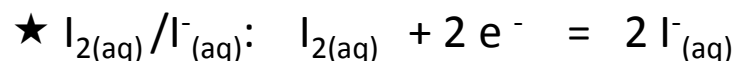
Application n°8 (Corrigé-suite)



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$$

Remarque: Si le potentiel thermodynamique n'est pas calculable car l'un des partenaires du couple est absent, on convient d'assimiler le potentiel thermodynamique au potentiel standard du couple à considérer.

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} \approx E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V/ESH}$$



$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}\right)$$

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} \approx E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,63 \text{ V/ESH}$$

B. Allure et interprétation des courbes i-E

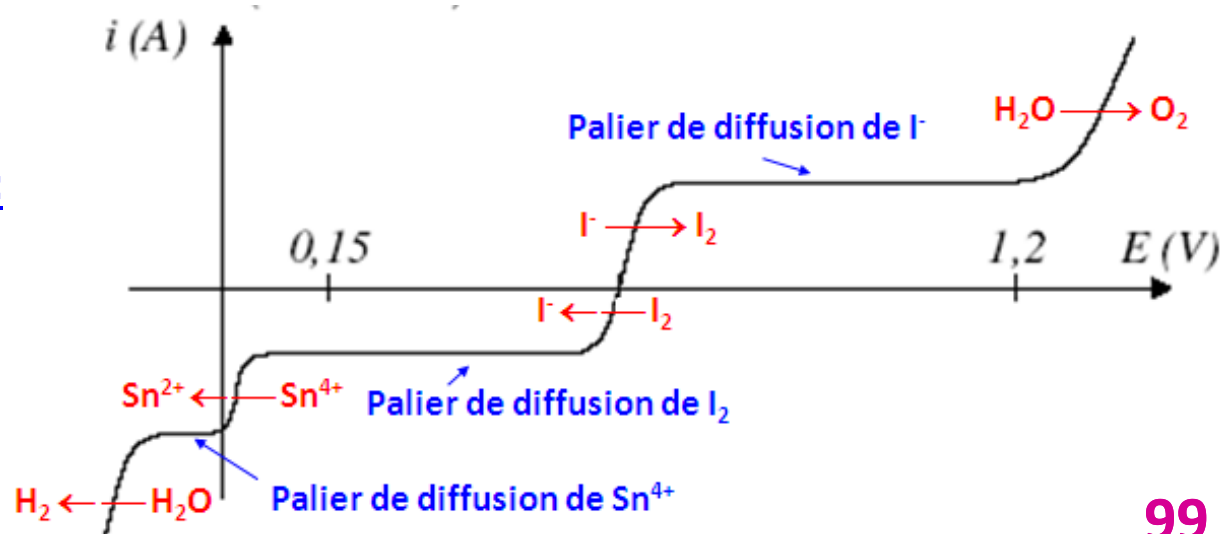
Application n°8 (Corrigé-suite)

➔ On rassemble toutes les informations concernant la courbe i-E demandée dans un tableau:

Remarque: si l'énoncé donne des surtensions sans préciser les valeurs de l'intensité, celles-ci correspondent aux surtensions à vide, c'est-à-dire aux valeurs à rajouter (ou à soustraire) au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de NERNST pour observer un courant non nulle ($i \neq 0$)

		E^0 (V)	E_{eq} (V)	η (V)	E_{ox} ou E_{red} (V)	Palier de diffusion
Oxydations possibles	$H_2O \rightarrow O_2$	1,23	1,23	0,1	1,33	non(H_2O solvant)
	$I^- \rightarrow I_2$	0,62	0,62	0	0,62	oui(I^- en solution)
Réductions possibles	$H_2O \rightarrow H_2$	0	0	0	0	non(H_2O solvant)
	$I_2 \rightarrow I^-$	0,62	0,62	0	0,62	oui(I_2 en solution)
	$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	0,15	0,15	-0,1	0,05	oui(Sn^{4+} en solution)

➔ On identifie les réactions électrochimiques mises en jeu:



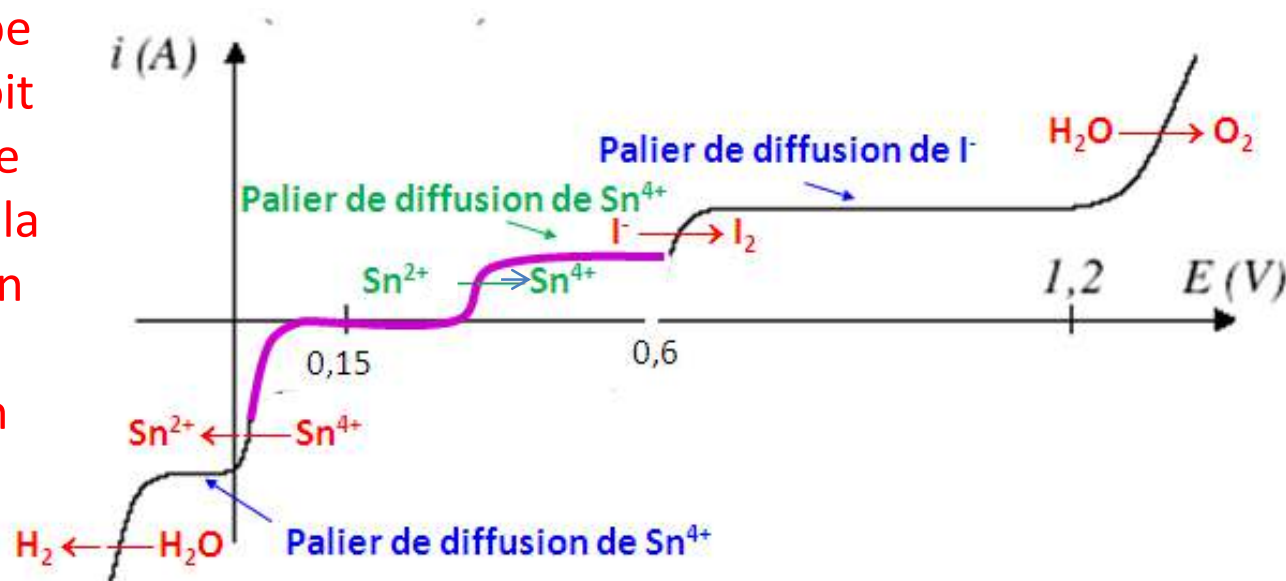
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°8 (Corrigé-suite)

2. Espèces électroactives: $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$, I^- , Sn^{4+} et Sn^{2+}

		E^0 (V)	E_{eq} (V)	η (V)	E_{ox} ou E_{red} (V)	Palier de diffusion
Oxydations possibles	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	1,23	1,23	0,1	1,33	non(H_2O solvant)
	$\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$	0,62	0,62	0	0,62	oui(I^- en solution)
	$\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$	0,15	0,15	0,1	0,25	oui(Sn^{2+} en solution)
Réductions possibles	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$	0	0	0	0	non(H_2O solvant)
	$\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15	0,15	-0,1	0,05	oui(Sn^{4+} en solution)

Pour obtenir la courbe i-E demandée, on doit supprimer la branche de réduction de I_2 de la courbe de la question 1/ et lui ajouter la branche d'oxydation de Sn^{2+} .



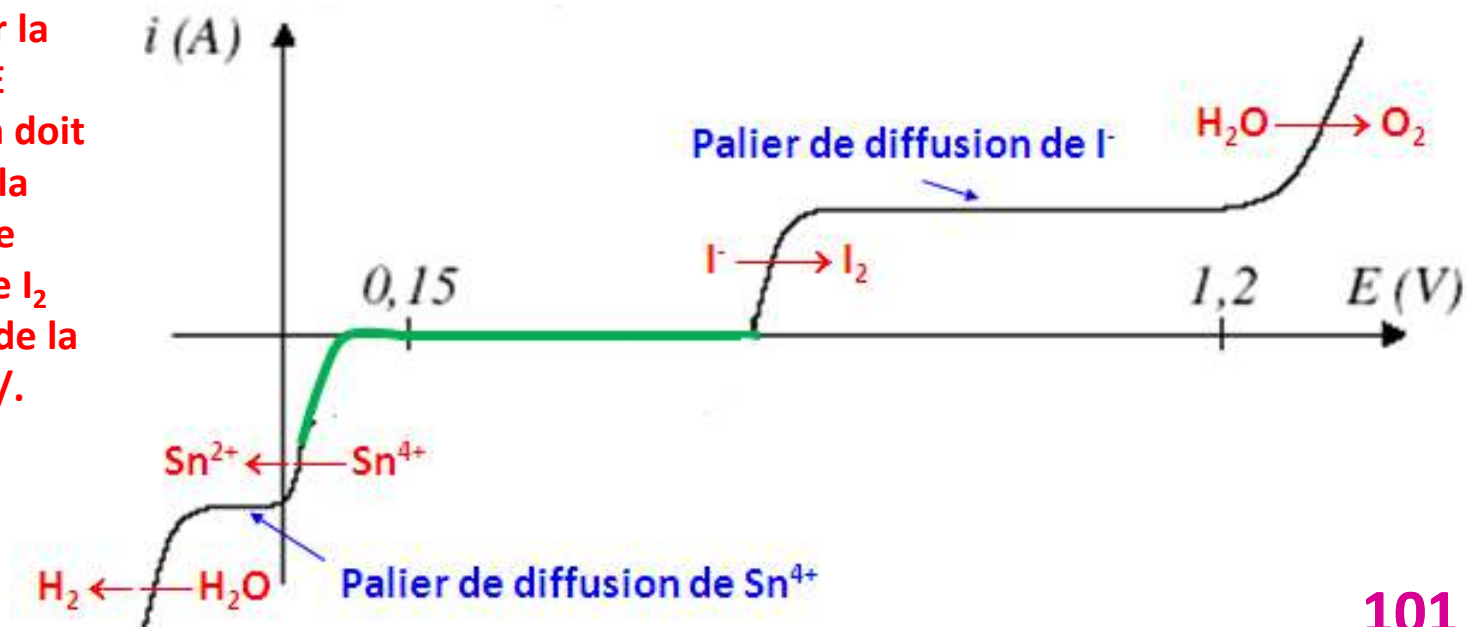
B. Allure et interprétation des courbes i-E

Application n°8 (Corrigé-suite)

3. Espèces électroactives: $\text{H}_2\text{O}(\text{solvant})$, I^- et Sn^{4+}

		E^0 (V)	E_{eq} (V)	η (V)	E_{ox} ou E_{red} (V)	Palier de diffusion
Oxydations possibles	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	1,23	1,23	0,1	1,33	non(H_2O solvant)
	$\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$	0,62	?	0	0,62	oui (I^- en solution)
Réductions possibles	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$	0	0	0	0	non(H_2O solvant)
	$\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15	0,15	-0,1	0,05	oui

Pour obtenir la courbe i-E demandée, on doit supprimer la branche de réduction de I_2 de la courbe de la question 1/.

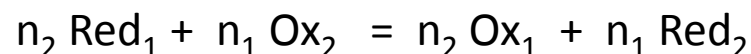


C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Réaction d'oxydo-réduction en solution: notion de potentiel mixte

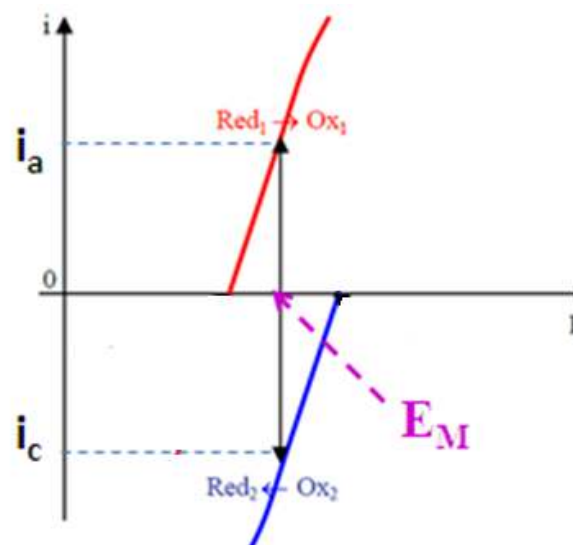
On s'intéresse à la situation où le réducteur Red_1 d'un couple Ox_1/Red_1 est placé, dans une solution, en présence de l'oxydant Ox_2 d'un autre couple Ox_2/Red_2 .

Une réaction d'oxydoréduction se produit entre les deux substances Red_1 et Ox_2 . Elle correspond à un échange d'électrons entre le réducteur Red_1 et l'oxydant Ox_2 :



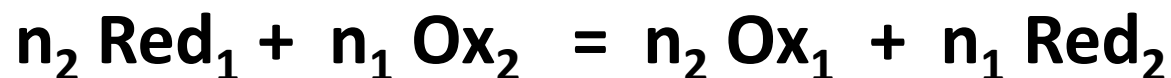
La non-existence d'électrons libres en solution impose que les courants anodique et cathodique soient opposés $i_a = -i_c$.

Le potentiel qui assure cette relation ($i_a = -i_c$) est appelé **potentiel mixte** (E_M), potentiel commun aux branches des deux courbes intensité-potentiel.



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

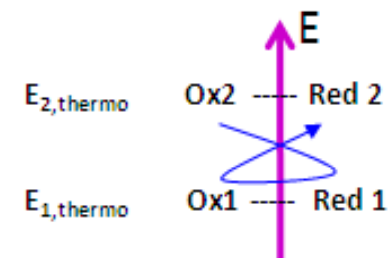
Réaction d'oxydo-réduction en solution: les aspects thermodynamique et cinétique



➡ La thermodynamique prévoit si la réaction est possible ou non :

* signe de $\Delta_r G$

* comparaison des potentiels redox



Règle du « γ »

➡ La position relative des courbes i-E des deux couples (Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2) permet de savoir si la réaction elle est **cinétiquement rapide, lente ou bloquée**.



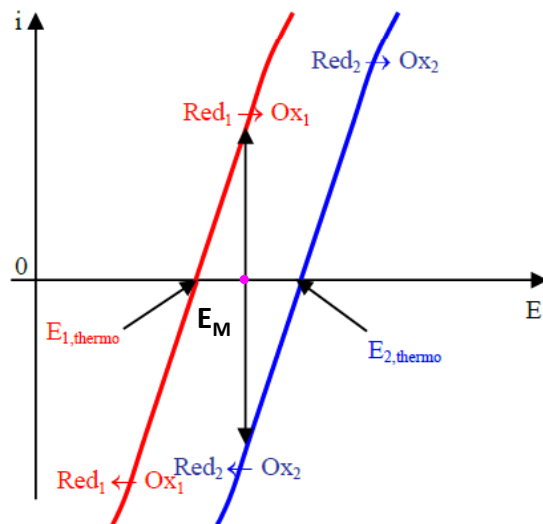
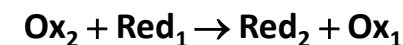
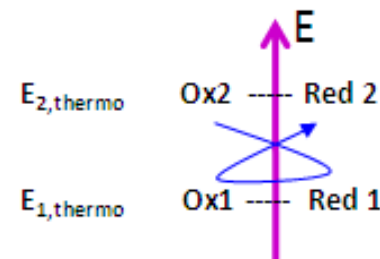
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Réaction d'oxydo-réduction en solution: les aspects thermodynamique et cinétique

On met en présence dans une solution Ox_1 , Red_1 , Ox_2 et Red_2 et on se demande si un tel système évolue et si oui quel est le sens de cette évolution. On note $E_{1,thermo}$ et $E_{2,thermo}$ les potentiels d'oxydoréduction des couples calculés avec la loi de Nernst.

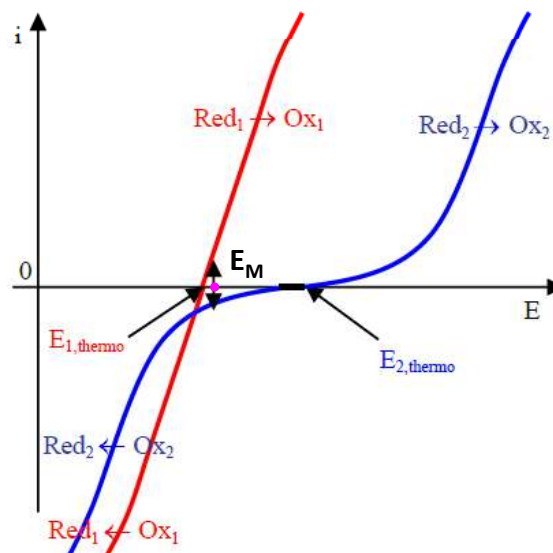
Sur un même graphe, on trace les courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples.

La détermination graphique du potentiel mixte E_M permet de déterminer la valeur des courants $i_a = -i_c$ et de savoir si la réaction est lente ou rapide.

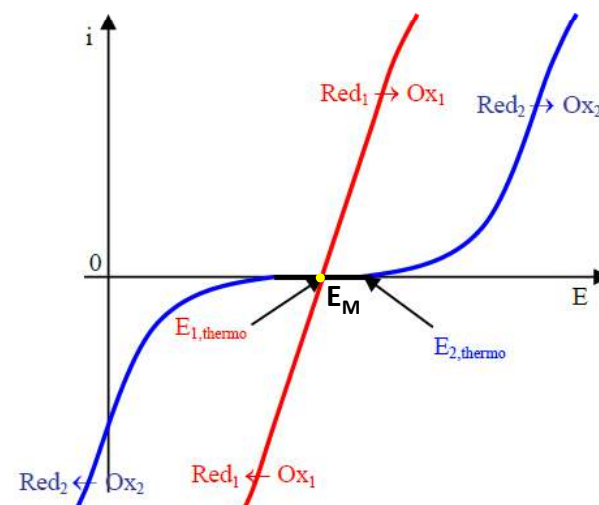


La réaction entre Ox_2 et Red_1 est thermodynamiquement possible ($E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$) et **cinétiquement rapide**.
 $E_M = E_a = E_c$ et $i_a = -i_c$ (courant fort → **vitesse importante**)

20/03/2022



La réaction entre Ox_2 et Red_1 est thermodynamiquement possible ($E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$) et **cinétiquement lente**.
 $E_M = E_a = E_c$ et $i_a = -i_c$ (courant faible → **vitesse faible**)



La réaction entre Ox_2 et Red_1 est thermodynamiquement possible ($E_{2,thermo} > E_{1,thermo}$) et **cinétiquement bloquée**.
 $E_M = E_a = E_c$ et $i_a = -i_c = 0$ (courant nulle → **vitesse nulle**)

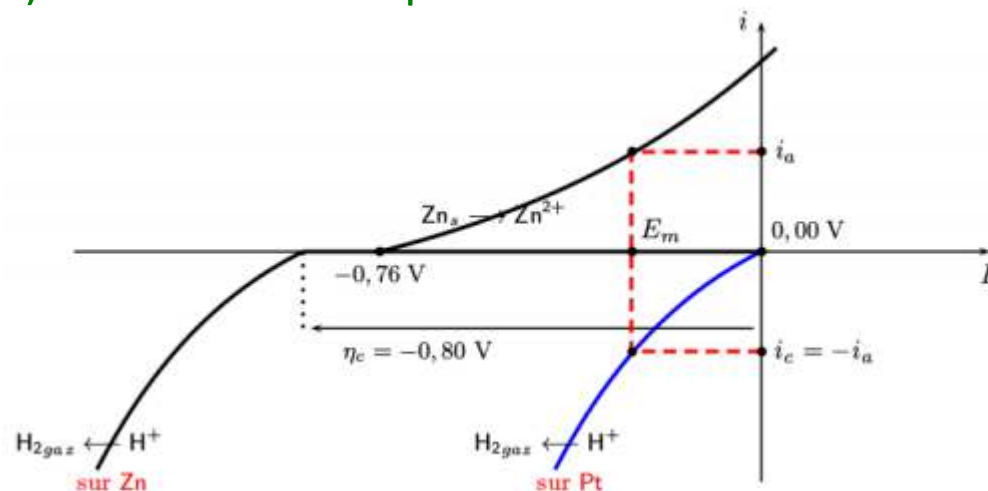
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Un exemple de blocage cinétique

Lorsque l'on plonge une lame de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique, on peut être surpris par l'absence de réaction. En effet, le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ possède un potentiel standard $E^\circ_1 = -0,76 \text{ V}$ qui est bien inférieur à celui du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ qui est $E^\circ_2 = 0,00 \text{ V}$ (la réaction est thermodynamiquement possible). On aurait dû observer la réaction : $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$.

L'explication s'obtient en observant les courbes intensité-potentiel correspondantes (figure ci-contre). On observe qu'il existe une surtension cathodique $\eta_c = -0,80 \text{ V}$

importante pour la réduction de H^+ lorsque le transfert électronique s'effectue sur le zinc. Cette surtension traduit une cinétique très lente qui est la cause de l'absence de réaction.



En revanche, si l'on plonge dans l'acide en même temps que le zinc un fil de platine, on observe immédiatement qu'il y a réaction.

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Action d'un cation métallique sur un métal: Cimentation

Définition: La cimentation est la réduction d'un cation métallique M^{n+} d'un métal M par un métal M' .

Application n°9

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité –potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées sur la figure suivante.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.

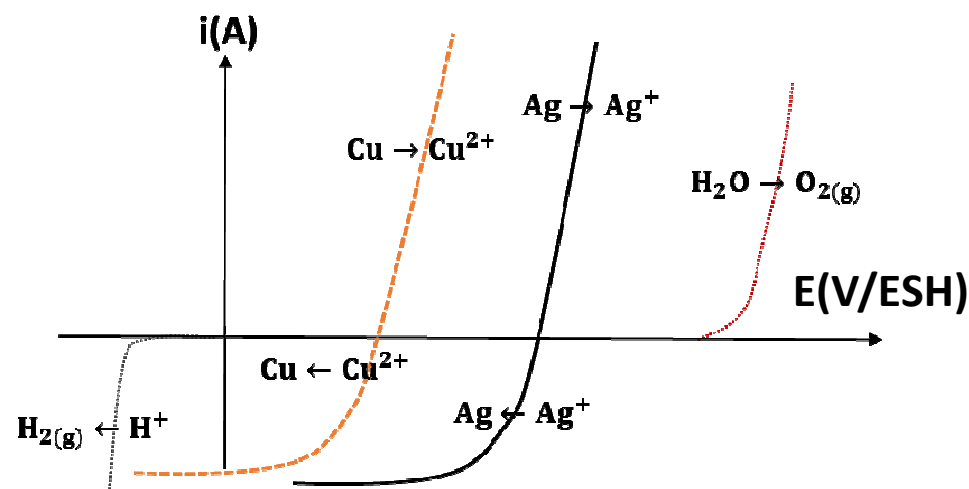
2. Comment appelle-t-on l'effet du cuivre ($Cu_{(s)}$) sur l'ion Argent (Ag^+) ?

3. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).

Données à 298 K et pH=0:

$E^\circ(Ag^+/Ag_{(s)}) = 0,80V/ESH$; $E^\circ(Cu^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34V/ESH$; $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0V/ESH$; $E^\circ(H_2O/H_{2(g)}) = 0V/ESH$

20/03/2022



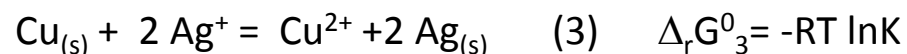
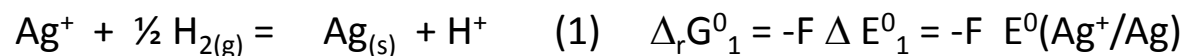
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°9 (Corrigé)

1. La réaction qui a lieu s'écrit : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Détermination de la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K:

1^{ère} Méthode: Méthode utilisant l'enthalpie libre standard



On remarque que : $(3) = 2 \times (1) - (2)$ donc

$$\Delta_r G^0_3 = 2 \Delta_r G^0_1 - \Delta_r G^0_2$$

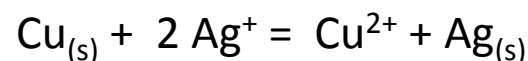
$$-RT \ln K = -2F E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 2F E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$-RT \ln K = -2F (E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))$$

$$\log_{10} K = \frac{(E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}))}{0,03}$$

$$K = 10^{\frac{(E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}))}{0,03}}$$

2^e Méthode: unicité du potentiel



A l'équilibre : $E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log_{10} [\text{Ag}^+] = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\log_{10} \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right) = \log_{10} K = \frac{(E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}))}{0,03}$$

$$K = 10^{\frac{(E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}))}{0,03}}$$

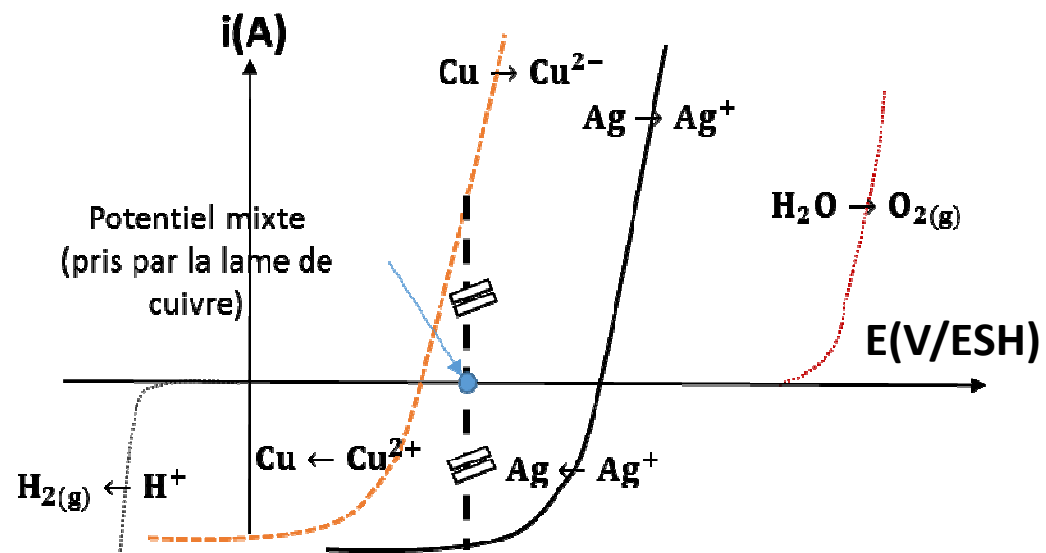
AN: $K = 2,15 \cdot 10^{15} \gg 1$: la réaction est quantitative (quasi-totale)

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°9 (Corrigé-suite)

2. C'est la cémentation de l'argent par le cuivre

3. On recherche un potentiel unique (potentiel mixte), pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et non nuls. Ce potentiel est placé à la figure ci-contre. Il résulte une réaction rapide : on assiste à une oxydation du cuivre et à une réduction des ions argent à une intensité significative, et donc à une vitesse significative

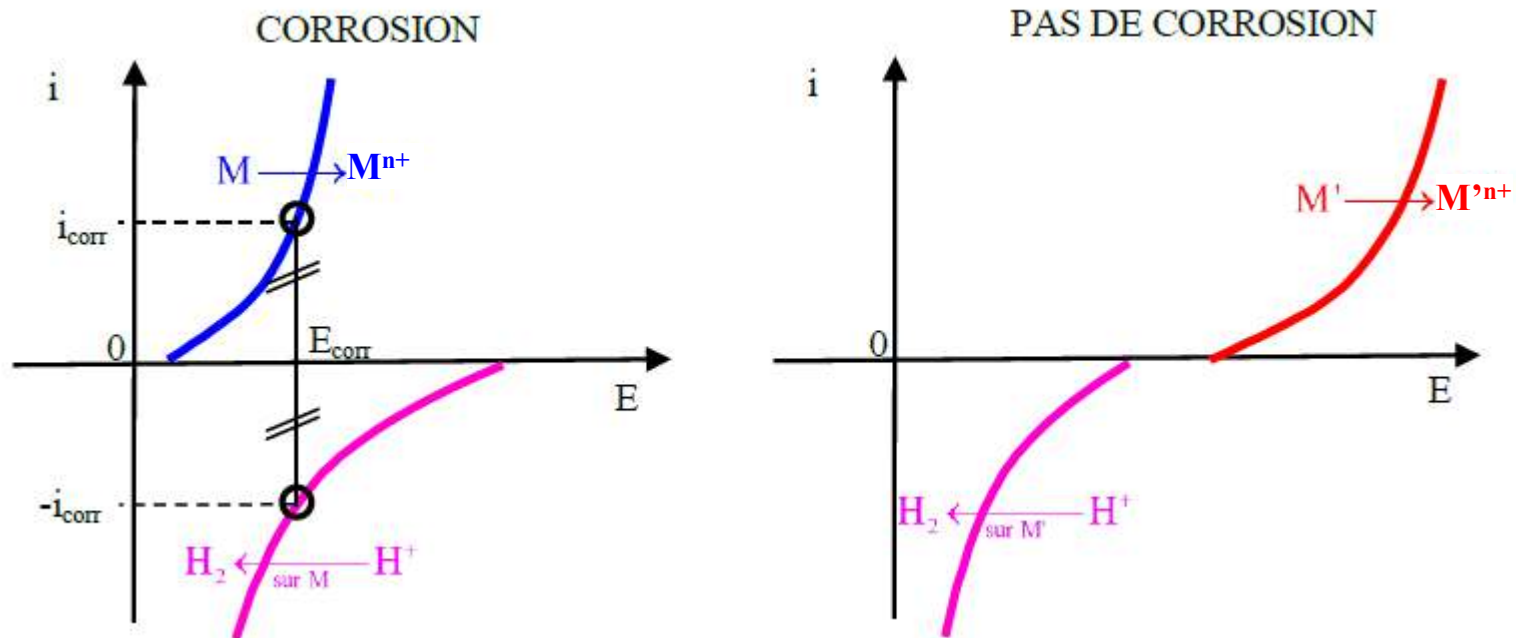


C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

L'oxydation d'un métal par H^+ s'interprète simplement. On regarde si la courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation du métal et celle relative à la réduction de H^+ sur ce métal conduisent à une intensité d'oxydation (appelée ici intensité de corrosion i_{corr}) quasi-nulle ou pas. Le potentiel mixte pris par le système est appelé potentiel de corrosion E_{corr} .

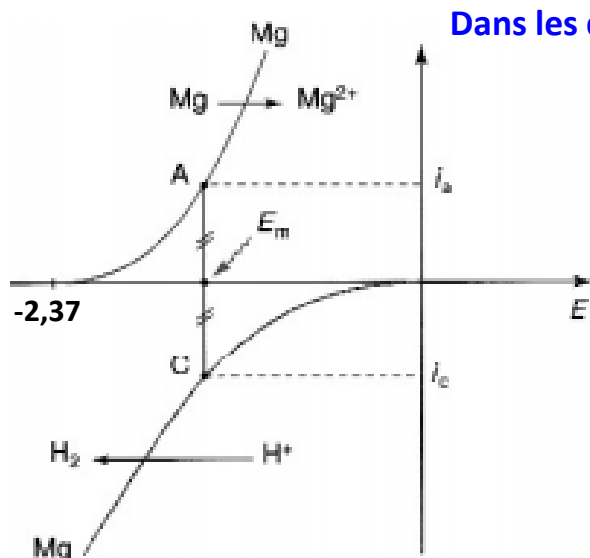
Sur la figure ci-dessous, le métal M est corrodé alors que M' ne l'est pas.



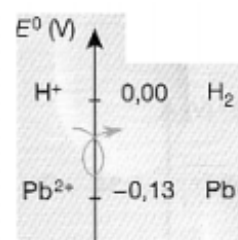
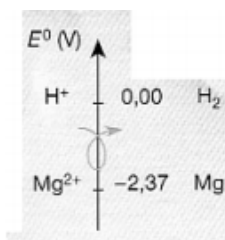
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

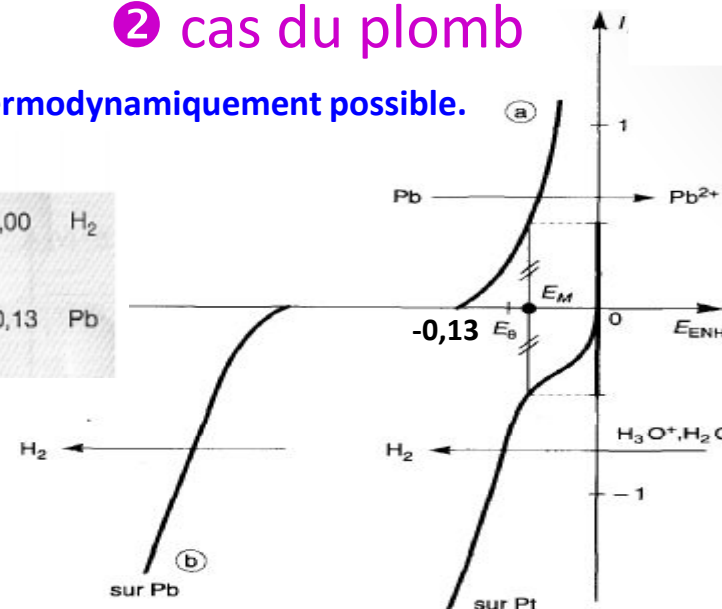
① cas du magnésium



Dans les deux cas la réaction est thermodynamiquement possible.



② cas du plomb



L'analyse des courbes intensité – potentiel montre qu'il existe une zone commune de potentiel où les deux demi-réactions rédox peuvent se produire simultanément.

On observe une attaque du magnésium avec dégagement gazeux de dihydrogène selon : $Mg + 2H_{aq}^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_{2(g)}^{\uparrow}$.

Mais il ne se passe rien, même avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce qui prouve l'existence d'un blocage cinétique, dû à une forte surtension du couple H_{aq}^+/H_2 sur plomb et à l'absence de potentiel mixte comme le montre la courbe ci-contre.

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

Les deux réactions sont alors :

Sur le plomb : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

Sur le platine : $2H_{aq}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}^{\uparrow}$

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

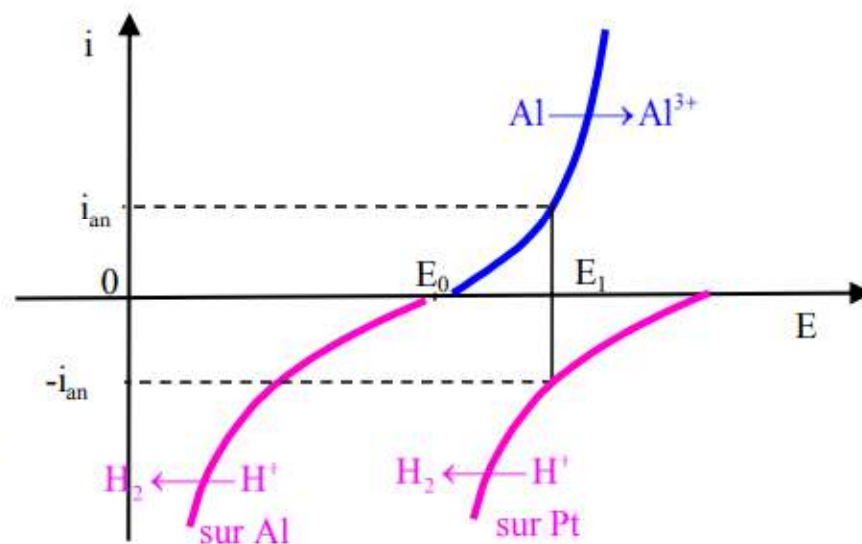
Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

③ cas de l'aluminium

L'aluminium (très pur) n'est pas attaqué par les solutions acides. Ceci s'explique par le fait qu'il existe une importante surtension cathodique au contact de l'aluminium pour la réduction des ions H^+ . Une plaque d'aluminium plongée dans la solution prend un potentiel mixte E_0 (potentiel d'abandon) correspondant à une intensité globale nulle. Les intensités anodiques et cathodiques sont, elles aussi, quasiment nulles. On n'observe donc aucune réaction chimique.

Si on touche la plaque d'aluminium avec un fil de platine, on peut observer un important dégagement gazeux, preuve de la réduction effective des ions H^+ . L'électrode "complexe" (aluminium + platine réunis électriquement) a pris un potentiel à l'équilibre E_1 qui, ici encore, correspond à un courant global nul. Mais, cette fois, les intensités anodique (i_{an}) et cathodique ($i_{cat} = -i_{an}$) sont importantes : l'aluminium est oxydé et passe en solution et de l'hydrogène se dégage au contact du platine.

Remarque : l'aluminium impur peut être attaqué par les acides, les impuretés jouant le même rôle que le platine.



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

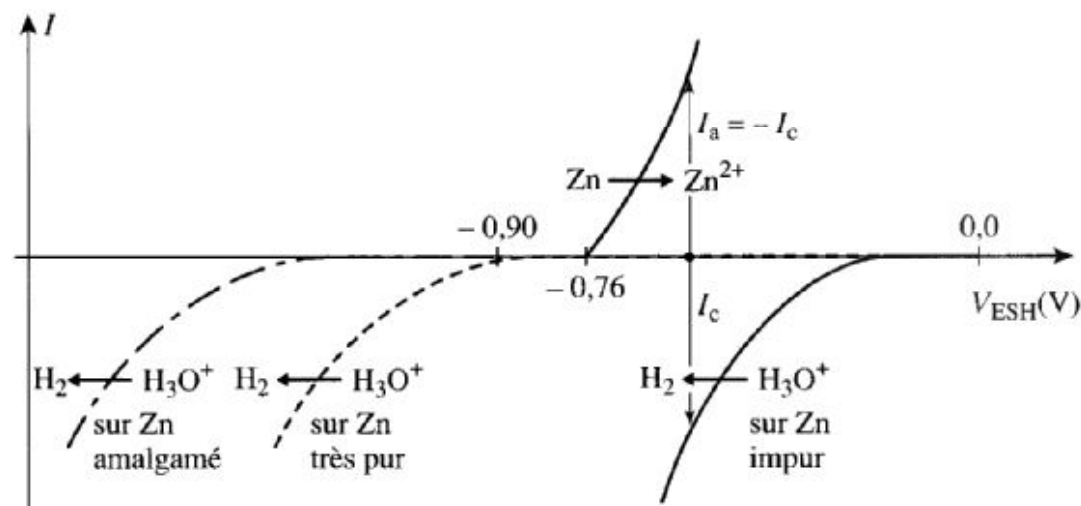
Action des acides sur les métaux: Corrosion des métaux

④ cas du zinc

Bien que la constante d'équilibre K° de la réaction : $2H_{aq}^+ + Zn \rightarrow H_{2(g)} + Zn^{2+}$ soit à 298 K de l'ordre de 10^{25} , le dégagement de H_2 observé est très variable.

Il est abondant avec un métal impur, il devient très faible avec du zinc pur et pratiquement nul avec du zinc amalgamé (alliage zinc – mercure).

Cet exemple met en évidence le rôle des surtensions pour l'existence ou non d'un potentiel mixte pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et non nuls et le blocage cinétique qui en découle.



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°10

L'expérience montre, qu'une lame de Nickel se corrode en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+), à $pH = 1$.

On admettra que la surtension du couple $H^+/H_{2(g)}$ est nulle sur le nickel ($\eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = 0V$). La pression partielle du gaz vaut 1,0 bar

On suppose que le système $Ni^{2+}/Ni_{(s)}$ est rapide et que le potentiel d'équilibre à pH compris entre 0 et 8 est $E(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) = -0,40 V/ESH$.

1. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi le nickel est attaqué par cette solution.
2. Définir et schématiser, sur les courbes tracées, le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de nickel dans un milieu corrosif.
3. Que se passe-t-il, si on augmente le pH de la solution jusqu'à 7 ? Justifier la réponse.

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n° 10 (corrigé)

1. Espèces électroactives (celles qui contribuent aux réactions électrochimiques): H^+ et Ni

Remarque: Un métal plongé dans un milieu corrosif présente à sa surface des zones anodiques et des zones cathodiques.

Ni est oxydé en Ni^{2+} et H^+ est réduit en $H_{2(g)}$ sur l'électrode du nickel

Pour interpréter ces résultats, on doit tracer sur le même graphe la courbe d'oxydation du nickel et celle de réduction de H^+ sur le nickel.

Zone cathodique de l'électrode du nickel: Réduction de H^+ : $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) = -0,06 \text{pH} \quad \text{pH}=1 \Rightarrow E_{H^+/H_2} = -0,06 \text{V/ESH}$$

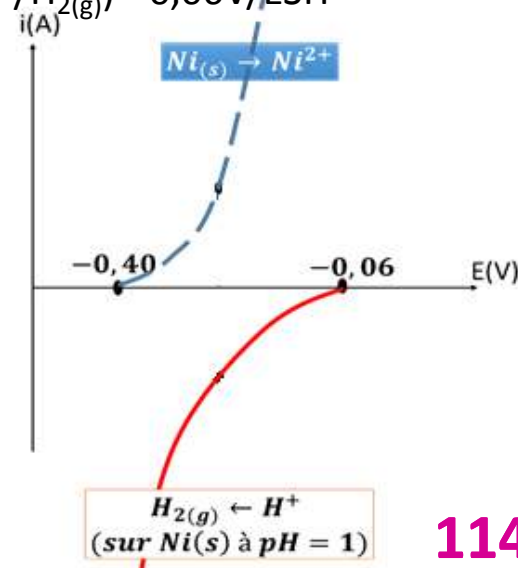
or $\eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = 0\text{V}$ donc le potentiel seuil de réduction de H^+ sur Ni (potentiel auquel un courant cathodique significatif traverse l'électrode) est : $E_{\text{red}} = E(H^+/H_{2(g)}) + \eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -0,06\text{V/ESH}$

Zone anodique: Oxydation du nickel: $Ni_{(s)} \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$

$E(Ni^{2+}/Ni_{(s)}) = -0,4 \text{V/ESH}$ $Ni^{2+}/Ni_{(s)}$ est un système rapide

D'après les courbes intensité-potentiel obtenues, on peut dire que la réaction est cinétiquement favorable. La réduction de $H^+/H_{2(g)}$ sur le nickel permet d'avoir un potentiel mixte.

La lame de nickel sera attaquée et un dégagement de dihydrogène aura lieu.



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n° 10 (corrigé-suite)

La corrosion humide d'un métal nécessite un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (l'électrolyte). C'est un processus électrochimique mettant en jeu :

- un conducteur métallique permettant la circulation des électrons entre les zones anodique et cathodique
- un électrolyte par l'intermédiaire duquel l'anode et la cathode sont en contact

On forme ainsi une pile appelée pile de corrosion.

Un métal plongé dans un milieu corrosif présente à sa surface des zones anodiques et des zones cathodiques.

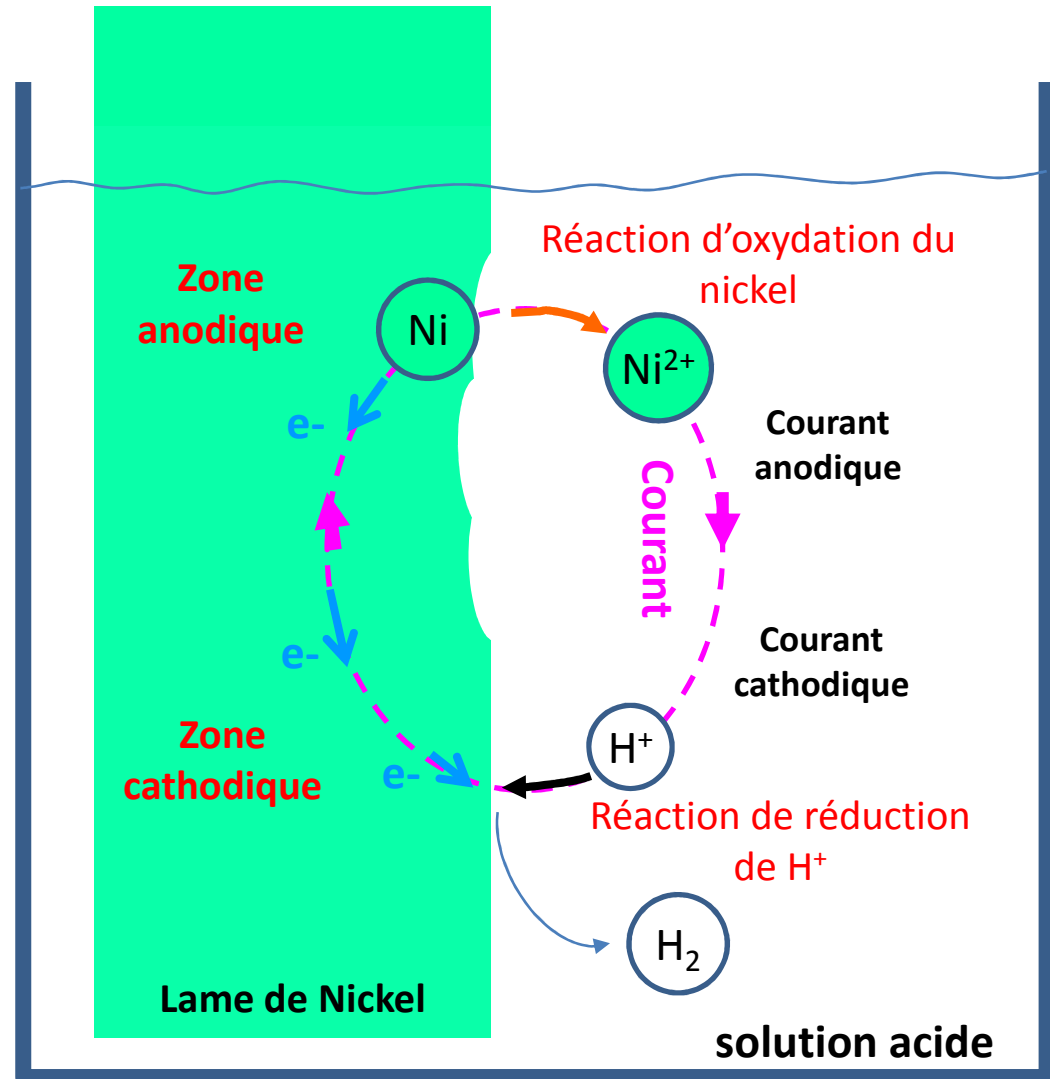


Schéma simplifié de la corrosion d'une lame de nickel par une solution acide

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n° 10 (corrigé-suite)

2. Le potentiel de corrosion est défini comme le **potentiel auquel le courant d'oxydation du métal est égal à l'opposé du courant de réduction de l'oxydant présent dans le milieu corrosif**. Il s'agit d'un potentiel d'équilibre (potentiel mixte). Position (voir sur le graphe)

3. La lame de Nickel n'est pas attaquée à pH=7.

Une 1^{ère} Justification

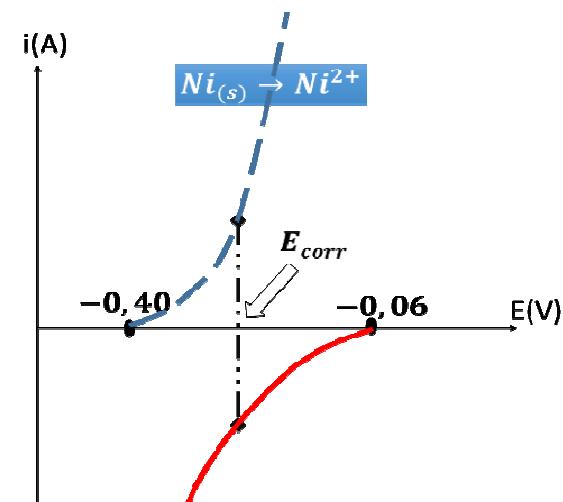
$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,42\text{V} < E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,4\text{V} \Rightarrow$ la réaction entre Ni et H^+ est **thermodynamiquement impossible spontanément: la réaction ne se produit pas forcément**.

Une 2^e Justification

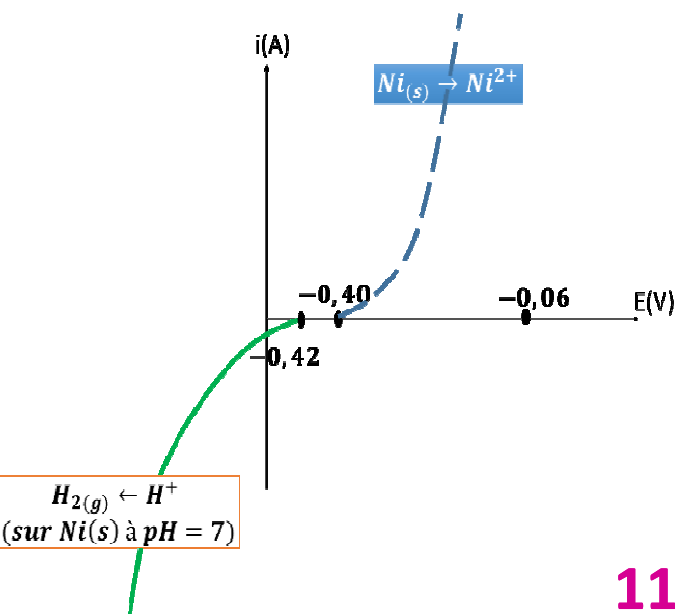
Si le pH devient égal à 7, le potentiel seuil d'oxydation de H^+ (potentiel auquel un courant cathodique significatif traverse l'électrode) devient :

$$E'_{\text{red}} = E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) + \eta_{\text{c},0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,06 \times 7 - 0 = -0,42\text{V}$$

D'après la nouvelle allure des courbes $i=f(E)$ **on remarque une absence d'un potentiel mixte**. La réaction de corrosion devient ainsi cinétiquement défavorable.



$\text{H}_{2(g)} \leftarrow \text{H}^+$
(sur $\text{Ni}_{(s)}$ à pH = 1)



$\text{H}_{2(g)} \leftarrow \text{H}^+$
(sur $\text{Ni}_{(s)}$ à pH = 7)

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°11

L'expérience montre, qu'une lame d'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+), à $pH = 1$.

1. Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par cette solution.
2. Que se passe-t-il, si on touche la lame d'étain de la question précédente, par un fil de platine ? Indiquer pour chaque électrode les réactions qui ont lieu. Justifier la réponse.

Données:

- On suppose que le système $Sn^{2+}/Sn(s)$ est rapide et que le potentiel d'équilibre à $pH=1$ est $E(Sn^{2+}/Sn(s)) = -0,32 \text{ V/ESH}$.
- Surtension cathodique sur l'étain : $\eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -0,40 \text{ V}$
- Surtension cathodique sur platine : $\eta'_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -0,10 \text{ V}$
- La pression partielle du gaz vaut 1,0 bar

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°11 (Corrigé)

1. Espèces électroactives (celles qui contribuent aux réactions électrochimiques): H^+ et Sn

$\Rightarrow H^+$ peut se réduire et Sn peut s'oxyder

Pour interpréter les résultats observés, on doit tracer sur le même graphe la

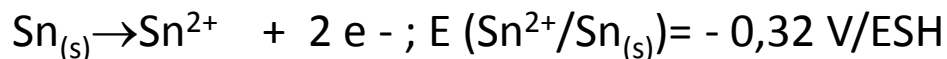
courbe d'oxydation de l'étain et celle de réduction de H^+ sur l'étain.

Zone cathodique : Réduction de H^+ : $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) = -0,06 \text{ pH} \quad \text{pH}=1 \Rightarrow E_{H^+/H_2} = -0,06 \text{ V/ESH}$$

or $\eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -0,40 \text{ V}$ donc le potentiel seuil de réduction de H^+ sur l'étain (potentiel auquel un courant cathodique significatif traverse l'électrode) est : $E_{\text{red}} = E(H^+/H_{2(g)}) + \eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -0,46 \text{ V/ESH}$

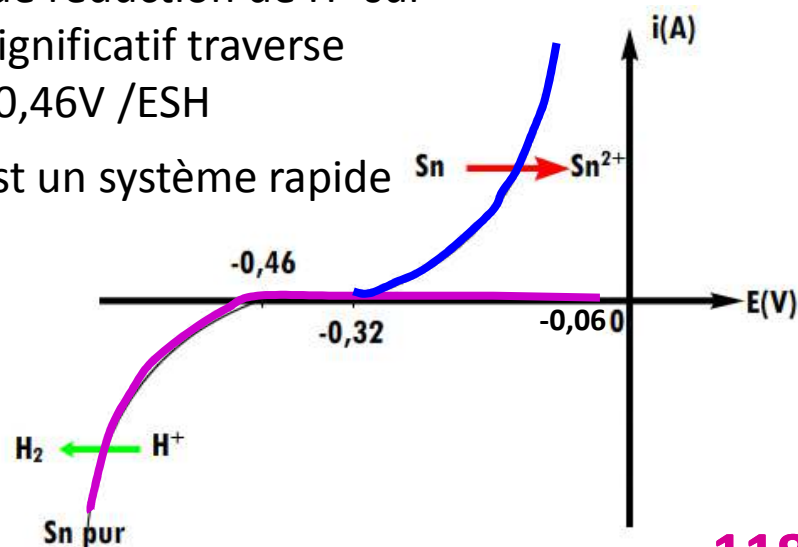
Zone anodique : Oxydation de l'étain : $Sn^{2+}/Sn_{(s)}$ est un système rapide



L'existence de potentiel mixte tel que $i_c = -i_a = 0$, prouve que la réaction (corrosion de Sn par H^+) est cinétiquement défavorable. La surtension de $H^+/H_{2(g)}$ sur l'étain « Sn » permet d'éviter l'existence d'un potentiel mixte tel que $i_c = -i_a \neq 0$.

Remarques: 1-Parfois seul un raisonnement très qualitatif est attendu. Dans ces conditions, l'allure et la position relative des courbes i-E suffisent pour répondre à la question posée.

2-Un métal plongé dans un milieu corrosif présente à sa surface des zones anodiques et des zones cathodiques.



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°11 (Corrigé-suite)

2. Espèces électroactives (celles qui contribuent aux réactions électrochimiques): H⁺ et Sn

⇒ H⁺ se réduit et Sn s'oxyde

Pour interpréter les résultats observés, on doit tracer sur le même graphe la courbe d'oxydation de l'étain et celle de réduction de H⁺ le platine.

Zone cathodique : Réduction de H⁺: $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \right) = -0,06\text{pH} \quad \text{pH}=1 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,06\text{V/ESH}$$

or $\eta'_{\text{c},0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = -0,1\text{V}$ donc le potentiel seuil de réduction de H⁺ sur Pt (potentiel auquel un courant cathodique significatif traverse l'électrode) est :

$$E'_{\text{red}} = E(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) + \eta'_{\text{c},0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = -0,16\text{V/ESH}$$

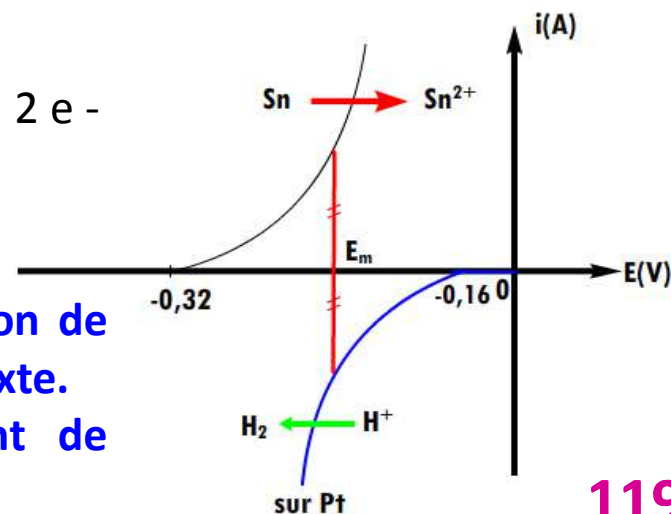
Zone anodique : Oxydation de l'étain: $\text{Sn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$

$$E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}) = -0,32\text{V/ESH}$$

Sn²⁺/Sn_(s) est un système rapide

La réaction est cinétiquement favorable. La réduction de H⁺/H_{2(g)} sur le platine permet d'avoir un potentiel mixte.

La lame d'étain sera attaquée et le dégagement de dihydrogène aura lieu sur la lame de platine.



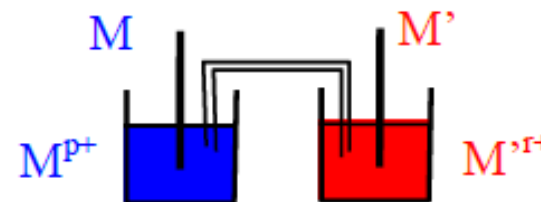
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Réaction spontanée dans une pile

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

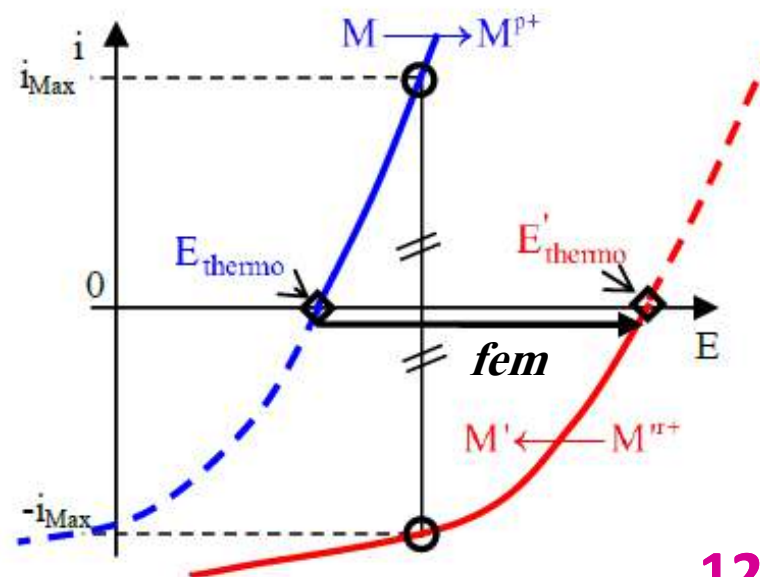
Etudions, le fonctionnement d'une pile constituée :

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

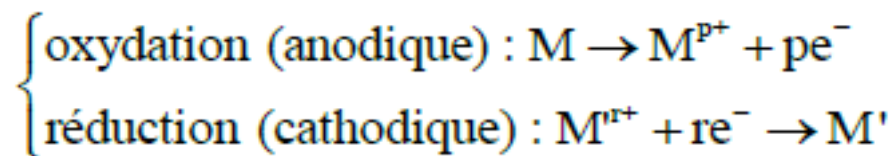
-si on branche aux bornes de la pile un voltmètre (de grande impédance), l'intensité i débitée par la pile est quasi-nulle. Dans ces conditions, on a $i = i_a = -i_c = 0$. L'abscisse des points représentatifs du système (repérés par $\diamond$) correspond au potentiel de Nernst des deux couples mis en jeu. La force électromotrice fem de la pile se lit directement sur le graphe entre ces points. La lame métallique M' se trouve, bien sûr, au pôle positif de la pile.



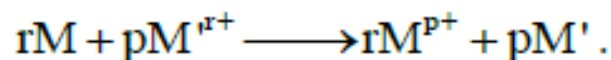
C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Réaction spontanée dans une pile (suite)

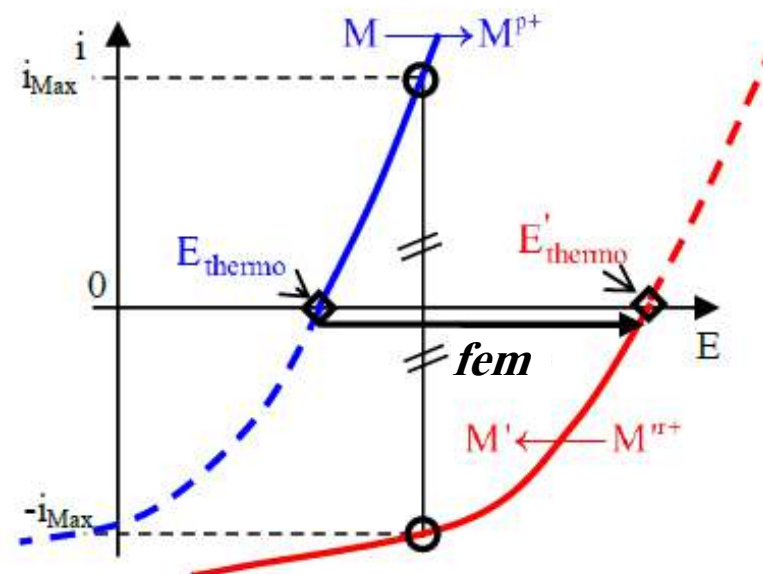
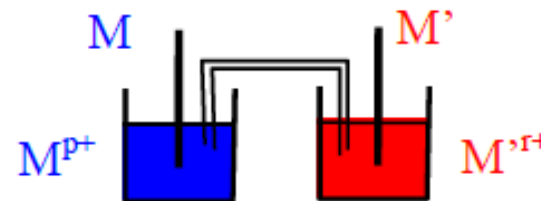
- si la pile est en court-circuit, les deux électrodes prennent le même potentiel $E_A = E_C$. La pile débite une intensité i dans le circuit extérieur : $i = i_a = -i_c \neq 0$. On trouve alors l'intensité maximale i_{Max} que peut débiter la pile. Les points représentatifs du systèmes (repérés par **O**) permettent de retrouver les réactions aux électrodes:



La transformation chimique spontanée qui intervient dans la pile est donc modélisée par l'équation de réaction :



Remarque : le potentiel $E = E_A = E_C$ est, ici, un potentiel mixte car il met en jeu deux couples rédox différents



C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n°12

On considère une pile constituée:

- d'une électrode de zinc plongeant dans 100 ml d'une solution de ZnSO_4 à 0,10 M
- et d'une électrode de cuivre plongeant dans 100 ml d'une solution de CuSO_4 à 0,10 M.

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.
2. Déterminer la force électromotrice (f.e.m) de la pile ainsi que l'intensité maximale $i_{\max}$ qui peut être débitée.
3. La pile ayant débité la moitié de sa charge, indiquer par rapport à la question précédente la grandeur qui a le plus varié?

Données :

Les systèmes sont rapides

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34\text{V /ESH}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) = -0,76\text{V/ESH}$$

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n° 12 (corrigé)

1.

 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}:$ 

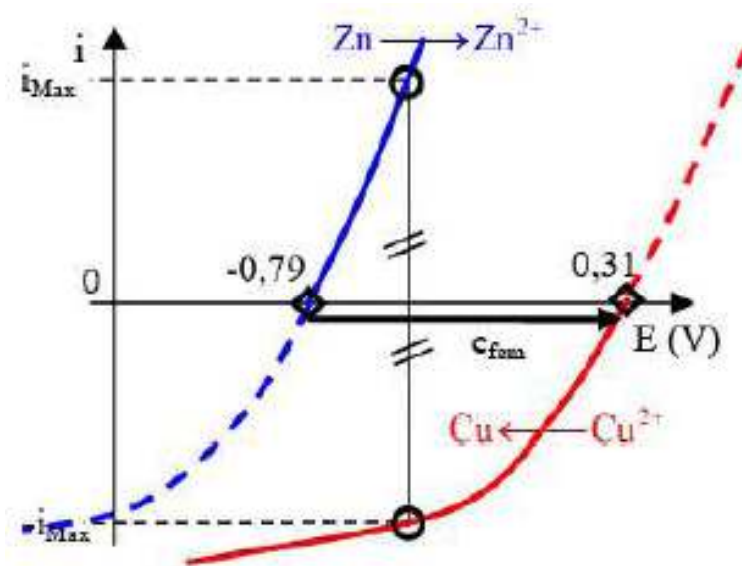
$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\text{AN: } E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} = 0,31\text{V} / \text{ESH}$$

 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)},$ 

$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{AN: } E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} = -0,79\text{V} / \text{ESH}$$

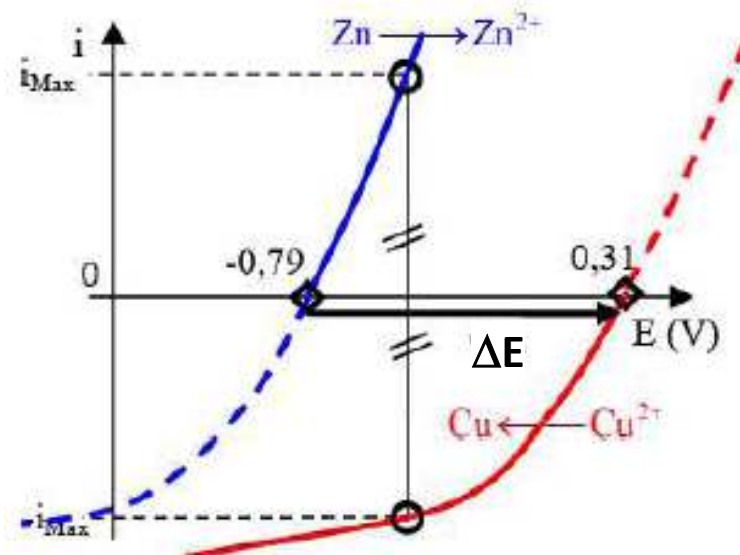


On observe un palier de diffusion pour la réduction des cations métalliques (en solution).

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

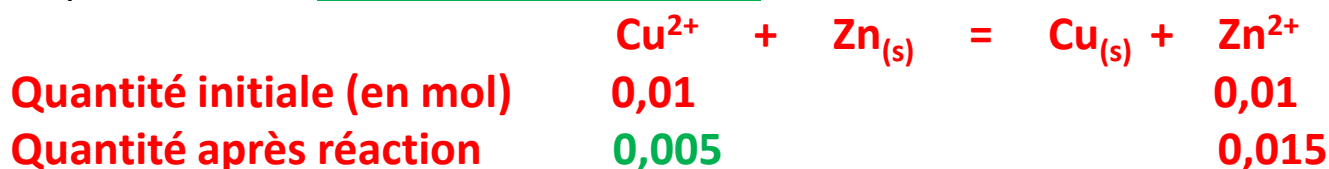
Application n° 12 (corrigé-suite)

2. On lit sur le graphe, pour $i = 0$, la f.e.m de la pile $\Delta E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ V}$. 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.



3.

La pile a débité la moitié de sa charge selon la transformation:



$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}] \quad \text{AN: } E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)})} = 0,30 \text{ V / ESH}$$

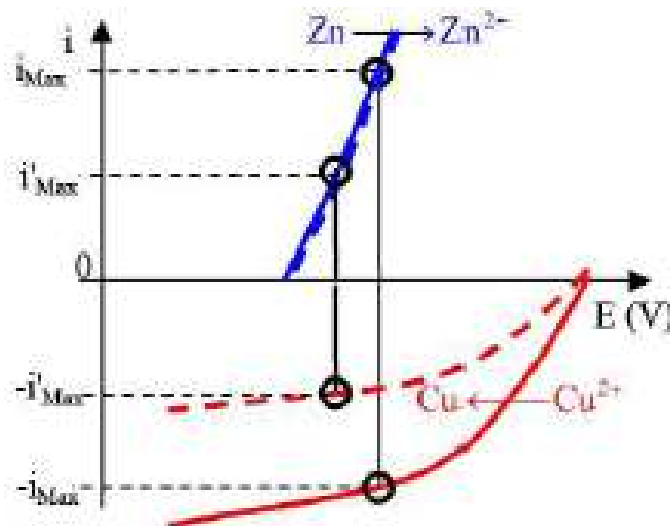
$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} = E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] \quad \text{AN: } E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})} = -0,78 \text{ V / ESH}$$

$$\Delta E' = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,08 \text{ V}.$$

C. Quelques exemples d'utilisation des courbes i-E

Application n° 12 (corrigé-suite)

On montre que la concentration en Cu^{2+} étant réduite de moitié, la hauteur du palier de diffusion est deux fois moins importante. (Les courbes en pointillés sur le graphe représentent l'allure des courbes intensités potentiel lorsque la moitié des ions cuivriques ont été réduits). La valeur de l'intensité maximale i'_{Max} que la pile peut débiter dans ces conditions est alors nettement plus petite que la valeur initiale i_{Max}



1. http://www.lycee-pothier.com/LYCEE/psi/file/physique/poly/chimie/mat_intpot.pdf
2. https://www.cap-concours.fr/sanitaire-et-social/concours-paramedicaux/reviser/reactions-d-oxydoreduction-et-piles-cc_chi_07
3. <http://slideplayer.fr/slide/4109464/>
4. <http://www.ipest.rnu.tn/html/Journee/Cin.pdf>
5. http://www.etienne-thibierge.fr/cours_electroch_2021/25_i-E_td-enonce.pdf
6. <http://www.....>