

CINÉTIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : • surpotentiel, • systèmes rapides et systèmes lents, • nature de l'électrode, • courant limite de diffusion, • vagues successives, • domaine d'inertie électrochimique du solvant.	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Relier, qualitativement ou quantitativement, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir de données fournies. Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.
Utilisation des courbes courant-potentiel Transformations spontanées : • notion de potentiel mixte, • fonctionnement d'une pile électrochimique.	Tracer et utiliser des courbes courant-potentiel. Reconnaitre une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel données. Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.
Transformations forcées : électrolyse, recharge d'un accumulateur.	Mettre en œuvre une électrolyse. Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer. Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité : • de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse, • de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue. Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié. Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse. Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif siège d'une électrolyse.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Identifier piles, électrolyseurs et accumulateurs comme des dispositifs mettant en jeu des conversions entre énergie chimique et énergie électrique.

Pré-requis :

▷ Transformations rédox (PCSI)

▷ Thermodynamique des réactions rédox (SO-LAQ2)

📍 Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : souvent, voire très souvent.

* 2024 : ENS Lyon (couplé avec des réacteurs ouverts, miam!)

* 2023 : tous les sujets sauf e3a.

* 2022 : Mines-Ponts et ENS Lyon.

 À l'oral : souvent.

Plan du cours

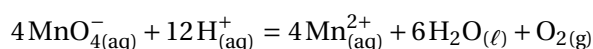
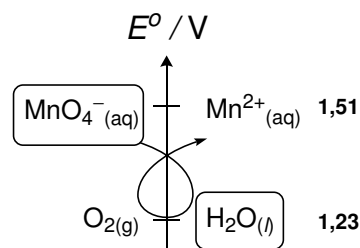
Introduction	3
I. Le courant comme mesure de vitesse	3
I.1 Courant et vitesse d'une réaction rédox	3
I.2 Courbes courant-potentiel	6
I.3 Montage expérimental	7
II. Interprétation de l'allure des courbes courant-potentiel	8
II.1 Mécanisme d'une réaction électrochimique	8
II.2 Cas de limitation par le transfert de charge	9
II.2.a Notion de potentiel rédox d'équilibre	9
II.2.b Systèmes rapide et lent	11
II.2.c Cas de la présence d'un seul membre du couple	13
II.3 Cas de limitation par le transport de matière	14
II.3.a Palier de diffusion	14
II.3.b Absence de palier de diffusion	18
II.4 Observation de vagues successives	20
III. Étude de la cinétique des transformations rédox spontanées	22
III.1 Potentiel mixte	22
III.2 Application aux piles	23
III.2.a Aspect thermodynamique	23
III.2.b Aspect cinétique	23
III.2.c Optimisation	26
IV. Étude de la cinétique des transformations rédox forcées	26
IV.1 Aspect thermodynamique	26
IV.2 Aspect cinétique	27
IV.3 Optimisation	28
IV.4 Accumulateur	30
Synthèse	31

Introduction

Dans le précédent chapitre, l'aspect thermodynamique des réactions rédox a été étudié via les diagrammes potentiel-pH et l'étude des potentiels rédox standard (INP1).

La seule étude de la thermodynamique ne permet pas toujours d'étudier une réaction. En particulier, une réaction thermodynamiquement spontanée ne peut pas avancer si elle est cinétiquement bloquée.

C'est par exemple le cas du permanganate de potassium et de l'eau. Thermodynamiquement, on constate que le permanganate de potassium est instable dans l'eau. En revanche, les solutions de permanganate de potassium sont tout à fait stables sur des durées raisonnables : la réaction est donc **cinétiquement bloquée**.



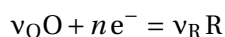
Ce chapitre étudie la vitesse des transformations rédox via la vitesse du transfert électronique qui se déroule entre un oxydant et un réducteur au contact d'un conducteur métallique.

I. Le courant comme mesure de vitesse

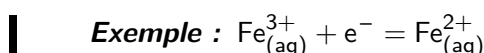
L'objectif de cette partie est d'étudier la vitesse de la **transformation rédox** suivante :

I.1 Courant et vitesse d'une réaction rédox

On considère une réaction de réduction se déroulant à la surface d'une électrode :



en notant O l'espèce oxydante et R l'espèce réductrice et ν_i les nombres stœchiométriques.



Par définition, la vitesse (non volumique, en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une réaction s'écrit :

.....

Ici, dans le sens de la réduction, la vitesse ν_{Red} s'écrit :

.....

.....

avec, en particulier, n_e le nombre **de moles** d'électrons.

Propriété : loi de Faraday

La **loi de FARADAY** donne le lien entre le **nombre de moles d'électrons échangés** n_e et la **charge** q :

$$q = n_e \mathcal{F}$$

où $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de FARADAY.

La vitesse de la réaction devient :

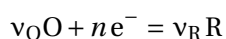
.....

.....

.....

On reconnaît l'expression de l'intensité $i(t) = \frac{dq}{dt}(t)$.

Il en est de même pour le sens de l'oxydation :



La vitesse de la réaction s'écrit :

.....

.....

.....

Important

On prend, par convention :

- $i_{\text{Ox}} > 0$ pour l'**oxydation** ;
- $i_{\text{Red}} < 0$ pour la **réduction**.

Définition : vitesse d'une réaction électrochimique

La **vitesse globale** de la réaction électrochimique a pour expression :

$$v(t) = v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}} = \frac{1}{n\mathcal{F}}(i_{\text{Ox}} + i_{\text{Red}}) = \frac{i(t)}{n\mathcal{F}}$$

Le **courant** a donc pour expression :

$$i(t) = n\mathcal{F}(v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}}) = n\mathcal{F}v(t)$$

Le signe de l'intensité du courant indique le **sens de la transformation électrochimique**.

🗨 **Remarque :** Attention à ne pas confondre n_e le nombre de moles d'électrons qui circule et n , le nombre d'électrons dans l'équation de réaction.

$i > 0$ $v_{\text{Ox}} > v_{\text{Red}}$ Il y a une oxydation : l'électrode est une anode .	$i < 0$ $v_{\text{Ox}} < v_{\text{Red}}$ Il y a une réduction : l'électrode est une cathode .	$i = 0$ $v_{\text{Ox}} = v_{\text{Red}}$ La réaction est à l' équilibre chimique .

La vitesse d'une réaction électrochimique dépend :

- de la **température**;
- des **concentrations** des espèces en solution (donc du pH);
- de la **nature du conducteur métallique** sur laquelle la réaction se déroule;
- de la **surface du conducteur métallique** sur laquelle la réaction se déroule;
- du **potentiel** appliqué à l'électrode.

Parfois, la donnée du courant i est remplacée par la **densité de courant** j , la même qu'en physique :

$$i = \iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = j \cdot S \quad (\text{si } \vec{j} \text{ est constante sur la surface } S)$$

La densité de courant a l'avantage d'être **indépendante de la surface** de l'électrode, qui peut différer d'un laboratoire à l'autre ou d'une expérience à l'autre.

Définition : densité de courant

Il est d'usage de mesurer une **densité de courant**, notée j qui permet de **s'affranchir de la surface** du conducteur métallique.

$$j = \frac{i}{S}$$

Unité : $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$

I.2 Courbes courant-potentiel

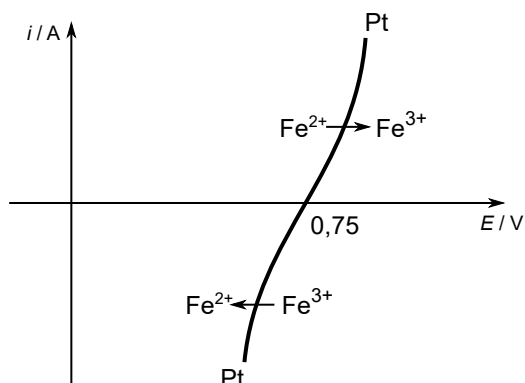
La mesure de l'intensité du courant électrique qui entre ou qui sort de l'**électrode de travail** permet donc d'accéder à la mesure de la **vitesse de la réaction**. Or, la **vitesse** (et donc l'intensité) **dépend du potentiel électrique** du conducteur métallique. Ainsi, le tracé de l'intensité du courant électrique en fonction du potentiel permet l'**étude thermodynamique et cinétique** de la réaction électrochimique.



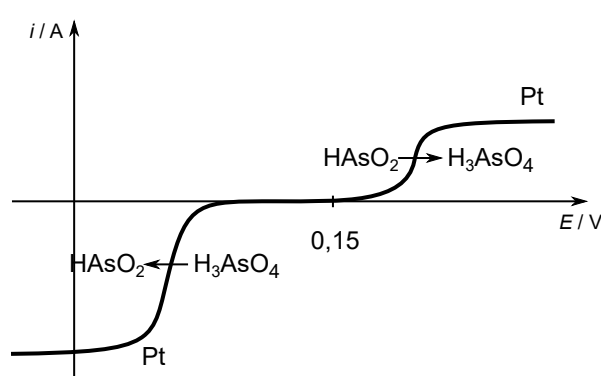
🗨 **Remarque :** Le potentiel n'est pas une grandeur accessible. Expérimentalement, il n'est possible de mesurer que des **différences** de potentiel. La grandeur portée en abscisse est donc, plus rigoureusement, un potentiel du type $e = E - E_{\text{réf}}$.

Les courbes pouvant être enregistrées ont par exemple l'allure suivante :

Fe^{3+} (0,1 mol/L) / Fe^{2+} (0,2 mol/L) sur Pt



H_3AsO_4 (0,2 mol/L) / HAsO_2 (0,1 mol/L) sur Pt



⚙️ Pour aller plus loin : pourquoi les courbes ont-elles cette allure ?

Le courant est **toujours une fonction croissante du potentiel**. Cela provient du fait que l'énergie potentielle des électrons au sein d'un métal vaut $-eV$ et est **d'autant plus faible que le potentiel électrique V est élevé**.

- Si le métal est à un **potentiel électrique élevé**, il a tendance à **accepter des électrons** et est donc le siège d'une **oxydation**. Le **courant** est alors **positif** et d'autant plus positif que le **potentiel** est **élevé**.
- Si le métal est à un **potentiel électrique faible**, il a tendance à **céder des électrons** et est donc le siège d'une **réduction**. Le **courant** est alors **négatif** et d'autant plus négatif que le **potentiel** est **faible**.

Important

L'intensité est **unique** en tout point du circuit. Par ailleurs, l'intensité à l'anode est identique **en valeur absolue** à celle de la cathode :

$$i_{\text{anode}} = -i_{\text{cathode}}$$

I.3 Montage expérimental

Le tracé des courbes courant-potentiel nécessite :

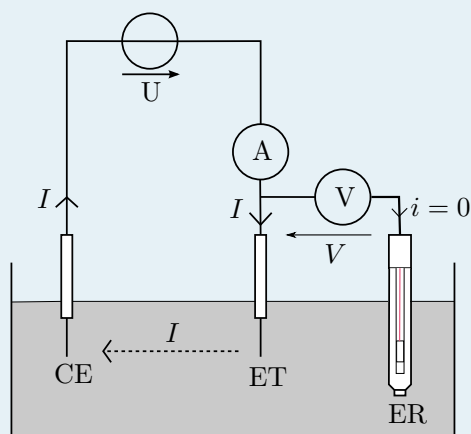
- d'imposer un **potentiel électrique connu** au conducteur métallique ;
- de **mesurer en même temps le courant qui circule** dans le circuit.

Ces deux actions n'étant **pas réalisables en même temps**, il faut utiliser un montage à trois électrodes. Pour avoir accès au potentiel électrique imposé, il faut utiliser une électrode de référence dont le potentiel n'est constant que si elle n'est **pas traversée par un courant**, d'où la nécessité d'une troisième électrode.

Définition : le montage à trois électrodes

Le **montage à trois électrodes** est constitué :

- d'une **électrode de travail** (ET). Elle est le siège de la transformation rédox étudiée (oxydation ou réduction).
- d'une **électrode de référence** (ER) : son potentiel est fixe (si aucun courant ne la traverse).
- d'une **contre-électrode** (CE) : elle est parcourue par le même courant que l'électrode de travail.



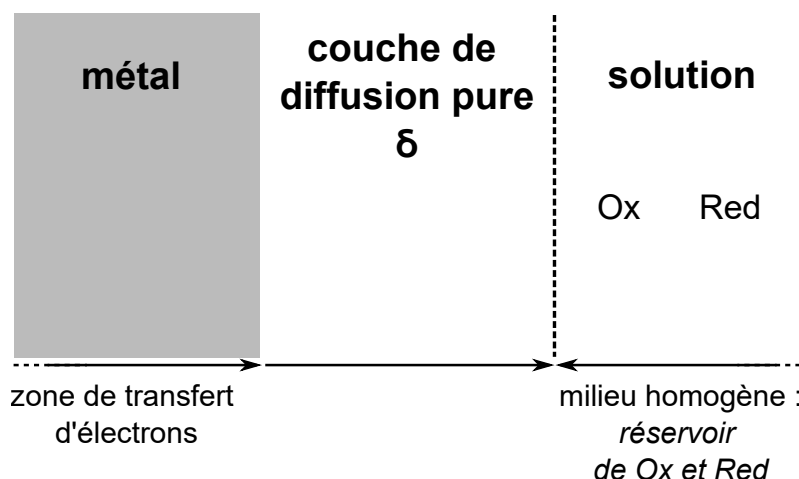
Le **potentiel absolu** de l'électrode de travail est déduit grâce au **voltmètre** qui mesure la **différence de potentiel** entre l'**électrode de travail** et l'**électrode de référence**.

II. Interprétation de l'allure des courbes courant-potentiel

II.1 Mécanisme d'une réaction électrochimique

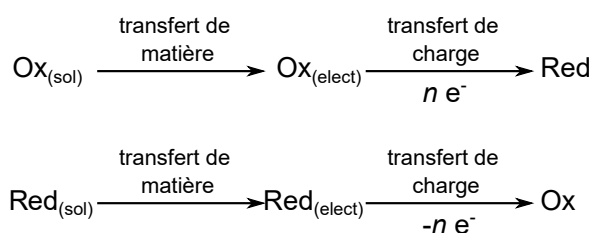
La réaction d'oxydo-réduction se déroulant à la surface d'une électrode de travail possède deux caractéristiques essentielles :

- elle s'accompagne d'un **transfert d'électron(s)** à l'interface métal-solution (*ie.* à la surface de l'électrode);
- des espèces étant consommées à l'électrode, elle nécessite également un **transfert de matière** entre la surface de l'électrode et la solution.



La transformation de Ox en Red (ou de Red en Ox) se fait en deux étapes successives :

- **traversée de la zone de diffusion pure** de Ox ou Red pour passer de la solution homogène à l'électrode;
- **transfert d'électron(s)** au niveau de l'électrode.



Il existe donc deux cas de limitation, c'est-à-dire deux cas différents où le phénomène cinétiquement déterminant n'est pas le même.

$ E - E_{\text{eq}} $ est faible	Le transfert de charge est cinétiquement déterminant.
$ E - E_{\text{eq}} $ est élevée	Le transfert de matière est cinétiquement déterminant.

II.2 Cas de limitation par le transfert de charge

II.2.a Notion de potentiel rédox d'équilibre

Le transfert de charge ne peut se produire que **si les espèces électroactives sont situées à proximité du conducteur** métallique.

Définition : potentiel rédox d'équilibre

Le **potentiel rédox d'équilibre**, noté E_{eq} est la valeur du potentiel E lorsque l'oxydant et le réducteur sont **présents conjointement en solution** et que **le courant est nul**. Il est donné par la relation de NERNST.

$$E_{\text{eq}} = E_{i=0} = E_{\text{Nernst}}$$

Important

Le **potentiel rédox d'équilibre** n'a **aucune raison de valoir le potentiel rédox standard E°** sauf si les oxydants et réducteurs sont dans leur état standard.

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \underbrace{\frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{v_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Red}}^{v_{\text{Red}}}} \right)}_{\neq 0 \text{ sauf si état standard pour tout le monde}}$$

Lorsque le potentiel E est égal au potentiel d'équilibre E_{eq} , le courant est nul par définition. La vitesse de la transformation électrochimique est donc nulle elle aussi. Il n'y a aucun échange d'électrons à l'électrode

Application 1 : calcul de potentiels rédox d'équilibre

✎ Dans chaque cas, calculer le potentiel d'équilibre.

couple et conditions	E° / V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} (0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} (0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,77
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ (0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) / \text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80
$\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{g})} (1 \text{ bar}) ; \text{pH} = 0$	0

II.2.b Systèmes rapide et lent

Définition : système rapide

Un **système** (métal + Ox et/ou Red) est considéré comme **rapide** si une **petite variation du potentiel rédox E** par rapport à E_{eq} conduit à un courant non négligeable.



L'apparition d'un courant est effective dès que $E \neq E_{\text{eq}}$.

Définition : système lent

Un **système** (métal + Ox et/ou Red) est considéré comme **lent** si une **petite variation du potentiel rédox E** par rapport à E_{eq} ne conduit pas à un courant non négligeable.



Il faut alors dépasser largement la valeur de E_{eq} pour voir l'apparition d'un courant.

Important

ATTENTION : cette notion est relative à un système et non à un couple rédox. Elle dépend du **conducteur métallique**.

Ainsi, dire que « le couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est rapide » n'a aucun sens. Dire que « le couple $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est rapide sur platine » a du sens.

Il est possible d'introduire un **critère quantitatif** pour mesurer à quel point le système est **lent** : il faut **comparer le potentiel rédox d'équilibre au potentiel rédox nécessaire pour obtenir une densité de courant donnée** ou une fraction donnée du courant limite. Cette grandeur est appelée sur-potential anodique ou cathodique.

Définition : surpotential de seuil

Le **surpotential de seuil** (ou **surpotential à vide**), noté η , est la différence entre le potentiel rédox de l'électrode de travail lorsque le **courant i devient non négligeable** et celui à l'équilibre E_{eq} .

$$\eta = E_{i \neq 0} - E_{\text{eq}}$$

Unité : volt (V)

● **Remarque** : certains sujets, ouvrage, cours ou examinateur.trices parlent de « surtension » anodique ou cathodique. C'est exactement la même chose et c'était jadis le terme utilisé.

• *Surpotentiel de seuil anodique* :

.....

• *Surpotentiel de seuil cathodique* :

.....

Le surpotentiel dépend du **couple** et du **métal**. Autrement dit, un couple rédox peut avoir un surpotentiel différent sur une électrode ou sur une autre (d'un autre métal).

✍ Application 2 : tracé de courbe courant-potentiel

✎ Tracer la courbe courant-potentiel en réduction du couple $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$, pour une électrode de carbone graphite plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique à $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, surmontée d'une atmosphère ayant une pression partielle en dihydrogène de $p = 0,10 \text{ bar}$, à $25^\circ C$. On précise que le surpotentiel cathodique seuil sur carbone graphite est de $\eta_{c,0} = -0,50 \text{ V}$.

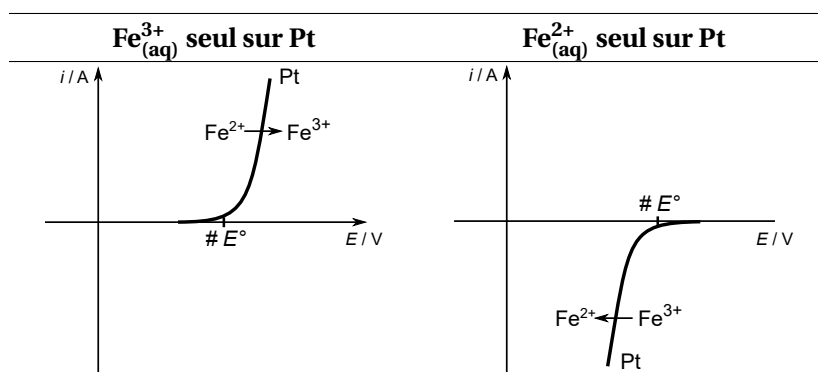
.....

.....

.....

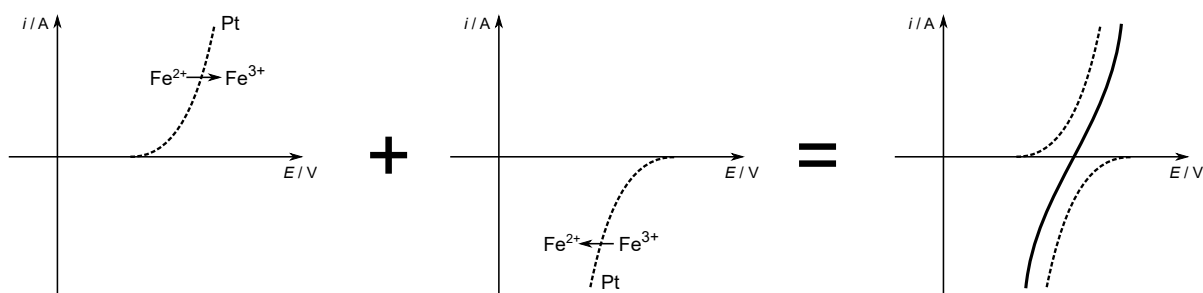
II.2.c Cas de la présence d'un seul membre du couple

Lorsque seul le réducteur (resp. l'oxydant) est présent, seule la vague d'oxydation (resp. de réduction) est observée. De plus, il n'est pas possible de calculer un potentiel d'équilibre, car la relation de NERNST ne s'y applique pas.



● **Remarque :** dans ce type de courbe, le courant tend vers 0 sans jamais couper l'axe des abscisses.

En sommant les deux courbes, la courbe du système « complet » $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est retrouvée :



En effet :

- Si seul $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ est présent, le courant anodique $i_a > 0$ n'est dû qu'à la réaction d'oxydation $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + ne^-$.
- Si seul $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ est présent, le courant cathodique $i_c < 0$ n'est dû qu'à la réaction de réduction $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + ne^- \longrightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Quand les deux espèces sont en solutions, les deux transformations se déroulent **en même temps** et les courants s'ajoutent $i = i_a + i_c$.

Application 3 : tracé de courbe courant-potentiel

➤ Représenter l'allure de la courbe i - E d'une solution contenant des ions chlorure à la concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E_{\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-}^\circ = 1,36 \text{ V}$

.....

.....

.....

💡 **Remarque** : tout comme dans cette application, il faut parfois **prendre des initiatives** pour donner une valeur approchée et cohérente du potentiel d'équilibre. C'est le cas pour les pressions. Par ailleurs, lorsque les surpotentiels de seuil ne sont pas fournis, il faut supposer que le couple est rapide (idéalement en le précisant).

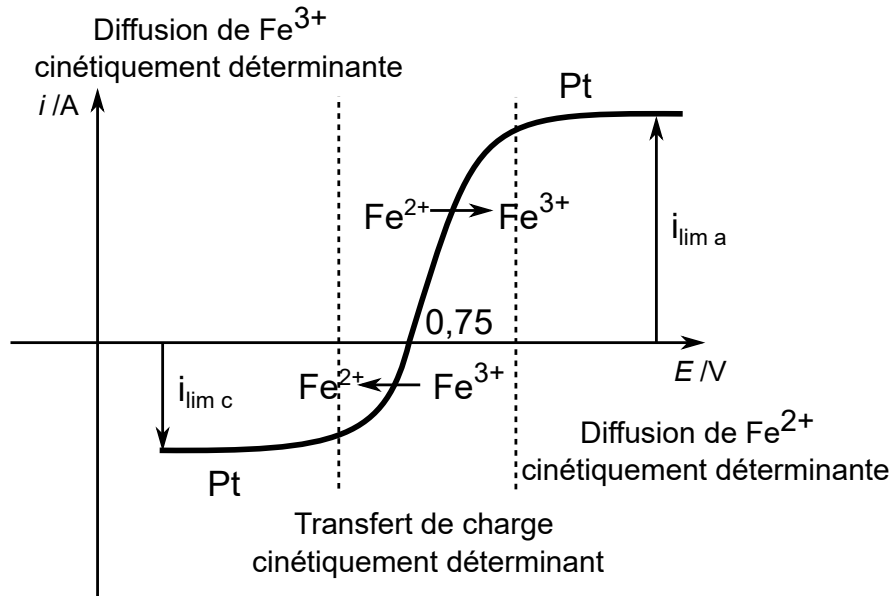
II.3 Cas de limitation par le transport de matière

II.3.a Palier de diffusion

Pour des potentiels appliqués à l'électrode de travail ayant une valeur suffisamment éloignée de $E_{\text{éq}}$, le **transfert de matière par diffusion** devient l'étape cinétiquement déterminante, car le

transfert de charge devient rapide (que le système soit rapide ou lent!). Il apparaît donc un **pallier de diffusion**.

Exemple : courbe courant-potentiel pour une solution contenant des ions fer (II) et fer (III).



L'expression du courant limite de diffusion est obtenue en utilisant la loi de FICK¹ :

$$i_{\text{lim},a} = \frac{n\mathcal{F}SD[\text{Red}]}{\delta} \quad \text{et} \quad i_{\text{lim},c} = -\frac{n\mathcal{F}SD[\text{Ox}]}{\delta}$$

Avec :

- n le nombre d'électrons échangés;
- $\mathcal{F}$ la constante de FARADAY;
- S la surface de l'électrode;
- δ l'épaisseur de la couche de diffusion;
- D le coefficient de diffusion de l'espèce qui s'oxyde ou se réduit à l'électrode.

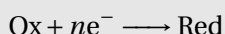
Conséquence

Le **courant limite de diffusion** est proportionnel au **nombre d'électrons** échangés, à la **surface** de l'électrode et à la **concentration** de l'espèce électro-active.

1. voir cours de mécanique des fluides...

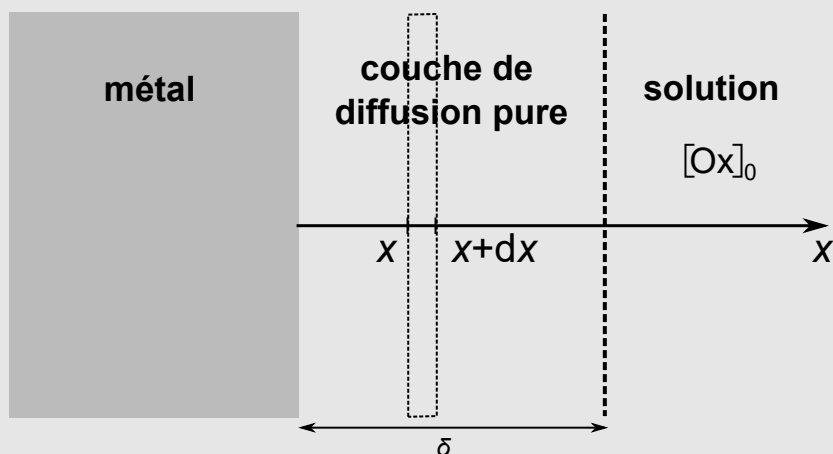
⚙️ **Pour aller plus loin : expression de l'intensité limite de diffusion (hors programme)**

L'étude concerne une réaction de réduction :



mais peut évidemment être transposée à une oxydation.

Dans le cas où le transfert de matière est limitant, la diffusion de l'oxydant noté Ox vers l'électrode est étudiée en supposant un système de symétrie cylindrique.



Hypothèses :

- Ox est transporté dans des conditions de diffusion pure depuis le solvant (concentration homogène $[\text{Ox}]_0$) vers la surface de l'électrode où sa concentration est nulle.
- Dans la zone de diffusion pure, dont la longueur est notée δ , il n'y a que de la diffusion, ni convection (pas d'agitation), ni migration (présence d'un électrolyte fort).
- Le régime est stationnaire.
- En physique, c'est la **densité de particule** (N , en m^{-3}) qui est utilisée. En chimie, on utilise plus volontiers la **concentration en quantité de matière** (c ou $[\text{Ox}]$, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), qui a évidemment le même sens physique.

Bilan de quantité de matière en Ox :

Dans le système de section S compris entre les tranches x et $x + dx$ dans la zone de diffusion pure, le bilan s'écrit :

$$n_{\text{Ox}}(x, t + dt) = n_{\text{Ox}}(x, t) + \underbrace{\delta n^e(x, t)}_{\text{entrant en } x} - \underbrace{\delta n^s(x + dx, t)}_{\text{sortant en } x + dx}$$

Par définition, le vecteur densité de courant de particule (ici, densité de courant), s'écrit en fonction du flux de particule $\Phi_N = \frac{\delta n}{dt}$ comme :

$$\Phi_N = \iint \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Ainsi, le bilan devient :

$$n_{\text{Ox}}(x, t + dt) - n_{\text{Ox}}(x, t) = \iint \vec{j}_{\text{Ox}}(x, t) \cdot d\vec{S} dt - \iint \vec{j}_{\text{Ox}}(x + dx, t) \cdot d\vec{S} dt$$

Sachant que le problème est **unidimensionnel** et que $\vec{j}_{\text{Ox}}$ est **constant** sur la surface S, l'intégration et la projection donnent :

$$\begin{aligned} ([\text{Ox}](x, t + dt) - [\text{Ox}](x, t)) \underbrace{\delta V}_{S dx} &= j_x S dt - j_{x+dx} S dt \\ \frac{[\text{Ox}](x, t + dt) - [\text{Ox}](x, t)}{dt} S &= \frac{j_{\text{Ox}}(x, t) - j_{\text{Ox}}(x + dx, t)}{dx} S \\ \frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial t}(x, t) &= -\frac{\partial j_{\text{Ox}}}{\partial x}(x, t) \end{aligned}$$

Loi de FICK :

$$\vec{j}_{\text{Ox}}(x, t) = -D \overrightarrow{\text{grad}} [\text{Ox}](x, t) \quad \text{soit, à 1D :} \quad j_{\text{Ox}}(x, t) = -D \frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial x}(x, t)$$

Injectée dans l'équation de conservation,, il vient :

$$\boxed{\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial t}(x, t) = D \frac{\partial^2 [\text{Ox}]}{\partial x^2}(x, t)} \quad (\text{équation de diffusion})$$

En régime stationnaire, $\frac{\partial [\text{Ox}]}{\partial t}(x, t) = 0$ et les dérivées partielles spatiales deviennent des dérivées droites. Le problème se ramène donc à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 [\text{Ox}]}{dx^2} = 0 \Rightarrow [\text{Ox}](x) = ax + b$$

Conditions aux limites :

- $[\text{Ox}](x = 0) = 0$ car la réaction de réduction de Ox en Red est instantanée à la surface de l'électrode.
- $[\text{Ox}](x = \delta) = [\text{Ox}]_0$ car la solution est homogène loin de l'électrode.

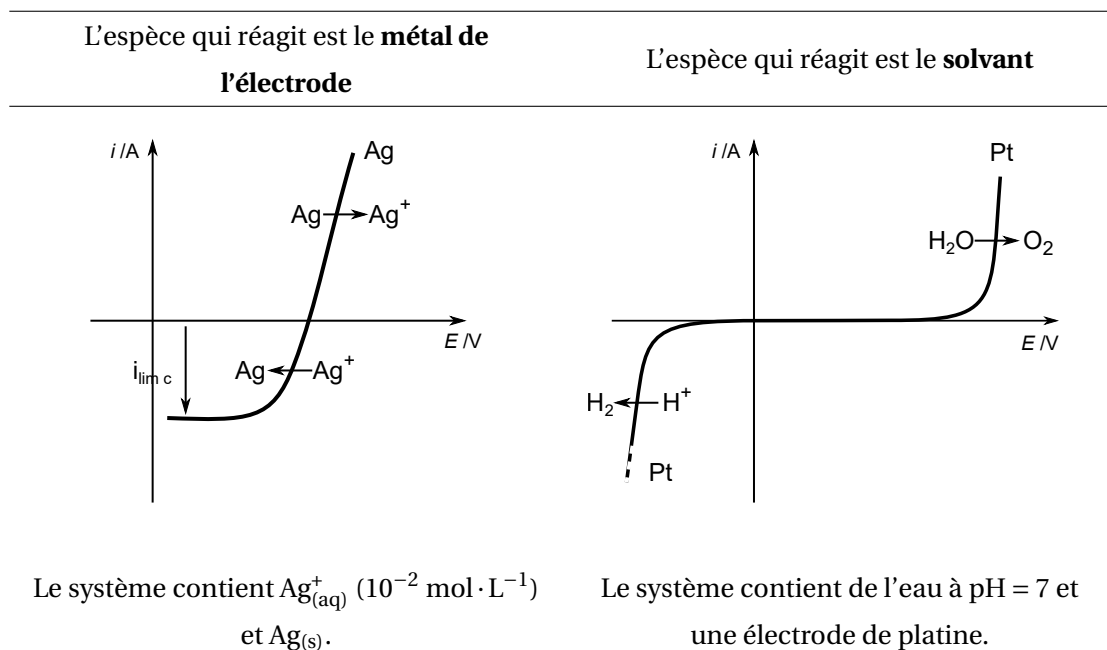
$$[\text{Ox}](x) = [\text{Ox}]_0 \frac{x}{\delta} \quad \text{et} \quad j = -\frac{D[\text{Ox}]_0}{\delta}$$

Or,

$$i_{\text{lim},c} = \frac{dq}{dt}(t) = n\mathcal{F} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt}(t) = n\mathcal{F} S j_{\text{Ox}} \Rightarrow \boxed{i_{\text{lim},c} = -\frac{n\mathcal{F} S D [\text{Ox}]_0}{\delta}}$$

II.3.b Absence de palier de diffusion

Il existe deux cas où l'on n'observe pas de palier de diffusion : ce sont les cas où la diffusion n'intervient pas pour fournir du réactif à l'électrode.



Conclusion

Il existe deux cas pour lesquels la courbe courant-potential ne présente pas de palier de diffusion :

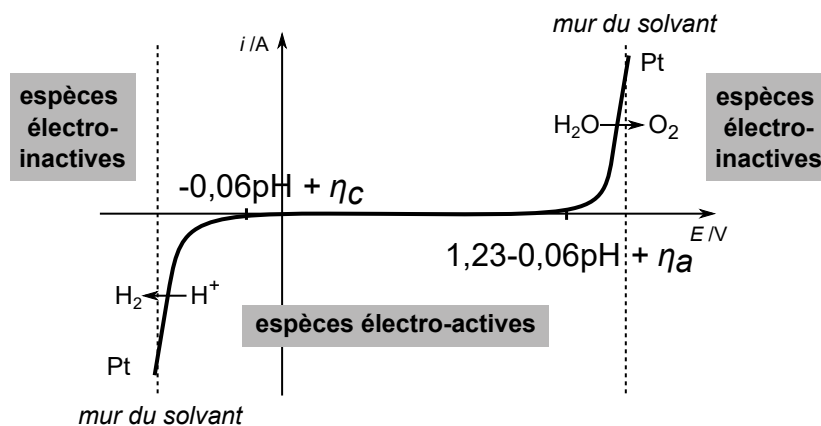
- si l'espèce électro-active est le **métal de l'électrode** ;
- si l'espèce électro-active est le **solvant**.

Le solvant étant en abondance infinie dans la solution, il est donc limitant pour l'électroactivité des espèces qui s'oxyde « après lui » ou qui se réduisent « avant lui ». Ainsi, le domaine d'inertie du solvant doit être étudié en amont de l'expérience pour savoir si certaines vagues seront observées ou non...

Définition : domaine d'inertie d'un solvant

Dans un solvant donné comme l'eau, les réactions d'oxydation et de réduction de ce dernier constituent le **domaine d'inertie du solvant**.

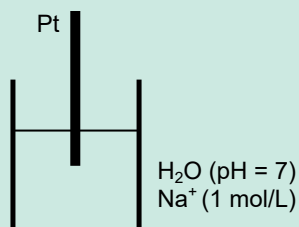
Une espèce est **électro-active** dans un solvant si ses **vagues d'oxydation et de réduction** sont **comprises** entre celles du solvant.



● **Remarque :** la même situation est rencontrée pour une espèce dont la vague d'oxydation se situe au-delà de celle du métal de l'électrode s'il est oxydable.

✍ Application 4 : espèce électro-inactive

Le système étudié est le suivant :



⚡ Montrer que les ions sodium $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ne peuvent être réduits au sein d'un tel système.

Données :

- $E^\circ_{\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}} = -2,71 \text{ V}$
- Surpotentiel de seuil nul pour la réduction des protons sur Pt

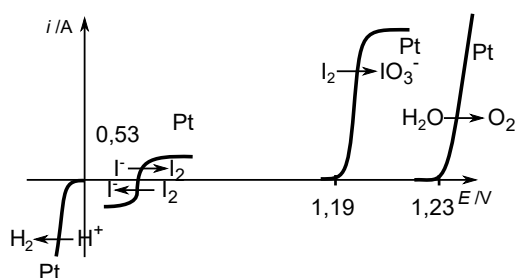
II.4 Observation de vagues successives

Propriété

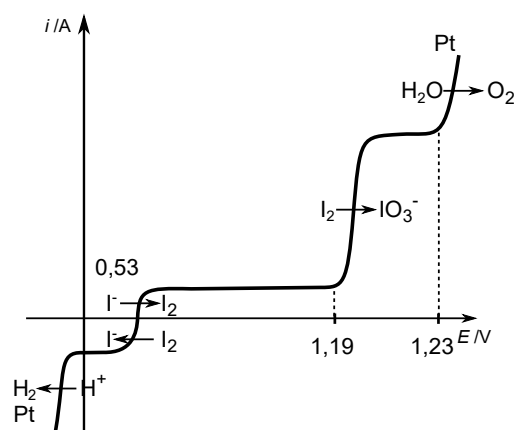
Si la solution contient **plusieurs espèces électroactives**, le courant mesuré correspond à la **somme des courants** dus aux différentes réactions rédox.

Exemple : solution à $\text{pH} = 0$ avec $[\text{I}_{2(\text{aq})}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}^-_{(\text{aq})}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Allure des courbes courant-potential en prenant les espèces indépendamment les unes des autres :



Allure des courbes courant-potential du système réel :



Application 5 : tracé de courbes courant-potentiel

✎ Tracer l'allure de la courbe courant-potentiel cathodique pour une électrode de platine plongeant dans une solution désaérée (pas de dioxygène) contenant du sulfate de cuivre (II) de concentration $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 2$ fixé par la concentration adéquate d'acide.

Données :

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

Surpotentiel de seuil du dégagement de dihydrogène sur le cuivre : $\eta_{\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}} = -0,50 \text{ V}$.

.....

.....

.....

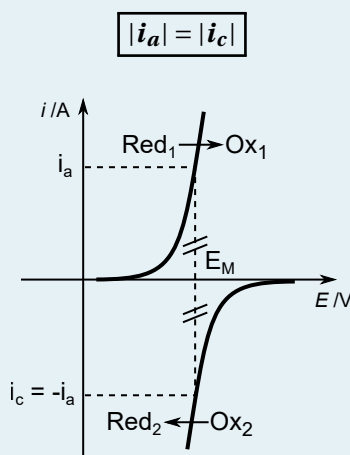
III. Étude de la cinétique des transformations rédox spontanées

III.1 Potentiel mixte

Toutes les réactions rédox mettent en jeu deux couples rédox, il faut prendre en compte les courbes courant-potentiel de deux systèmes électrochimiques pour interpréter les observations. Puisque les électrons libres en solution n'existent pas, il en découle que $i_a = -i_c$. Le seul potentiel qui assure cette relation est appelé **potentiel mixte**.

Définition : potentiel mixte

Pour une **réaction électrochimique spontanée** entre un oxydant et un réducteur, le système possède un unique potentiel rédox appelé **potentiel mixte** E_M . Au potentiel mixte, les courants anodique et cathodique sont donc égaux en valeur absolue :

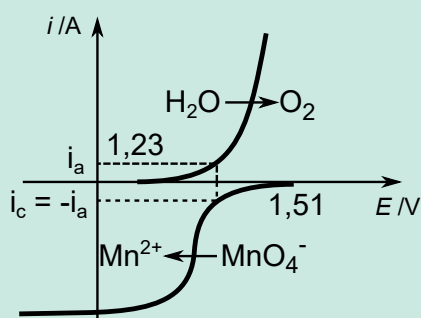


L'intensité du courant qui est mesurée pour $E = E_M$ permet de savoir si la réaction électrochimique directe est rapide, ou lente.

réaction rapide	réaction lente	réaction bloquée
$i_a = -i_c$ « grand »	$i_a = -i_c$ « petit »	$i_a = -i_c \approx 0$

✍ Application 6 : potentiel mixte et réactivité dans l'eau

➤ Commenter la stabilité des ions permanganate en solution aqueuse grâce aux courbes courant-potentiel suivantes.



III.2 Application aux piles

III.2.a Aspect thermodynamique

Propriété : principe d'une pile

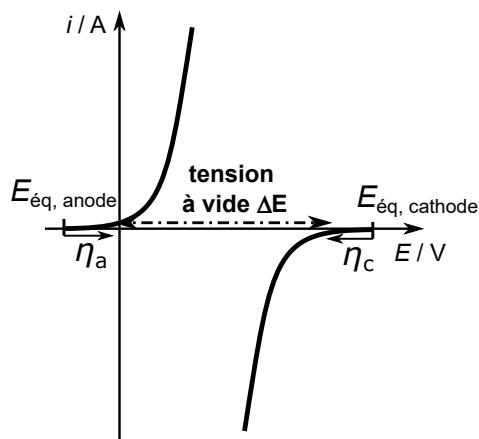
Dans le cas d'une **pile**, une **réaction spontanée** provoque un **déplacement d'électrons**, donc un courant, qui est **utilisé** par l'expérimentateur/trice.

III.2.b Aspect cinétique

La différence de potentiel aux bornes de la pile, c'est-à-dire la tension à ses bornes, vaut :

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

Lorsque la pile ne débite aucun courant, cette tension est appelée **tension à vide**. La tension à vide doit être calculée en tenant compte des contraintes cinétiques du système, représentées par les surpotentiels anodique et cathodique. On peut alors déduire de la courbe ci-après la **tension à vide** de la pile :

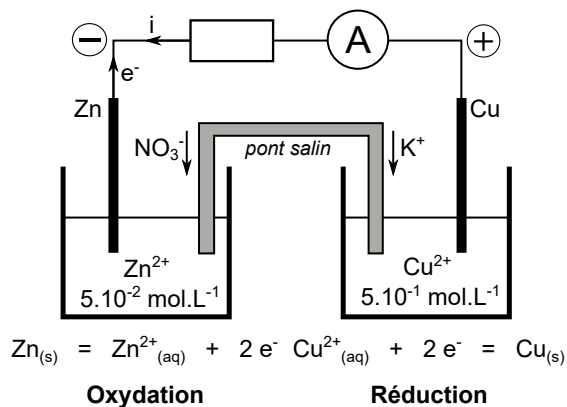


Conséquence : tension à vide d'une pile

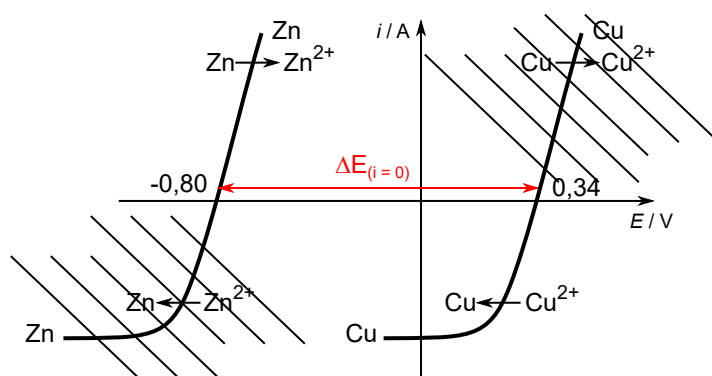
La tension à vide d'une pile s'écrit :

$$\Delta E_{(i=0)} = \underbrace{E_{\text{éq, cathode}} - E_{\text{éq, anode}}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{cinétique}}$$

En reprenant l'exemple de la pile DANIELL, il convient de distinguer deux situations.



- Lorsque la pile ne débite pas, la tension à vide est lue pour un courant nul.

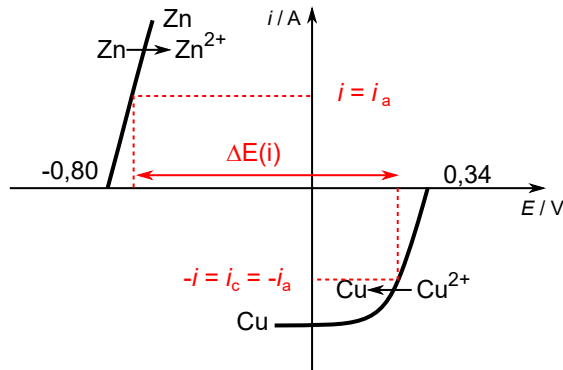


La tension à vide de cette pile vaut :

.....

- Lorsque la pile débite, les deux électrodes sont parcourues par des courants non nuls et identiques en valeur absolue :

$$i_a = -i_c = i$$



Lorsque la pile débite, les deux électrodes sont parcourues par des courants dont les valeurs absolues sont nécessairement identiques :

$$i = |i_a| = |i_c|$$

Comme tout générateur, la pile électrochimique possède, lorsqu'elle débite, une résistance interne r qui a pour effet de créer de l'irréversibilité. Cette résistance interne provient en grande partie de la fonction entre les deux demi-pile ainsi que de la capacité grande ou non de l'électrolyte à conduire le courant électrique.

Définition : résistance interne d'une pile

Lorsque la pile débite, il est nécessaire de prendre en compte sa **résistance interne** r , appelée également **chute ohmique**. L'expression de la tension délivrée est telle que :

$$U = \Delta E(i) - r i$$

Unité : Ohm (Ω)

Schéma du dipôle équivalent :

☞ **Remarque** : D'après le cours de physique, $R = \frac{\ell}{\gamma S} = \frac{\rho \ell}{S}$. Ainsi, pour diminuer la résistance interne de la pile, il faut :

- que l'électrolyte soit un bon conducteur ionique (on diminue la résistivité ρ , ie. on augmente la conductivité γ);
- que les électrodes soient le plus proches possibles (on diminue ℓ);
- que les électrodes soient de plus grandes surfaces possibles (on augmente S).

III.2.c Optimisation

Pour optimiser une pile, il faut :

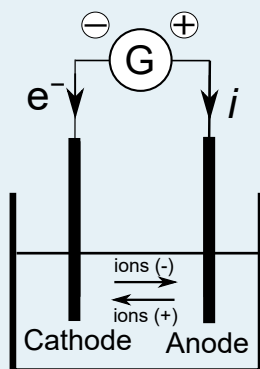
- **augmenter la tension à vide e** (choix des couples rédox);
- **réduire les surpotentiels** cinétiques aux électrodes (choix du métal);
- **diminuer la résistance** interne de la pile.

IV. Étude de la cinétique des transformations rédox forcées

IV.1 Aspect thermodynamique

Propriété : principe d'une électrolyse

Dans le cas d'une **électrolyse**, une **réaction non spontanée** est provoquée par **application d'un courant, qui est appliqué** par l'expérimentateur/trice.



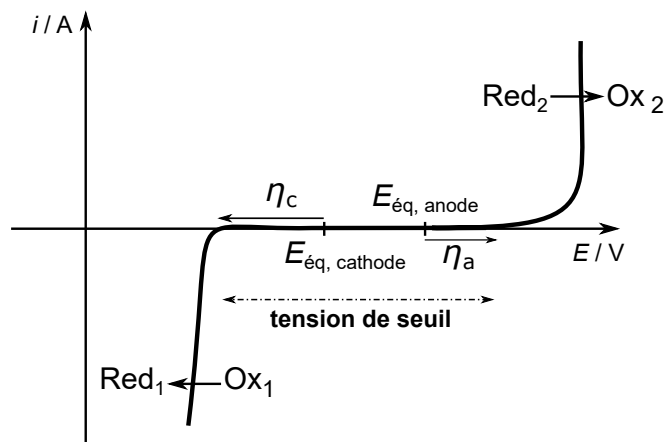
Pour forcer une réaction dans un système d'électrolyse, il faut donc appliquer une différence de potentiel entre les deux bornes à l'aide d'un générateur.

Erreur classique

L'**électrolyseur** ne comporte qu'un **seul compartiment**, contrairement à la pile.

IV.2 Aspect cinétique

La tension à appliquer se déduit des courbes courant-potentiel :



On en déduit qu'il faut appliquer la tension suivante pour provoquer la réaction rédox au sein de l'électrolyseur :

.....

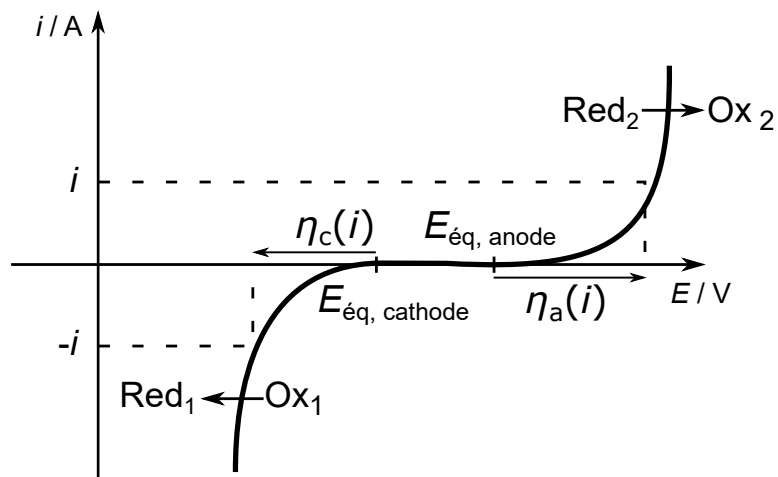
.....

Conséquence

La **tension de seuil** ΔE_{seuil} d'un électrolyseur est la tension minimale à imposer entre les deux bornes du dispositif afin que se déroule la réaction d'électrolyse.

$$\Delta E_{\text{seuil}} = \underbrace{E_{\text{eq,anode}} - E_{\text{eq,cathode}}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{cinétique}}$$

Dans la partie précédente a été introduite la **chute ohmique** d'une pile. Il en existe évidemment une aussi pour un électrolyseur. Celle-ci est à compenser lors d'une électrolyse. Pour la compenser et ainsi augmenter la vitesse de réaction, il faut imposer une tension U supérieure à ΔE_{seuil} .



La tension U à appliquer s'exprime en fonction de la tension de seuil comme :

.....

.....

Schéma électrique équivalent :

IV.3 Optimisation

Définition : rendement faradique

Le **rendement faradique** η est le rapport entre la **charge électrique théorique** utile au processus électrochimique (notée Q_{utile}) et la **charge électrique effectivement fournie** par le générateur au cours du processus (notée Q_{fournie}).

$$\eta = \frac{Q_{\text{utile}}}{Q_{\text{fournie}}}$$

Or, la loi de FARADAY relie la charge au nombre d'électrons par la relation $Q = n_e \cdot \mathcal{F}$ donc :

.....

.....

.....

Conséquence

Le rendement faradique η peut s'exprimer en fonction du nombre d'électrons (fourni ou utile) et du courant (fourni et utile) :

$$\eta = \frac{n_{e^-, \text{utiles}}}{n_{e^-, \text{fournis}}} = \frac{I_{\text{utile}}}{I_{\text{fourni}}}$$

Coupons maintenant la loi de FARADAY et la définition du rendement faradique :

.....

.....

.....

Il est donc possible de relier la masse de produit formé au cours d'une électrolyse :

$$m = \frac{\eta M I \Delta t}{n \mathcal{F}}$$

Application 7 : masse récupérée lors d'une électrolyse

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc sur une plaque de zinc en imposant, pendant trois heures, un courant de 1,5 A. Le rendement faradique est de 85 %. Le couple concerné est $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})}$.

➤ Déterminer la masse de zinc formé sur l'électrode au cours du processus.

Donnée : $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

.....

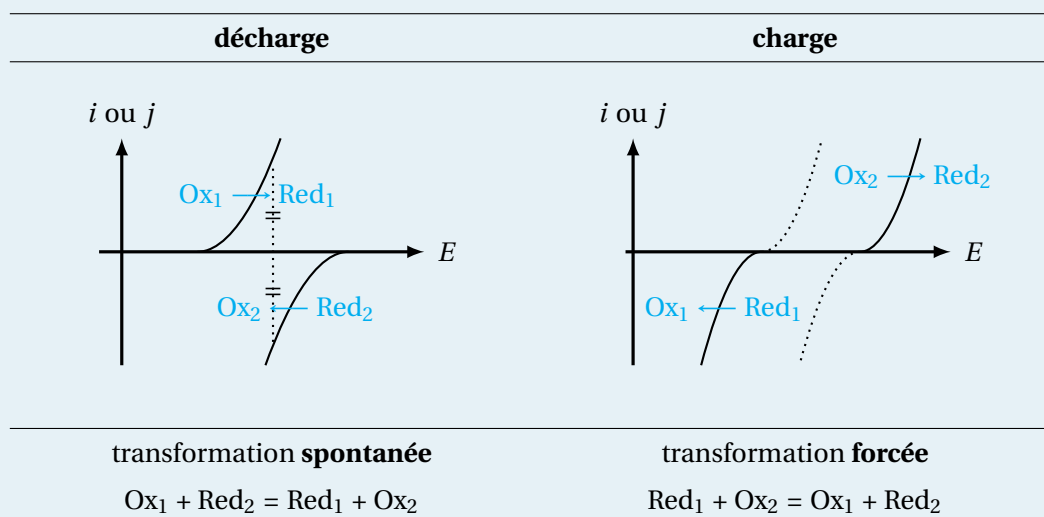
.....

IV.4 Accumulateur

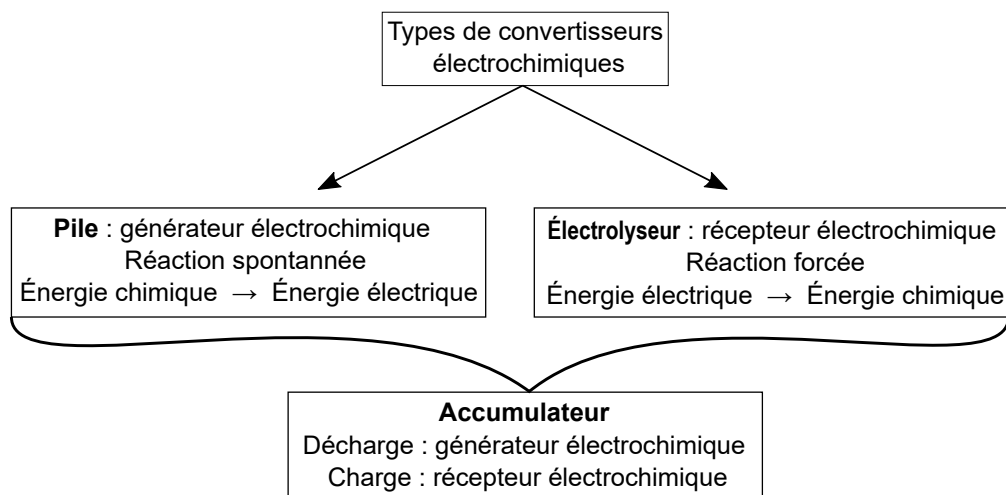
Une pile électrique n'est *a priori* pas rechargeable. Dès que l'équilibre est atteint ($E_{\text{anode}} = E_{\text{cathode}}$), elle ne débite plus de courant, et il ne reste qu'à la recycler. En réalité, une pile n'est plus fonctionnelle bien avant que cet équilibre soit atteint (la tension à ses bornes décroît lors de son utilisation). Une telle pile n'est pas viable pour des utilisations courantes : véhicules de transport électrique ou thermique, ordinateurs portables, utilisations industrielles. On peut concevoir en revanche qu'une cellule électrochimique joue un rôle de stockage d'énergie électrique sous forme chimique : c'est le cas des **accumulateurs**.

Définition : accumulateur

Un **accumulateur** est un système qui fonctionne spontanément comme une pile mais qu'il est possible de « **recharger** » en forçant la réaction inverse de la réaction spontanée à l'aide d'un générateur électrique.



Une image valant parfois plus que de longs discours :



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ✎ Énoncer la loi de FARADAY (celle de la chimie) avec nom et unité des grandeurs.
- ✎ Exprimer la vitesse globale d'une réaction chimique en fonction du courant.
- ✎ Définir la densité de courant (avec unité) et expliquer son intérêt.
- ✎ Énoncer le lien entre le courant traversant l'anode et le courant traversant la cathode.
- ✎ Représenter le montage à trois électrodes et nommer chaque électrode.
- ✎ Définir le potentiel rédox d'équilibre d'un système électrochimique.
- ✎ Définir un système rapide et schématiser la courbe courant-potentiel qui le caractérise.
- ✎ Définir un système lent et schématiser la courbe courant-potentiel qui le caractérise.
- ✎ Définir le surpotentiel de seuil avec des mots et une relation.
- ✎ Indiquer les deux phénomènes par lesquels une réaction électrochimique peut être limitée.
- ✎ Le courant limite de diffusion est proportionnel à plusieurs grandeurs. En citer trois.
- ✎ Indiquer les cas d'absence de palier de diffusion sur une courbe courant-potentiel.
- ✎ Définir précisément le domaine d'inertie d'un solvant. Schématiser cette notion à l'aide d'une courbe courant-potentiel.
- ✎ Indiquer à quoi correspond le courant mesuré sur l'ampèremètre dans le cas d'une solution contenant plusieurs espèces électro-actives.
- ✎ Définir la notion de potentiel mixte.
- ✎ Décrire le principe d'une pile en terme d'énergie utile et d'énergie utilisée.
- ✎ Exprimer la tension à vide d'une pile.
- ✎ Définir la résistance interne d'une pile.
- ✎ Décrire le principe d'une électrolyse en terme d'énergie utile et d'énergie utilisée (avec schéma).
- ✎ Exprimer la tension de seuil d'une électrolyse.
- ✎ Définir le rendement faradique d'un électrolyseur et l'exprimer en fonction des courants fourni et utile.
- ✎ Définir un accumulateur à l'aide de mots et de schémas.

Les « savoir-faire »

- ✎ Établir la relation entre la vitesse **globale** et l'intensité d'une réaction électrochimique.
- ✎ Décrire le mécanisme d'une réaction électrochimique et les limitations possibles de la vitesse de la réaction.
- ✎ Cas de la limitation par le transfert de charge : notion de potentiel rédox d'équilibre, différence entre un système rapide et un système lent, mise en évidence du surpotentiel anodique ou cathodique.
- ✎ Tracé de l'allure d'une courbe courant-potentiel pour un couple lent.
- ✎ Cas de la limitation par le transfert de matière, pallier de diffusion (cas d'existence de ce pallier ou non, dépendance pour la valeur du courant limite).
- ✎ Tracé de l'allure d'une courbe courant-potentiel pour une solution contenant plusieurs espèces électroactives.
- ✎ Sous forme d'exercice-type : déterminer, à l'aide des courbes courant-potentiel, la tension à vide aux bornes d'une pile. Même chose pour une pile qui débite.
- ✎ Sous forme d'exercice-type : déterminer, à l'aide des courbes courant-potentiel, la tension seuil d'une électrolyse.
- ✎ Sous forme d'exercice-type : déterminer un rendement faradique.
- ✎ Sous forme d'exercice-type : déterminer la masse récupérée par électrolyse.