

B21 – Cinétique des réactions d'oxydo-réduction : principes généraux



- 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.

L'application des principes de la thermodynamique a fourni un cadre conceptuel permettant de caractériser des réactions d'oxydo-réduction au moyen de grandeurs de réaction et ainsi prévoir l'évolution ou l'équilibre de tels systèmes. Ces outils ont aussi permis d'exprimer et calculer un potentiel d'électrode grâce à la loi de Nernst.

Pourtant, les évolutions prévues par la thermodynamique ne sont pas toujours observées pour des raisons cinétiques.

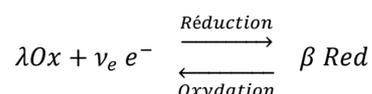
Ce chapitre s'intéresse aux aspects cinétiques des transformations d'oxydo-réduction. La nature même de ces transformations permet la mise en œuvre de méthodes d'étude spécifiques. En effet, l'échange d'électrons peut être quantifié par la mesure de l'intensité d'un courant, grandeur indicatrice de la vitesse des réactions électrochimiques.

1. Courbes courant - potentiel

1.1. LIEN ENTRE VITESSE ET INTENSITE

Une réaction¹ est qualifiée d'électrochimique quand elle modélise l'échange d'électrons à l'interface entre une électrode métallique et un électrolyte (solution rendue conductrice par la présence d'ions).

Considérons la transformation impliquant la conversion d'un oxydant en son réducteur conjugué, et inversement. Ces deux processus peuvent coexister à la surface de l'électrode ce qui revient à écrire :



¹ Le qualificatif « réaction » n'est pas abusif dans ce contexte car les demi-équations électroniques modélisent bien ici un transfert effectif d'électron à la surface de l'électrode. En revanche, lorsque l'on étudie une transformation d'oxydo-réduction ne se déroulant pas à la surface d'une électrode, comme l'oxydation de l'ion Fe^{2+} par l'ion Ce^{4+} , les demi-équations électroniques n'ont pas de réalité physique : l'ion Fe^{2+} ne libère pas d'électron vers phase aqueuse, l'électron qu'un ion Ce^{4+} récupérerait ensuite. C'est ce qui conduit à écrire une équation de réaction par combinaison de demi-équations électroniques. Dans un contexte électrochimique, un électron est bien transféré depuis ou vers la phase métallique constituant l'électrode.

La vitesse² de la réaction électrochimique s'écrit :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = v_{Red} - v_{Ox}$$

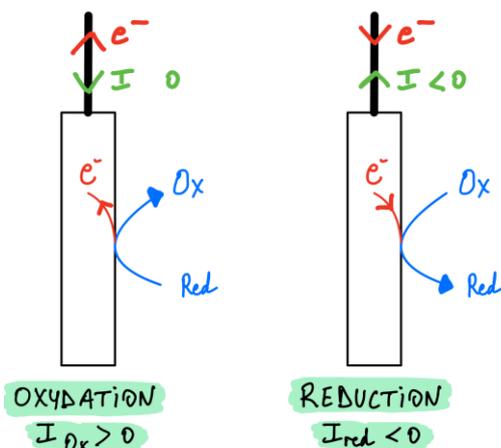
- Si la vitesse v est positive, le processus majoritaire est une réduction.
- Si la vitesse v est négative, il s'agit majoritairement d'une oxydation.



Convention de signe relative au courant

Lors d'une oxydation à la surface de l'électrode (qualifiée dans ce cas d'anode), une espèce chimique cède des électrons. Ceux-ci quittent l'électrode. Par conséquent, le courant est orienté comme arrivant vers l'électrode. Il est alors compté positivement car reçu par l'électrode.

À l'inverse, lors d'une réduction à la surface de l'électrode (qualifiée dans ce cas de cathode), une espèce chimique doit accepter des électrons. Ces électrons doivent être apportés vers l'électrode par le circuit électrique externe. Le courant quitte cette fois l'électrode. Il est compté négativement.



L'intensité du courant correspond au flux de charge électrique à travers la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte. Quand l'avancement varie de $d\xi$, la quantité de matière d'électrons échangés s'écrit $\nu_e \cdot d\xi$, et la charge électrique associée est $dq = -\nu_e \cdot F \cdot d\xi$ (la constante de Faraday $F = N_a e$ correspond, en valeur absolue, à la charge électrique transportée par mole d'électrons).

$$i = \frac{dq}{dt} = -\nu_e \cdot F \cdot \frac{d\xi}{dt} = -\nu_e \cdot F \cdot v$$

Cette relation établit la **proportionnalité de l'intensité du courant et la vitesse du processus électrochimique**. Elle justifie l'utilisation de cette grandeur comme indicateur de la cinétique des processus électrochimiques.

Il est possible de faire apparaître deux contributions à l'intensité globale de manière à relier l'intensité du courant traversant l'électrode aux processus d'oxydation et de réduction qui se déroulent à sa surface. En prenant soin de ménager la convention de signe présentée pour l'intensité du courant (les vitesses ν_{Red} et ν_{Ox} étant définies positivement), l'intensité globale est écrite selon une loi classique d'additivité des courants :

$$i = -n \cdot F \cdot (v_{Red} - v_{Ox}) = \underbrace{-n \cdot F \cdot v_{Red}}_{i_{red} < 0} + \underbrace{n \cdot F \cdot v_{Ox}}_{i_{Ox} > 0} \Rightarrow \boxed{i = i_{red} + i_{Ox}}$$

² À la différence de la pratique commune consistant à travailler jusqu'ici avec des vitesses volumiques en système fermé de volume constant, la vitesse est ici exprimée en quantité de matière convertie par unité de temps. Ce choix est guidé par le caractère polyphasique du système, Ox et Red n'appartenant pas nécessairement à la même phase.

1.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE : MONTAGE A 3 ELECTRODES

La mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode s'accompagne d'une mesure conjointe de son potentiel d'oxydo-réduction afin de relier les prévisions thermodynamiques et les constats cinétiques. En effet, le potentiel d'oxydo-réduction reste une grandeur centrale pour l'analyse du système du point de vue thermodynamique et par conséquent, pour rationaliser les transferts d'électrons ayant lieu à la surface de l'électrode.

Mesure du potentiel de l'électrode de travail

La mesure du potentiel de l'électrode de travail s'effectue par potentiométrie : un voltmètre est branché entre l'électrode de travail et une électrode de référence dont le potentiel est constant. Le voltmètre de résistance d'entrée suffisamment grande empêche le passage de courant à travers l'électrode de référence, condition nécessaire au maintien de sa composition chimique et par conséquent, à la stabilité de son potentiel. Un montage classique de potentiométrie à deux électrodes ne permet donc pas la mesure simultanée du courant et du potentiel d'électrode.

Mesure de l'intensité traversant l'électrode

Une troisième électrode, nommée contre-électrode, doit être immergée dans l'électrolyte pour permettre la mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode de travail. L'ampèremètre doit être branché en série entre l'électrode de travail et la contre-électrode, incluant ainsi l'électrode de travail dans une seconde maille. La contre-électrode est choisie pour être inerte chimiquement vis-à-vis du système étudié. Sa surface est grande pour qu'elle ne limite pas le courant dans le système.

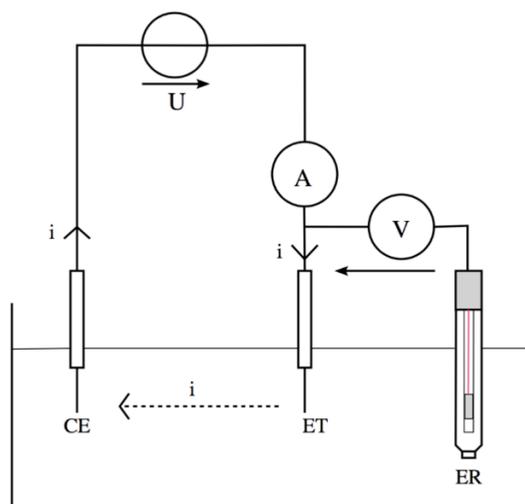
Balayage en potentiel

Enfin, un générateur est introduit entre l'électrode de travail et la contre-électrode³ pour modifier l'environnement de l'électrode de travail et étudier le comportement du système lorsque le potentiel de l'électrode de travail varie.

On dispose ainsi d'un lien entre le courant traversant l'électrode de travail et la valeur de son potentiel d'électrode.

La valeur de la tension U imposée entre l'électrode de travail et la contre-électrode n'importe pas : c'est le potentiel de l'électrode de travail qui est la grandeur d'intérêt. En faisant varier la valeur de U , il est possible de faire jouer à l'électrode de travail un rôle de cathode ou d'anode :

- Si $U > 0$: le courant circule de la contre-électrode vers l'électrode de travail. Les électrons circulent en sens inverse. L'électrode de travail joue le rôle d'anode.
- Si $U < 0$: le courant circule de l'électrode de travail vers la contre-électrode. Les électrons circulant en sens inverse. L'électrode de travail joue le rôle de cathode.



³ Surtout pas entre l'électrode de travail et l'électrode de référence car on ne souhaite pas faire passer de courant à travers l'électrode de référence ! Il faut qu'elle continue à jouer son rôle de référence ce qui nécessite la constance de sa composition interne !

Remarque : Un appareil nommé potentiostat a été développé et optimisé pour assurer l'ensemble des opérations décrites ci-dessus. Le voltmètre et l'ampèremètre sont intégrés dans cet appareil qui permet désormais des tracés automatisés de courbes courant-potentiel (voir TP pour une discussion sur le potentiostat).

1.3. FACTEURS INFLUENÇANT LA VITESSE GLOBALE DU PROCESSUS

Facteurs cinétiques expérimentaux

Classiquement, à l'instar des transformations chimiques, les **concentrations des espèces dissoutes** et la **température** influent sur la vitesse des processus électrochimiques. D'autre part, la nature hétérogène du système électrolyte-électrode ajoute une dépendance vis-à-vis de la **surface utile** de l'électrode. Enfin, le **potentiel d'oxydo-réduction** joue un rôle essentiel dans la vitesse des processus d'échanges d'électrons (voir plus loin).

Pour s'affranchir de l'influence de l'aire de l'interface solution-conducteur, il est possible de définir une densité surfacique de courant $j = I/S$, grandeur intensive définie localement et qui s'exprime en $A \cdot m^{-2}$.

L'aire effective de l'interface solution-conducteur n'est cependant pas toujours facile à évaluer en raison du caractère non régulier de cette interface à l'échelle microscopique.

La vitesse globale, évaluée par l'intermédiaire de l'intensité du courant traversant l'électrode, est le résultat de plusieurs phénomènes à l'échelle microscopique.

Transfert de matière jusqu'à la surface de l'électrode

Si le réactif oxydé ou réduit est un soluté, sa transformation à la surface de l'électrode abaisse localement sa concentration. Un transport de matière se met alors en place selon plusieurs modes :

- Diffusion à travers la couche de solvant en contact avec l'électrode,
- Migration⁴ d'ions sous l'effet du champ électrique local,
- Convection

Transfert de charge

La vitesse de l'échange d'électrons à la surface du conducteur métallique dépend pour un couple considéré :

- De la nature du métal constituant l'électrode ;
- De son état de surface (dégradation, oxydation partielle, structure plus ou moins divisée, etc.) ;
- De l'aire de l'interface solution-conducteur (plus l'aire est grande, plus le courant est important).

Selon les conditions, l'un de ces transferts, matière ou masse, peut s'avérer limitant et contrôler la vitesse globale.

2. Analyse de courbes courant-potentiel

2.1. CAS D'UN SYSTEME RAPIDE

Soit le système⁵ constitué d'une électrode de travail en platine immergée dans une solution acide (acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant soit l'ion Fe^{2+} , soit l'ion Fe^{3+} , soit les deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} simultanément. Ces deux ions forment un couple oxydant/réducteur $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

⁴ Ce phénomène est souvent négligeable lors du tracé d'une courbe courant-potentiel en raison de l'utilisation d'un électrolyte support, c'est-à-dire d'une solution concentrée d'un sel ionique électroinerte. Ainsi, sous l'effet du champ électrique local, ce sont principalement les ions de l'électrolyte support qui assure le courant par migration.

⁵ La notion de système implique ici l'association d'un couple oxydant-réducteur et d'une électrode à la surface de laquelle s'opère l'échange d'électrons.

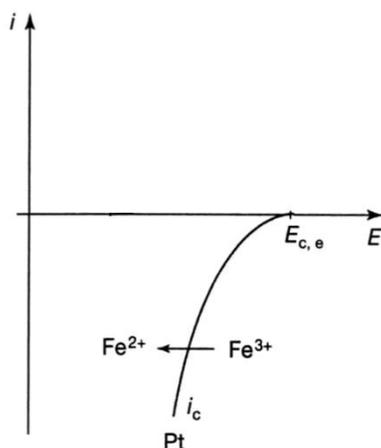
Une courbe courant-potentiel (également appelée courbe de polarisation) est tracée à l'aide d'un montage à trois électrodes (ET = Pt ; CE = Pt ; ER = ECS). L'abscisse est ici le potentiel de l'électrode de travail ramené à sa valeur par rapport à l'ESH.

Une première expérience consiste à procéder au tracé de la courbe courant-potentiel lorsqu'un seul des deux partenaires du couple est introduit dans le système. À gauche, le système contient, à l'état initial, uniquement le réducteur Fe^{2+} du couple, et à droite, il contient bien uniquement l'oxydant Fe^{3+} .

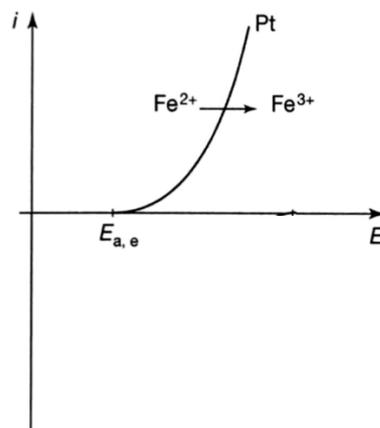


Analyser les courbes représentées :

- Nature des réactions électrochimiques en lien avec le signe de l'intensité électrique.
- Positionnement des espèces de part et d'autre de la courbe de polarisation.



Système contenant initialement l'ion Fe^{3+} en milieu acide concentré sur électrode de Pt

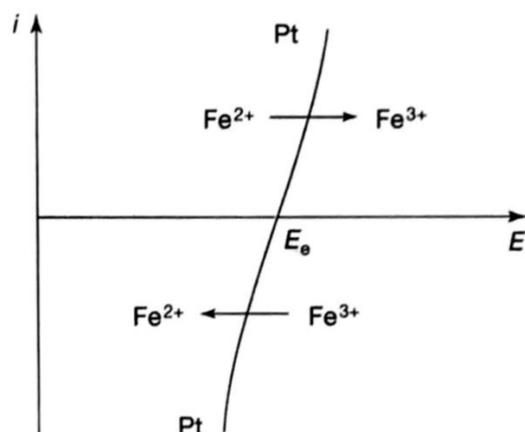


Système contenant initialement l'ion Fe^{2+} en milieu acide concentré sur électrode de Pt

Une autre expérience consiste à tracer la courbe courant-potentiel lorsque les deux partenaires du couple sont introduits dans le système à l'état initial. Ici, ils sont tous deux introduits à la concentration $c = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Analyser la courbe de polarisation. Caractériser le potentiel à l'intersection avec l'axe des abscisses.

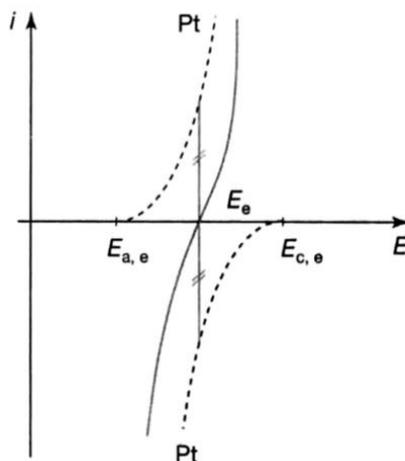


Système contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu acide concentré sur électrode de platine

Le système $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ sur électrode de platine est qualifié de **système rapide** : dès que le potentiel s'écarte de la valeur à l'équilibre (valeur fournie par la relation de Nernst), le système est hors-équilibre : un courant est enregistré dont le signe dépend du processus prépondérant à la surface de l'électrode ($i > 0$ oxydation de l'ion Fe^{2+} , $i < 0$ réduction de l'ion Fe^{3+}).

Dans tous les cas, **l'intensité croît (en valeur absolue) à mesure que l'on s'éloigne du potentiel d'équilibre.**

La superposition de deux courbes obtenues lors de la première expérience (représentées en pointillés) permet de construire la courbe de l'intensité totale $i = i_{ox} + i_{red}$. La courbe d'intensité globale a exactement la même allure que celle présentée dans le cas d'un système contenant initialement les deux ions.



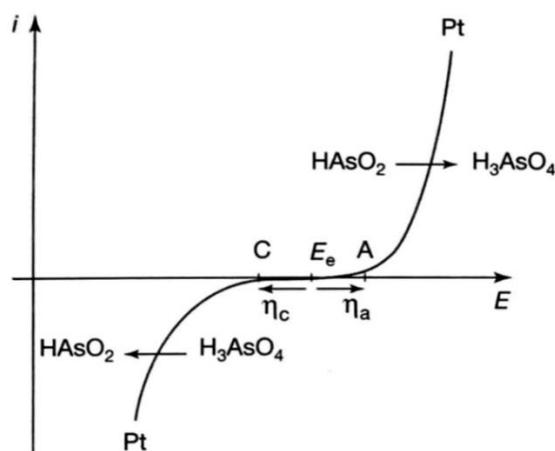
Cette allure s'interprète comme la coexistence de deux processus à la surface de l'électrode $i = i_{ox} + i_{red}$. L'intersection avec l'axe des abscisses ($i = 0$) correspondant à la compensation des deux processus et traduit une situation d'équilibre à la surface de l'électrode. Ceci justifie bien a posteriori l'utilisation de la relation de Nernst pour calculer la valeur du potentiel d'électrode à courant nul.

2.2. CAS D'UN SYSTEME LENT

Considérons cette fois le système électrochimique constitué d'une électrode de travail en platine immergée dans une solution contenant de l'acide arsénieux HAsO_2 et de l'acide arsénique H_3AsO_4 , oxydant et réducteur conjugués du couple $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})/\text{HAsO}_2(\text{aq})$.

L'intersection de la courbe de polarisation avec l'axe des abscisses présente une pente quasi-nulle ce qui semble indiquer que le courant reste nul (ou presque) sur une large gamme de potentiels autour du potentiel d'équilibre fourni par la relation de Nernst. Un tel **système** est qualifié de **lent** car la vitesse globale (assimilable à un facteur près à l'intensité électrique) reste *quasiment* nulle même lorsque le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre.

Pour que le courant devienne appréciable (critère quantitatif à définir selon les besoins de l'expérimentateur), il est nécessaire de porter l'électrode à un potentiel suffisamment différent du potentiel d'équilibre. On dit dans ce cas qu'il faut appliquer un surpotentiel à l'électrode pour que les processus d'oxydation ou de réduction devienne appréciable.



Système contenant les espèces chimiques HAsO_2 et H_3AsO_4 sur électrode de platine



Surpotentiels

On appelle surpotentiel⁶ la différence entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'équilibre (Nernst).

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

Un surpotentiel est dit anodique s'il caractérise le retard à l'oxydation ($i > 0$) : $\eta_a = E_{ET,A} - E_{eq} > 0$

Un surpotentiel est dit cathodique s'il caractérise le retard à la réduction ($i < 0$) : $\eta_c = E_{ET,C} - E_{eq} < 0$

Les systèmes lents font le plus souvent intervenir des couples pour lesquels la transformation de l'oxydant ou celle du réducteur entraîne de forts réarrangements structuraux. Ces réarrangements limitent la vitesse du processus. Ainsi, en modifiant le potentiel électrique V_M du métal de l'électrode (et donc le potentiel d'oxydo-réduction E), l'énergie potentielle des électrons est modifiée jusqu'à permettre le franchissement des barrières d'activation élevées induites par ces modifications structurales.



Donner des représentations de Lewis de l'acide arsénieux HAsO_2 et de l'acide arsénique H_3AsO_4 .

⁶ Les anciens programmes utilisaient l'expression surtension pour désigner le surpotentiel. Ce terme pourrait survivre à la réforme des programmes dans les énoncés de concours (et dans certains exercices).

Influence de l'électrode sur le surpotentiel

Pour un couple oxydant/réducteur donné, la nature du métal constituant l'électrode, ainsi que l'état de sa surface, influencent le surpotentiel à appliquer pour rendre le processus électrochimique détectable. Ainsi, un couple peut présenter un comportement rapide sur certaines électrodes, mais lent sur d'autres. Ce constat devrait toujours conduire à préciser l'électrode et le couple constituant le système étudié.

Surtections cathodiques pour la réduction de l'eau (couple H^+/H_2), à $pH = 0$, pour une densité de courant surfacique $j_0 = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$:

Électrode	Pt platiné	Pt poli	Fe	Graphite	Zn	Hg(l)
η_c (V)	-0,01 V	-0,10 V	-0,40 V	-0,50 V	-0,75 V	-1,4 V
Conclusion	Rapide	Lent				Très lent

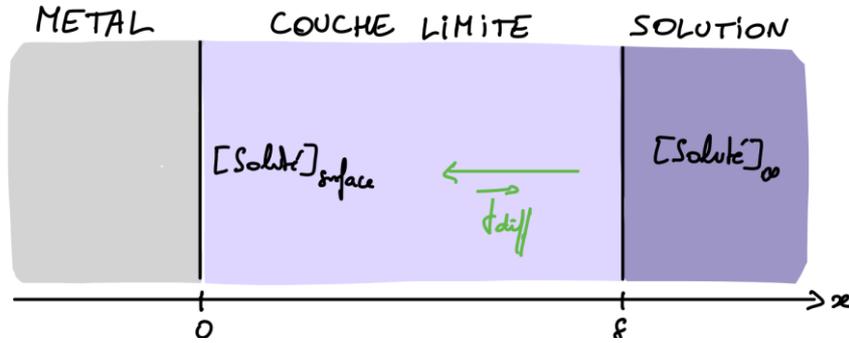


Représenter la vague cathodique de réduction de l'eau à $pH = 0$ sur les électrodes figurant dans le tableau. Indiquer comment serait modifié ce tracé si le pH était différent de 0.

2.3. VITESSE LIMITEE PAR LE TRANSFERT DE MATIERE

Tout fluide visqueux adhère aux parois avec lesquelles il est en contact. L'électrode immergée dans l'électrolyte présente donc à sa surface une couche d'électrolyte au sein de laquelle la convection est négligeable. Cette couche porte le nom de « couche limite de diffusion » ou encore de « couche de Nernst ».

Lorsque l'espèce électroactive est un soluté, sa consommation à la surface de l'électrode entraîne une baisse locale de sa concentration qui induit, au sein de la couche limite, une diffusion de matière.



Considérons une section droite d'abscisse x et d'aire S au sein de la couche limite. Le flux Φ de soluté électroactif la traversant par unité de temps peut s'écrire au moyen de la loi de Fick, en considérant le régime stationnaire établi et en l'absence de création au sein de la couche limite⁷ :

$$\begin{aligned}\Phi &= \iint \vec{j} \cdot \vec{dS} = D_i \cdot S \cdot |\text{grad}(n_i^*)| \\ \Phi &= D_i \cdot S \cdot N_a \cdot \frac{d[\text{Soluté}]}{dx} \\ \Phi &= D_i \cdot S \cdot N_a \cdot \frac{[\text{Soluté}]_\infty - [\text{Soluté}]_{\text{surface}}}{\delta}\end{aligned}$$

Le flux diffusif est borné et sa valeur est maximale lorsque la concentration du soluté électroactif à la surface de l'électrode est nulle (différence de concentration maximale entre la surface de l'électrode et la solution).

$$\Phi_{\text{max}} = D_i \cdot S \cdot N_a \cdot \frac{[\text{Soluté}]_\infty}{\delta}$$

Lorsque le transfert de matière devient limitant, le flux d'électrons échangés à la surface de l'électrode est limité par le flux diffusif de l'espèce électroactive vers la surface de l'électrode. Ainsi, pour une oxydation associée à la réaction électrochimique $\beta \text{Red} \rightarrow \lambda \text{Ox} + \nu_e e^-$, les flux sont reliés par la relation suivante qui permet, en introduisant la constante de Faraday, d'obtenir l'expression l'intensité du courant électrique limite correspondant :

$$\frac{\Phi_{\text{Red max}}}{\beta} = \frac{\Phi_{e^- \text{ max}}}{n} \Rightarrow I_{\text{max}} = \frac{n}{\beta} \cdot D_i S N_a F \cdot \frac{[\text{Soluté}]_\infty}{\delta}$$

Lorsque le transfert de matière devient limitant, l'intensité du courant est bornée. En valeur absolue, elle n'augmente plus.

⁷ Ces deux hypothèses permettent de considérer que le flux est conservatif et par conséquent, que le gradient de concentration est constant.



Limitation par transfert de matière

Lorsque le potentiel de l'électrode s'éloigne trop du potentiel à l'équilibre, l'intensité du courant augmente ce qui oblige à renouveler plus rapidement le réactif à la surface de l'électrode.

Lorsque le réactif est un soluté, le **transfert de matière** peut devenir limitant pour des courants trop élevés. Cette limitation se traduit par l'existence d'un « palier de diffusion » sur les courbes courant-potentiel.

$$I_{\max} \propto n \cdot D_i \cdot S \cdot \frac{[Soluté]_{\infty}}{\delta}$$

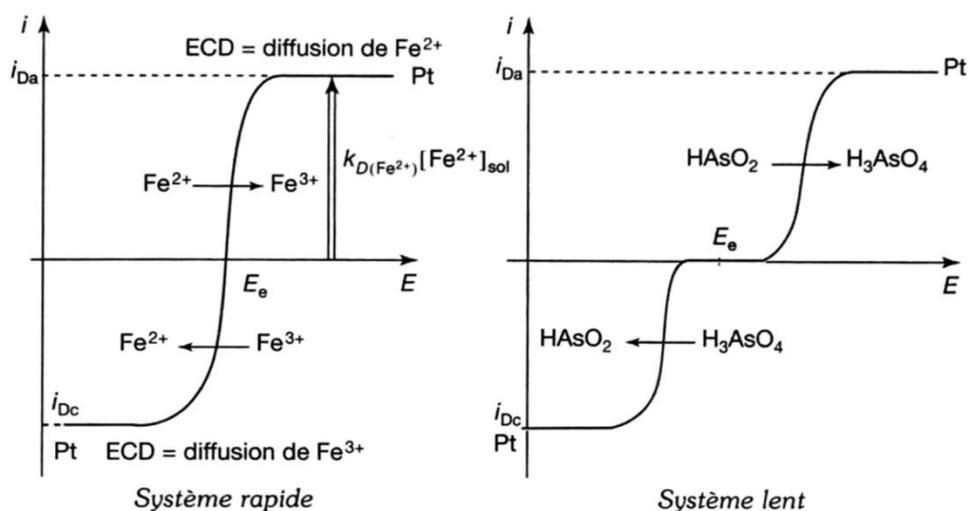
La « hauteur » du palier est proportionnelle :

- à l'aire de l'interface électrolyte/électrode,
- au coefficient de diffusion⁸ du soluté électroactif,
- à la concentration du soluté dans l'électrolyte au-delà de la couche limite,
- au nombre stœchiométrique des électrons dans la réaction électrochimique,

En revanche, elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite (qui peut être impactée par la vitesse d'agitation du milieu).



Justifier la présence d'un palier de diffusion sur les courbes représentées ci-dessous.



⁸ En pratique, le coefficient de diffusion n'est pas vraiment un paramètre déterminant car on ne note pas de différence majeure entre les valeurs des coefficients de diffusion de solutés dans l'eau. De manière générale, $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Représenter⁹ l'allure des courbes courant-potential pour le système constitué d'une électrode de zinc plongeant dans une solution de nitrate de zinc à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

2.4. DOMAINE D'INERTIE ELECTROCHIMIQUE DE L'EAU

L'eau, une espèce amphotère

L'eau, constituant ultra-majoritaire de l'électrolyte est un ampholyte :

- oxydant du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$ à 25°C
- réducteur du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 1,23 \text{ V}$ à 25°C

Dans une eau désaérée (c'est-à-dire privée de dioxygène dissous), le tracé des courbes courant-potential liées aux couples de l'eau présente deux branches :

- oxydation de l'eau : $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^-$ (branche de réduction du dioxygène non visible)
- réduction de l'eau : $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$ (branche d'oxydation du dihydrogène absente).

⁹ Le tracé de courbes courant-potential nécessite le calcul préalable du potentiel d'équilibre par la relation de Nernst. Lorsque des données sont manquantes, on peut utiliser le potentiel standard apparent (activités égales à 1 sauf pour le proton solvaté H^+) comme indicateur du potentiel de Nernst.

Dépendance des potentiels d'équilibre vis-à-vis du pH

L'écriture des potentiels standard apparents des deux couples (activités égales à 1 sauf pour le proton solvate $H^+(aq)$) donne les relations suivantes. Ces relations montrent que ces deux potentiels d'équilibre se déplacent conjointement avec le pH.

$$E = 0,00 - 0,06 \cdot pH$$
$$E = 1,23 - 0,06 \cdot pH$$

Existence de surpotentiels anodiques et cathodiques

Les processus d'oxydation et de réduction de l'eau constituent des exemples de systèmes lents sur de nombreuses électrodes. La détection d'un dégagement de dihydrogène (par réduction de l'eau) ou de dioxygène (par oxydation de l'eau) nécessite généralement d'appliquer des surpotentiels qui peuvent être importants.

Murs du solvant

Les processus précédents impliquant l'eau en tant que réactif ne donnent pas lieu à une limitation par diffusion (l'eau est ubiquitaire autour de l'électrode).

D'autre part, l'abondance de l'eau autour de l'électrode entraîne une augmentation très forte de l'intensité dès que ces processus ont démarré.

Ceci entraîne l'impossibilité de tracer des courbes courant-potential mettant en jeu en tant que réactifs d'autres espèces que l'eau car les courants correspondants à ces processus seraient « noyés » par ceux impliquant l'oxydation ou la réduction de l'eau.



Tracer, à pH = 0 et à pH = 3, la courbe de polarisation enregistrées dans l'eau, acidifiée par de l'acide sulfurique, sur électrode de platine.

Comparer la largeur du domaine accessible aux études électrochimiques avec celle du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau que l'on fait apparaître sur les diagrammes potentiel-pH.

Données : surpotentiel sur platine pour la réduction de l'eau : $\eta_c = -0,01 V$ et son oxydation $\eta_a = 0,5 V$.



Domaine d'inertie électrochimique de l'eau

Les mesures effectuées entre les deux « murs du solvant » ne sont pas perturbées par l'oxydation ou la réduction de l'eau. On appelle cet intervalle de potentiels « domaine d'inertie électrochimique de l'eau ».

La position de ce domaine dépend du pH ; sa largeur¹⁰ dépend des électrodes utilisées (et par conséquent, des surpotentiels associés).

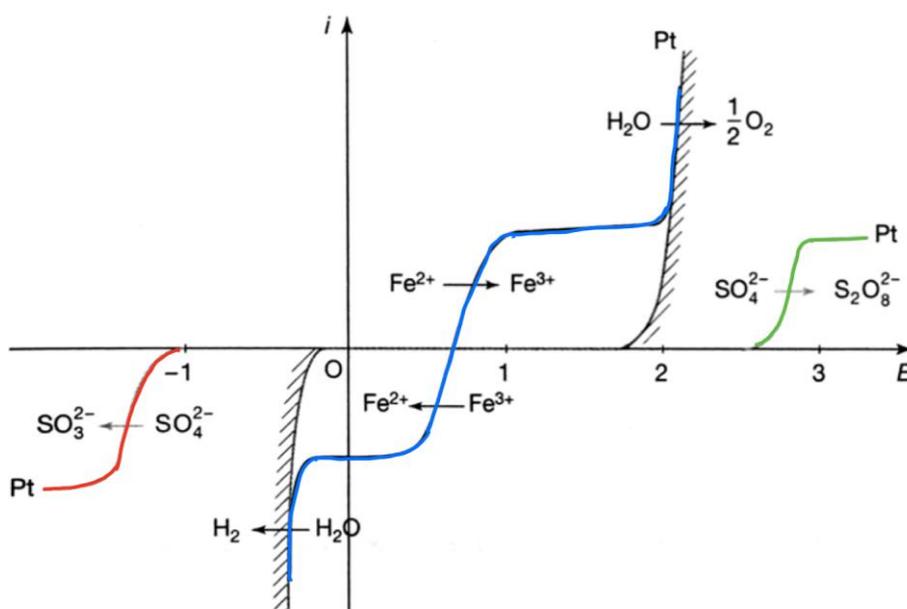
Ce domaine est à rapprocher du domaine de stabilité de l'eau tracé sur les digrammes potentiel-pH en vue d'identifier les espèces chimiques stables en milieu aqueux. La prise en compte des limitations cinétiques associées aux surpotentiels anodiques et cathodiques tend à élargir ce domaine, ce qui peut être évoqué pour justifier des écarts entre les prévisions thermodynamiques (diagrammes potentiels-pH) et certains résultats expérimentaux.

2.5. PRINCIPE D'ADDITIVITE DES INTENSITES

Les courbes expérimentales présentées jusqu'ici se limitaient à présenter des transformations isolées. Pourtant, si plusieurs espèces électroactives sont présentes dans le milieu, l'électrode peut être le siège de plusieurs échanges d'électrons simultanés. Expérimentalement, il est impossible d'isoler le courant mis en jeu par un de ces processus en particulier.

À la différence de ce qui a été fait jusqu'ici, les courbes enregistrées expérimentalement présentent des vagues successives qu'il est souvent intéressant de décomposer en vagues isolées pour faciliter l'analyse.

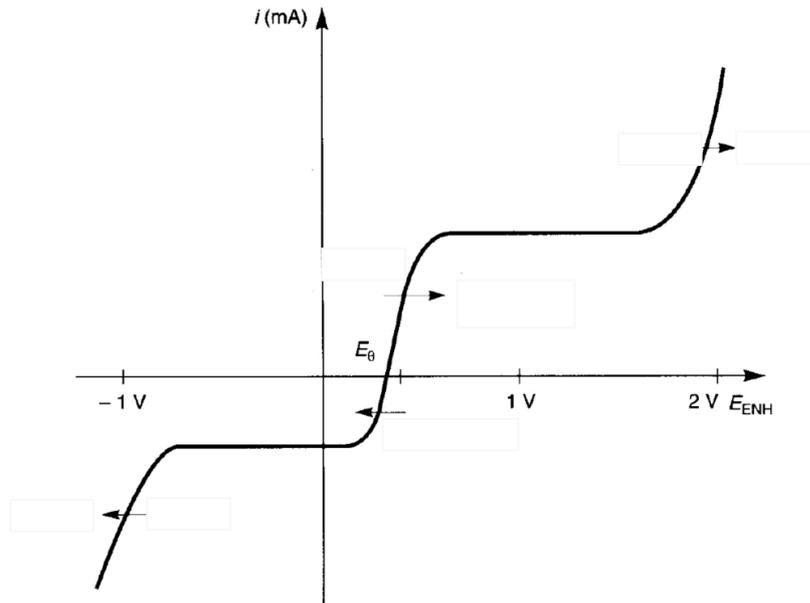
Les courbes suivantes sont tracées pour une électrode de platine immergée dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de fer(II) et de sulfate de fer(III). L'ion sulfate est considéré électroinactif : les vagues de réduction (courbe rouge) et d'oxydation (courbe verte) impliquant cet ion sont en dehors du domaine d'inertie chimique de l'eau et ne peuvent être enregistrées. La courbe expérimentale devrait avoir l'allure de la courbée bleue.



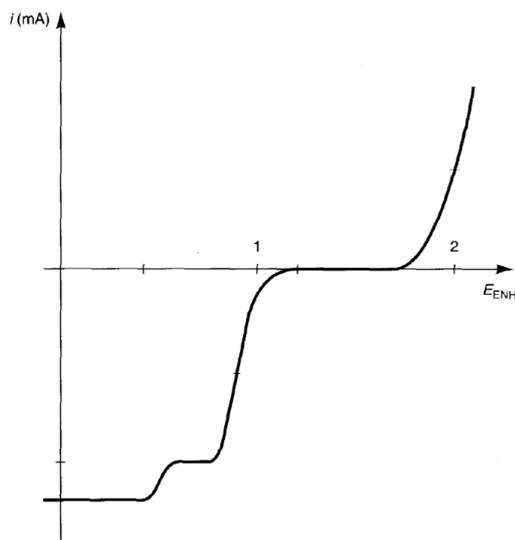
¹⁰ Ceci n'est valable que dans le cas où les oxydants et réducteurs mis en jeu appartiennent au même milieu. Dans un système où l'anode et la cathode seraient immergées dans des milieux de pH différents, alors le paramètre pH aurait également une influence sur la largeur du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.



Analyser les courbes tracées sur une électrode de platine immergée dans une solution aqueuse contenant les complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Caractériser le système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sur platine. Présenter un tracé des courbes i - E isolées.



Interpréter l'allure de la courbe courant-potential tracée sur électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse d'ions iodates IO_3^- . On donne $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19\text{V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$. Compléter le document.





Interpréter l'allure des courbes courant-potential enregistrées à différents stades d'un titrage.

Les courbes utilisées sont issues d'enregistrements effectués par Edith Antonot.

On réalise le titrage de l'ion Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) par l'ion cérium Ce^{4+} (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).

Le bécher contient initialement :

5 mL d'une solution de sel de Mohr acidifiée (Fe^{2+} à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$) ;

25 mL environ d'électrolyte support : solution d'acide sulfurique diluée au $1/10^{\text{ème}}$.

La solution titrante est une solution de Ce^{4+} à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sulfate de cérium et d'ammonium en milieu acide sulfurique).

Le montage à 3 électrodes est constitué ainsi :

Electrode de travail : platine

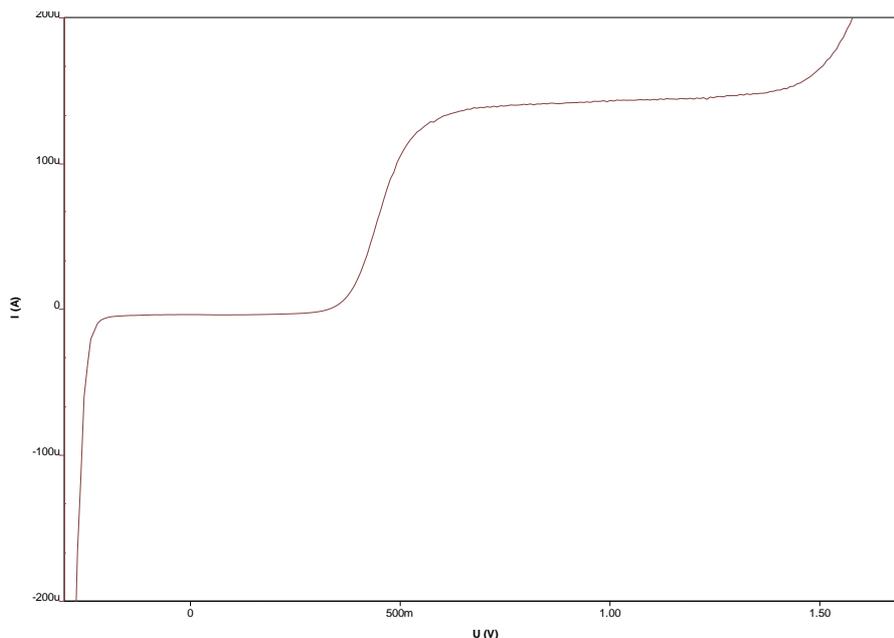
Electrode de référence : ECS (électrode au calomel saturé)

Contre-électrode : platine

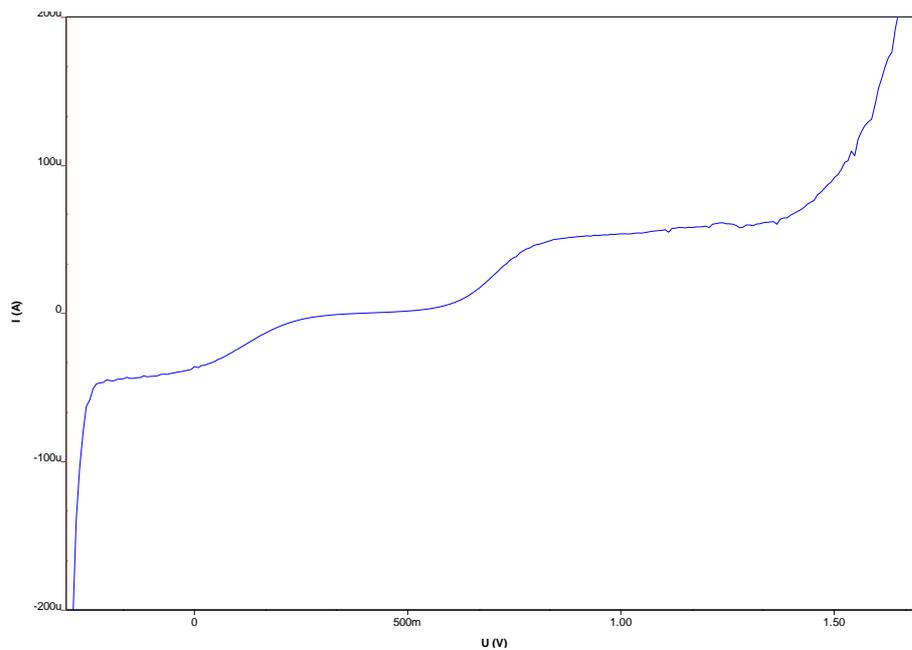
L'intensité varie de -200 à $+200 \mu\text{A}$. Le potentiomètre mesure une tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$.

Remarque : En raison de la proximité du mur d'oxydation de l'eau, la vague d'oxydation de l'ion Ce^{3+} est difficile à détecter et n'apparaît clairement que pour $V = 3 V_e/2$.

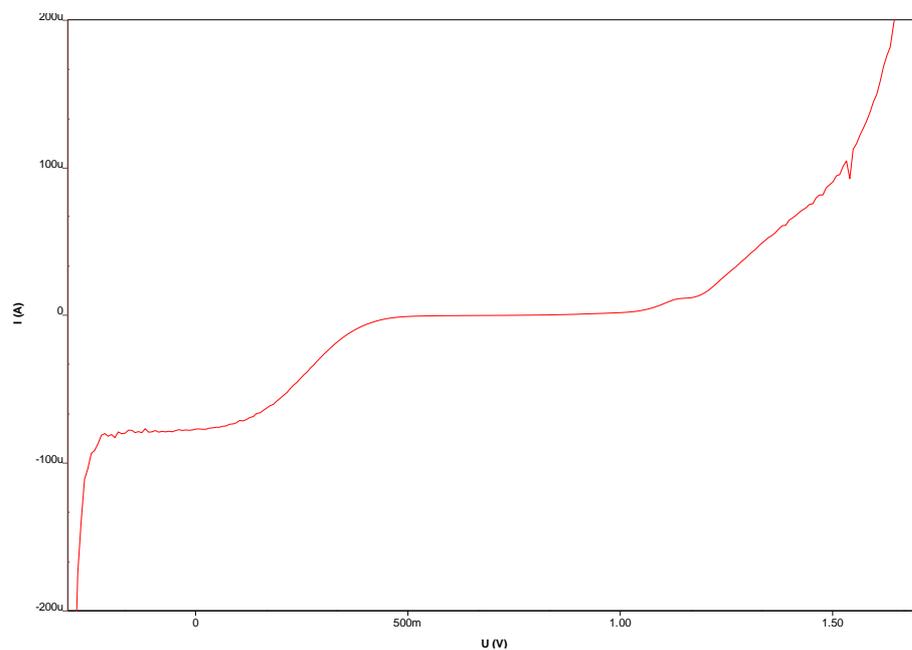
Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



Courbe tracée pour $V = V_e/2$



Courbe tracée pour $V = V_e$



Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

