



Partie 2 – matériaux métalliques

CHAPITRE 15

THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION

Dans ce chapitre de généralités, nous complétons le cours de première année sur l'oxydoréduction, où les notions ont été introduites sans démonstration. L'aspect thermodynamique se traduit par la mise en place du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction, grandeur dont la valeur permet la prévision du sens de la réaction d'oxydoréduction, en l'absence de contraintes cinétiques. Les résultats expérimentaux, malheureusement, ne sont pas souvent conformes à ces prédictions (sauf dans le cas des réactions interdites par la thermodynamique) : on observe souvent une réaction qui n'est pas la plus favorable sur le plan thermodynamique.

Il nous faut donc étudier l'aspect cinétique de ces réactions, fondamental car le transfert électronique n'est que très rarement instantané, notamment lorsque les réactions font intervenir des conducteurs métalliques. Nous introduisons pour ce faire les courbes de polarisation électrochimique, dites encore « courbes intensité potentiel », qui permettent de rendre compte des phénomènes observés. Dans l'esprit du programme, nous nous attachons essentiellement à l'obtention et à l'utilisation de ces courbes pour l'élaboration des matériaux métalliques

1. COMPLÉMENTS THERMODYNAMIQUES

Nous revenons sur quelques notions d'oxydoréduction, introduites sans justification dans le cours de première année. À toute équation de réaction nous associons une cellule électrochimique dont nous étudions le fonctionnement, sous l'angle de la thermodynamique des systèmes en réaction chimique.

1.1. Thermodynamique du système : relation de Nernst

L'étude que nous allons faire ne peut se concrétiser que pour les rares systèmes où il n'y a pas de problèmes cinétiques posés par le transfert de charges aux interphases. Ces systèmes sont dits « réversibles » ou « rapides ». Rappelons de plus que nous ne savons faire que de la thermostatique ou, au mieux, de la *thermodynamique au voisinage des états d'équilibre*. D'autre part, comme le solvant utilisé est souvent susceptible de subir une oxydation ou une réduction, il faut se placer dans des conditions où ce dernier est inerte. Nous reviendrons sur ces difficultés dans la section 2.

Conventions

Le contenu du système est la cellule électrochimique fonctionnant en générateur. Nous utilisons les conventions électriques classiques (convention générateur) : la cellule fournit un travail électrique à l'extérieur, dans des conditions proches de la réversibilité (à courant nul, ou rendu quasi nul par utilisation d'un voltmètre de grande impédance d'entrée). Soit Φ la tension aux bornes de la cellule : $\Phi = \Phi^+ - \Phi^-$ [figure 5.1].

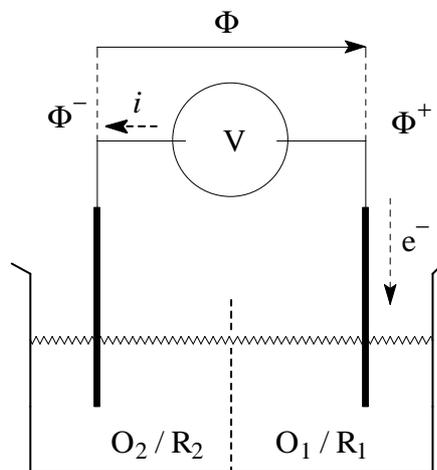
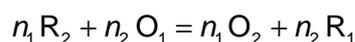


Figure 5.1 – Cellule électrochimique génératrice

⚡ En pratique, elle est monotherme et monobare et nous devrions utiliser les fonctions potentiel plutôt que les fonctions d'état...

La transformation subie par la cellule est supposée isotherme, isobare ⚡ et l'équilibre thermomécanique est constamment réalisé avec l'extérieur. La seule source d'irréversibilité est la transformation chimique spontanée de fonctionnement de la pile dont nous écrivons l'équation dans le sens conventionnel. La réduction du constituant le plus oxydant, noté O_1 , a lieu sur l'électrode de droite (la cathode, ici le pôle positif). L'équation de réaction (E) s'écrit :



☞ *formelles* car elles font intervenir des « électrons de transfert » qui n'ont rien à voir avec les porteurs de charge dans le métal.

Elle résulte des deux demi-équations *formelles* ☞ (D_1) et (D_2) mettant en jeu les deux couples oxydoréducteurs : $O_1 + n_1 e^- = R_1$ et $O_2 + n_2 e^- = R_2$

La transformation observée correspond au fonctionnement dans le sens 1.

L'affinité chimique \mathcal{A} du système est *positive* puisque le sens spontané est le sens 1.

Travail électrique

☞ \mathcal{F} désigne la constante de FARADAY, quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons, soit

$$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Un avancement $d\xi$ correspond à la réduction d'une quantité $n_2 \cdot d\xi$ de l'oxydant O_1 , donc à la consommation à la cathode d'une quantité $n_1 n_2 d\xi$ d'électrons. Cela correspond, dans le circuit extérieur, à un transfert de charge électrique $dq = n_1 n_2 \mathcal{F} d\xi$ ☞ de la cathode vers l'anode. Le travail électrique correspondant $\delta W'$ reçu par la pile est égal à :

$$\delta W' = dq \cdot (\Phi^- - \Phi^+) = -\Phi \cdot dq$$

Compte tenu des relations précédentes, nous obtenons l'expression du travail électrique échangé par la pile avec l'extérieur :

$$\delta W' = -n_1 n_2 \mathcal{F} \Phi d\xi$$

NOTE : l'intensité qui circule dans le circuit extérieur est donnée par la relation $dq = i \cdot dt$

Énergie interne

Utilisons l'expression générale de la différentielle de l'énergie interne du système :

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext}} dV + \delta W'$$

Pour une transformation *isotherme isobare*, sachant que $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta_i S$, cette relation se transforme en :

$$dU = T dS - T \delta_i S - p dV - n_1 n_2 \mathcal{F} \Phi d\xi$$

Par ailleurs, l'énergie interne s'exprime en fonction de ses variables canoniques S , V et ξ , ce qui nous permet d'obtenir la différentielle de U sous la forme :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV - \mathcal{A} \cdot d\xi$$

Par identification, nous obtenons la relation suivante :

$$\mathcal{A} d\xi = T \delta_i S + n_1 n_2 \mathcal{F} \Phi d\xi$$

Relation de Nernst

Si la transformation est réversible pour l'ensemble système-extérieur (nous travaillons alors à courant nul), Φ s'identifie à la force électromotrice (fem) E . Le terme $\delta_i S$ est nul et nous obtenons la relation de Nernst, qui lie l'affinité chimique pour une transformation d'oxydoréduction et la force électromotrice de la cellule génératrice associée, dans des conditions de réversibilité parfaite :

Relation de Nernst

L'affinité chimique d'un système en transformation chimique dans une cellule électrochimique fonctionnant de manière réversible, selon l'équation de réaction $n_1R_2 + n_2O_1 = n_1O_2 + n_2R_1$ s'écrit :

$$\mathcal{A} = n_1 n_2 \cdot \mathcal{F} \cdot E$$

Dans le cas du système oxydoréducteur sans contraintes cinétiques, l'affinité chimique est donc aisément accessible.



ATTENTION ! L'écriture de la formule de Nernst présuppose l'écriture de l'équation de réaction associée à la transformation chimique étudiée.

Nous connaissons l'expression de l'affinité chimique en fonction des activités des constituants en phase condensée et/ou des fugacités des constituants en phase gazeuse intervenant dans l'équation de réaction [*chapitre 2*] :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln \prod_k \beta_k^{v_k}$$

Nous en déduisons l'expression de la tension aux bornes de la cellule :

$$U = U^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln \prod_k \beta_k^{v_k} \quad (\text{éq. 5.1})$$

où U° , définie par la relation $U^\circ = \frac{\mathcal{A}^\circ}{n_1 n_2 \mathcal{F}}$, représente la valeur de la tension lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Les difficultés apparaissent lorsque nous souhaitons exprimer la tension aux bornes comme une *différence de potentiels*, caractéristiques de chaque demi-cellule ou, ce qui revient au même, de chaque demi-équation. Nous ne nous étendrons pas sur ces problèmes, hors de l'esprit de notre programme⁽¹⁾. Indiquons seulement qu'il est impossible de calculer la différence de potentiel électrique entre deux phases de nature physique et chimique différente.

1.2. Potentiel d'électrode relatif

Il est très délicat de *définir* des grandeurs thermodynamiques pour une demi-équation d'oxydoréduction. En effet nous y faisons apparaître l'électron solvaté (et non plus un électron formel de transfert), dont la durée de vie en solution aqueuse est très faible. Ainsi est introduit le *potentiel d'électrode relatif*, noté E :

⁽¹⁾ Nous renvoyons le lecteur curieux à l'excellent ouvrage de M. VERDAGUER et J. SARRAZIN : l'oxydo-réduction, Éd. Ellipses.

Potentiel d'électrode relatif pour un couple oxydoréducteur

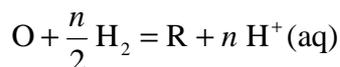
Par définition, le potentiel d'électrode relatif est égal à la tension mesurée — en circuit ouvert — entre la demi-cellule électrochimique dans laquelle intervient le couple étudié et une demi-cellule de référence, l'électrode standard à hydrogène ou ESH.

Le potentiel d'électrode relatif de l'ESH est conventionnellement pris nul.

Rappelons que l'ESH fait intervenir le couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{gaz})$. Les deux constituants sont pris dans leur état standard et l'activité de chacun d'eux y est égale à 1.

- **REMARQUE** : nous savons qu'il est impossible de réaliser une telle demi-cellule, puisque nous ne savons pas fabriquer de solution aqueuse où les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ seraient seuls, en solution aqueuse infiniment diluée et à une concentration égale à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De même, le dihydrogène n'est pas rigoureusement un gaz parfait, sous la pression standard.

L'équation de fonctionnement s'écrit :



L'expression du potentiel d'électrode relatif se déduit de l'équation (4.1) :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\beta_{\text{R}} \cdot (\beta_{\text{H}^+})^n}{\beta_{\text{O}} \cdot (\beta_{\text{H}_2})^{n/2}}$$

L'activité de l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ et la fugacité du dihydrogène étant prises égales à l'unité, nous obtenons la relation qui donne l'expression du potentiel d'électrode relatif en fonction des activités des constituants intervenant dans la demi-équation schématique :

$$\text{O} + n e^- = \text{R} \qquad E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\beta_{\text{R}}}{\beta_{\text{O}}} \qquad (\text{éq. 5.2})$$

⚡ Et du solvant choisi, ici l'eau, puisque l'état standard des constituants dépend du solvant, cf chapitre 2.

La grandeur E° représente le potentiel standard d'électrode relatif à l'ESH. Par définition, sa valeur ne dépend que de la température ⚡.

Appliquons cette formule au couple de référence $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: il résulte de la nullité du potentiel d'électrode relatif de ce couple que le potentiel standard correspondant doit lui aussi être nul.

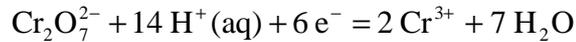
Origine des potentiels standard relatifs

Par convention, le potentiel standard d'électrode relatif de l'ESH est nul quelle que soit la température.

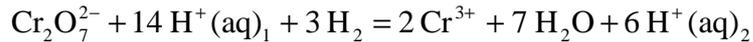
- **REMARQUE** : si la demi-équation est plus complexe, notamment si elle fait intervenir d'autres constituants que la forme oxydée O et la forme réduite R, l'expression du potentiel d'électrode relatif est modifiée pour tenir compte de

l'expression de l'affinité chimique de la réaction complète étudiée, faisant intervenir le couple oxydoréducteur et le couple de référence.

Par exemple, considérons le couple ion dichromate / ion chrome(III), pour lequel la demi équation s'écrit :



L'équation correspondante faisant intervenir ce couple et le couple de l'ESH s'écrit :



ATTENTION ! Il n'est pas possible de « simplifier » l'écriture, ce que nous traduisons par des indices différents pour les ions hydrogène figurant dans les deux compartiments de la cellule, car les activités des ions hydrogène y sont différentes.

L'expression du potentiel d'électrode relatif est alors :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln \frac{(a_{\text{Cr}^{3+}})^2 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^7}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot (a_{\text{H}^+})^{14}}$$

Comme nous l'y invite le programme, nous nous plaçons en solution diluée. Nous prenons l'activité de l'eau égale à 1 et nous assimilons les activités des ions au rapport de leur concentration molaire et de la concentration de référence notée c° . Le potentiel d'électrode relatif s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{6\mathcal{F}} \ln \frac{(c_{\text{Cr}^{3+}})^2 \cdot (c^\circ)^{13}}{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot (c_{\text{H}^+})^{14}}$$

Considérons désormais une cellule électrochimique génératrice quelconque, mettant en jeu deux couples oxydoréducteurs. On démontre aisément⁽²⁾ — et nous l'admettons — que la tension U aux bornes de la cellule peut s'écrire sous la forme de la différence des deux potentiels d'électrode relatifs des deux demi-cellules associées aux couples mis en jeu dans l'équation bilan d'oxydoréduction.

Avec les conventions indiquées précédemment [sous-section 1.1], la formule de NERNST peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\mathcal{A} = n_1 n_2 \mathcal{F} \cdot (E_1 - E_2) \quad (\text{éq. 5.3})$$

1.3. Potentiel thermodynamique d'oxydoréduction

Dans le cours de première année, nous avons introduit le « potentiel thermodynamique d'oxydoréduction » noté E , grandeur qui caractérise le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique. Nous admettons que cette grandeur s'identifie avec le potentiel d'électrode relatif du couple considéré.

Par exemple, pour un couple oxydoréducteur de type $\text{M}^{n+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})$, le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction s'identifie au potentiel pris par l'électrode

⁽²⁾ Il suffit pour cela de réorganiser l'équation 5.1 et de faire apparaître la tension standard comme la différence des deux potentiels standard d'électrode relatifs

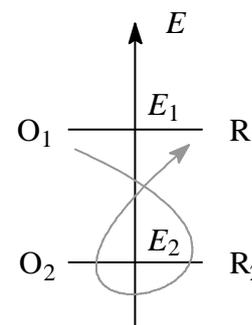
constituée du métal M, plongeant dans une solution d'ions $M^{n+}(aq)$, mesuré dans un état d'équilibre par rapport à l'ESH.



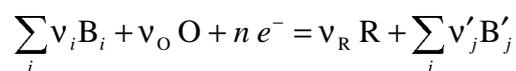
ATTENTION ! Cette identification n'est possible que si les espèces mises en jeu ne réagissent pas avec le solvant et si le couple rédox est dit « rapide », caractéristique que nous précisons à la section 2. Elle est en pratique très souvent fallacieuse, ce qui explique de nombreux résultats expérimentaux contraires aux prévisions purement thermodynamiques.

Reprenons les notations introduites à la sous-section 1.1, pour l'équation symbolique $n_2 O_1 + n_1 R_2 = n_2 R_1 + n_1 O_2$. La formule de NERNST s'applique aux potentiels d'oxydoréduction sous la forme écrite dans l'équation 5.3.

Si la transformation se déroule dans le sens conventionnel d'écriture, l'affinité chimique est positive, ce qui revient à dire que le potentiel thermodynamique d'électrode E_1 est supérieur à E_2 . Nous traduisons cette relation sur le schéma ci-contre, à l'aide d'une échelle verticale de potentiel et un symbole γ orienté dans le sens de la transformation souhaitée. Ainsi la réaction chimique se traduit par l'oxydation de R_2 (plus fort réducteur, meilleur donneur d'électrons) et la réduction de O_1 (plus fort oxydant, meilleur accepteur d'électrons).



Pour une demi équation la plus générale, écrite sous la forme symbolique :



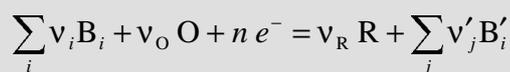
le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction se met sous la forme suivante :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(\beta_R)^{v_R} \cdot \prod_j (\beta_{B'_j})^{v'_j}}{(\beta_O)^{v_o} \cdot \prod_i (\beta_{B_i})^{v_i}}$$

Il est plus habituel de faire apparaître un signe (+) dans l'équation. Nous obtenons l'expression que nous avons admise en première année :

Expression du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction

Pour la demi équation générale :



Le potentiel d'oxydoréduction s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{(\beta_O)^{v_o} \cdot \prod_i (\beta_{B_i})^{v_i}}{(\beta_R)^{v_R} \cdot \prod_j (\beta_{B'_j})^{v'_j}}$$

Dans cette expression, la grandeur E° désigne le potentiel standard d'oxydoréduction, avec la convention universelle suivante : pour le couple $H^+(aq)/H_2(g)$, $E^\circ = 0\text{ V}$ à toute température.

1.4. Enthalpie libre standard associée à une demi équation

Construisons la cellule électrochimique mettant en jeu :

— dans une demi-cellule, le couple considéré caractérisé par la demi équation
 $O + n e^- = R$

— l'ESH caractérisée par la demi équation : $\frac{1}{2}H_2 + e^- = H^+(aq)$

L'équation de réaction s'écrit : $O + \frac{n}{2}H_2 = R + n H^+(aq)$

Un avancement unitaire ($\Delta\xi = 1\text{ mol}$) correspond à un transfert d'une quantité d'électrons $n \cdot \Delta\xi$ dans le circuit. L'affinité chimique standard de cette équation s'écrit, sachant que le potentiel standard du couple $H^+(aq)/H_2(g)$ est nul à toute température :

$$A^\circ = n\mathcal{F} (E^\circ - 0)$$

Par convention, nous *associons* cette affinité chimique standard à la demi-équation considérée. Il est commode de noter $\Delta_{1/2}G^\circ$ l'enthalpie libre standard correspondante, qui s'écrit par conséquent :

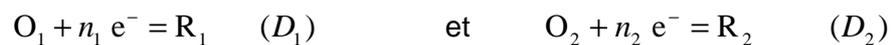
$$\Delta_{1/2}G^\circ = -n \cdot \mathcal{F} \cdot E^\circ$$

1.5. Applications

L'intérêt de cette notation apparaît dès que nous cherchons à calculer des grandeurs thermodynamiques pour des équations d'oxydoréduction.

Calcul de constantes d'équilibre

Considérons l'équation générale (R) $n_2 O_1 + n_1 R_2 = n_2 R_1 + n_1 O_2$, combinaison linéaire des deux demi-équations :



Associons à chaque demi-équation (D_i) l'équation (R_i) faisant intervenir le couple considéré et le couple $H^+(aq)/H_2$:



L'équation (R) est combinaison linéaire des deux équations (R_i) :

$$(R) = n_2(R_1) - n_1(R_2)$$

Par conséquent, l'enthalpie libre standard *attachée* à l'équation (R) suit la même combinaison linéaire des enthalpies libres standard *attachées* aux équations (R_i) :

$$\Delta_r G^\circ_{(R)} = n_2 \Delta_r G^\circ_{(R_1)} - n_1 \Delta_r G^\circ_{(R_2)}$$

Utilisant les notations précédentes, nous écrivons l'enthalpie libre standard de l'équation (R), combinaison linéaire des *demi équations* (D₁) et (D₂), sous la forme de la même combinaison linéaire des enthalpies libres standard associées aux demi-équations :

$$\Delta_r G^\circ_{(R)} = n_2 \cdot \Delta_{1/2} G^\circ_{(D_1)} - n_1 \cdot \Delta_{1/2} G^\circ_{(D_2)}$$

Nous pouvons alors calculer la valeur de la constante d'équilibre de l'équation (R), définie par la relation : $\Delta_r G^\circ_{(R)} = -RT \ln K^\circ(T)$. Tous calculs faits, compte tenu de l'expression de l'enthalpie libre standard associée à chaque demi-équation, nous obtenons la relation :

$$RT \ln K^\circ(T) = n_1 n_2 \mathcal{F} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

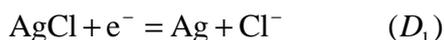


ATTENTION ! Il convient de n'utiliser cette formule que si l'équation de réaction correspondante a préalablement été écrite. Nous conseillons donc au lecteur de ne pas la mémoriser, mais de la retrouver en utilisant la méthode qui a permis de l'établir.

Calcul de potentiels standard

Raisonnons sur un exemple. Les électrodes combinées de mesure du pH d'une solution aqueuse utilisent comme électrode de référence une électrode du second type selon le couple $\text{AgCl}(\text{cr})/\text{Ag}(\text{cr}), \text{Cl}^-(\text{aq})$. Calculons la valeur du potentiel standard E_1° de ce couple, connaissant la valeur du produit de solubilité du chlorure d'argent, notée K_s et celle du potentiel standard du couple Ag^+/Ag , noté E° .

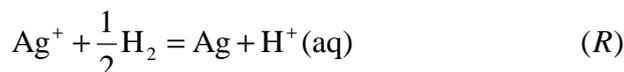
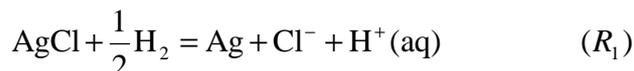
Les demi équations relatives aux couples $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ s'écrivent (les indices de phase sont omis par souci de simplicité d'écriture, puisqu'il n'y a aucune ambiguïté) :



L'équation de dissolution du chlorure d'argent avec dispersion des ions constitutifs de ce solide est la suivante :



Associés aux demi-équations les équations de réaction correspondantes, mettant en jeu les couples et le couple de référence :



L'équation (R₁) est combinaison linéaire des équations (R) et (S) sous la forme (R₁) = (R) + (S). De même, la *demi-équation* (D₁) se met sous la forme analogue : (D₁) = (D) + (S). Les enthalpies libres standard attachées aux équations suivent la même combinaison linéaire, ce qui nous permet d'écrire, avec les notations introduites à la sous-section précédente :

$$\Delta_{1/2} G^\circ_1 = \Delta_{1/2} G^\circ + \Delta_r G^\circ$$

- REMARQUE : il est donc inutile de passer par l'intermédiaire des équations associées. Désormais nous écrivons directement la relation entre enthalpies libres standard associées aux demi-équations, après avoir formé la combinaison linéaire correspondante.

Achevons le calcul. Nous obtenons la relation $-\mathcal{F} E_1^\circ = -\mathcal{F} E^\circ - RT \ln K_{(R)}^\circ$ ou encore :

$$E_1^\circ = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K_s$$

L'usage des enthalpies libres standard associées aux demi-équations permet donc un allègement de l'écriture, en évitant le passage aux équations de réaction définissant le potentiel d'électrode relatif.

2. COURBES DE POLARISATION ÉLECTROCHIMIQUE

Nous allons dans la suite de l'étude nous intéresser aux aspects cinétiques de la transformation électrochimique. Bien entendu ne peuvent avoir lieu que des évolutions autorisées par la thermodynamique. Les mécanismes des réactions de transfert électronique entre oxydant et réducteur sont complexes. Il faut dans un premier temps distinguer les transformations d'un système homogène et celles d'un système hétérogène.

Lorsque le système est homogène, deux grands types de mécanismes sont connus : le mécanisme dit « par sphère interne » et le mécanisme « par sphère externe ». Dans le premier cas, le transfert est pratiquement direct entre les réactifs. Dans l'autre cas, les phénomènes sont plus complexes et tout ceci ne sera pas étudié dans le cadre de ce cours.

Nous allons nous intéresser aux systèmes hétérogènes, soit quand l'un des réactifs est un solide et les autres sont dissous dans le solvant, soit quand la réaction a lieu sur une électrode plongée dans le milieu réactionnel. Les phénomènes peuvent alors être étudiés grâce aux courbes $i = f(E)$, où i est l'intensité traversant l'électrode à laquelle est appliqué un potentiel, mesuré par rapport à une référence.

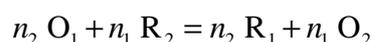
Les applications sont nombreuses : parmi les plus importantes,

- l'étude du potentiel d'une électrode métallique plongeant dans une solution aqueuse,
- l'étude de la corrosion d'un métal mis au contact d'une solution aqueuse, c'est-à-dire de ses réactions d'oxydation.

Ce chapitre met en place les bases du raisonnement, les applications seront développées par la suite.

2.1. Interprétation de l'intensité

Considérons l'équation de réaction d'oxydoréduction symbolique :



combinaison linéaire des deux demi-équations suivantes :



Cette réaction globale est réalisée dans un ensemble de deux demi-cellules mettant en jeu des conducteurs métalliques (qui peuvent être ou non électro-actifs, c'est-à-dire participer à la transformation).

Un avancement infinitésimal $d\xi$ de l'équation de réaction correspond au transport de la quantité d'électricité $dQ = -n_1 n_2 \mathcal{F} d\xi$ d'une demi-cellule vers l'autre.

L'intensité circulant dans le circuit est donnée par la relation $i = \frac{dQ}{dt}$ et nous en

$$\text{déduisons : } i = -n_1 n_2 \mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}$$

Or la vitesse globale r du processus d'électrolyse est proportionnelle à la dérivée temporelle de l'avancement.

L'intensité circulant dans le circuit est donc proportionnelle à la vitesse du processus : $i = -n_1 n_2 \mathcal{F} \cdot r$

Des courbes $i = f(E)$ sont donc parfaitement adaptées à l'étude cinétique des phénomènes d'oxydoréduction en fonction de la tension E appliquée aux électrodes. Ces courbes sont appelées « courbes intensité-potential » ou « courbes de polarisation électrochimique ».

Les électrochimistes utilisent des conventions de signe particulières :

- l'intensité est comptée positivement lorsque l'électrode reçoit des électrons de la solution. Il y a alors oxydation et l'électrode est appelée *anode*,
- l'intensité est comptée négativement lorsque l'électrode fournit des électrons à la solution. Il y a alors réduction et l'électrode est appelée *cathode*.

Le point de fonctionnement, caractérisé par une intensité uniforme dans le circuit électrique fermé, est alors défini par la relation $i_A = -i_C$

- REMARQUE : parfois sont utilisées des courbes « densité de courant-potential », quand on veut s'affranchir de l'aire de l'électrode. Ces courbes ne sont bien entendu utilisables, dans un système réel à deux électrodes, que sur des électrodes de même aire.

2.2. Méthode d'étude

Hypothèses de travail et conventions

Nous nous plaçons systématiquement dans le cas idéalisé défini comme suit :

- le régime de diffusion des électrolytes est stationnaire⁽³⁾,
- nous étudions une micro-électrolyse, de façon à ce que les concentrations des espèces en solution soient pratiquement maintenues à leur valeur initiale.

⁽³⁾ Le régime de diffusion est rendu stationnaire par l'emploi d'une électrode à disque tournant.

Montage électrique

Le montage classique à deux électrodes reliées à un générateur se prête assez mal à l'étude d'une transformation électrochimique bien définie, en raison des phénomènes parasites se déroulant d'une part sur la seconde électrode (une autre réaction électrochimique) et, d'autre part, au sein de la solution par suite de la chute ohmique de potentiel, de la migration des ions, etc.

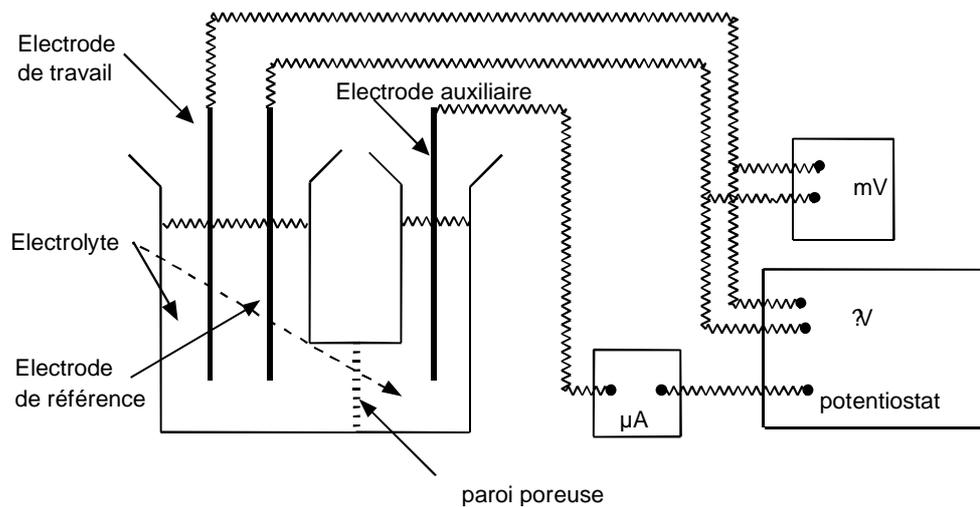


Figure 5.2 – Dispositif d'enregistrement de courbes intensité potentiel

Un montage à trois électrodes [figure 5.2] est alors mis en œuvre. Il comporte :

- l'électrode de travail sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée,
- une contre-électrode ou électrode auxiliaire,
- une électrode de référence par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré.

Entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la tension U est appliquée par un *potentiostat*, appareillage qui permet de maintenir la valeur de la tension entre les électrodes indépendamment des phénomènes d'électrolyse. Cette tension est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre de forte impédance et il n'y a donc pratiquement pas de courant qui circule entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Ainsi la chute ohmique est pratiquement annulée.

L'intensité est mesurée dans le circuit comprenant l'électrode de travail et la contre-électrode à l'aide d'un microampèremètre.

NOTE : il existe dans le commerce des appareils automatiques qui rassemblent le potentiostat, le pilote de potentiostat et un microampèremètre doublé d'un enregistreur. Ces appareils permettent le tracé automatisé des courbes de polarisation électrochimique.

⚡ Son rôle est précisé plus loin.

La solution contient le couple oxydoréducteur considéré et un électrolyte-support inerte ⚡, par exemple une solution fortement concentrée de perchlorate de sodium.

2.3. Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe, nous décrivons l'allure des courbes de polarisation électrochimique couramment rencontrées.

Allure des courbes obtenues

Le couple oxydoréducteur étudié est caractérisé par la demi-équation symbolique $O + ne^- = R$. Selon la valeur du potentiel appliqué à l'électrode, il peut y avoir *globalement* oxydation de R ou réduction de O.

Dans la solution, les quantités de matière sont parfaitement définies et il est théoriquement possible de déterminer les activités des divers constituants. La force ionique (qui détermine les valeurs des coefficients d'activité γ'_i) est maintenue constante par la présence de l'électrolyte support.

Potentiel d'équilibre

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, le voltmètre indique une certaine valeur $E_{\text{éq}}$ qui représente le *potentiel d'équilibre de l'électrode* dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.



ATTENTION ! Ce potentiel est rarement égal au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, donné par l'application de la formule de NERNST, par suite des contraintes cinétiques et des phénomènes complexes pouvant avoir lieu sur l'électrode (voir plus loin).

Courbes $i = f(E)$

Si à l'aide du potentiostat, nous imposons le potentiel E à l'électrode de travail (mesuré par rapport à l'électrode de référence), trois cas se présentent.

- Si le potentiel appliqué est égal au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$, l'intensité dans le circuit est nulle et aucun phénomène *macroscopique* n'est visible ☹.
- Si le potentiel appliqué est suffisamment inférieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une *réduction* électrochimique de O et l'intensité est comptée négativement : l'électrode se comporte en *cathode*.
- Si le potentiel appliqué est suffisamment supérieur au potentiel d'équilibre, nous observons globalement, sur l'électrode, une *oxydation* électrochimique de R et l'intensité est comptée positivement : l'électrode se comporte en *anode*.

Selon les électrodes et les couples oxydoréducteurs mis en jeu, l'oxydation ou la réduction électrochimique peuvent commencer, soit dès que le potentiel appliqué s'écarte légèrement du potentiel d'équilibre (il s'agit alors d'un *système rapide*), soit lorsque la différence entre potentiel appliqué et potentiel d'équilibre est suffisamment importante (il s'agit alors d'un *système lent*).

- REMARQUE : les systèmes lents sont beaucoup plus répandus que les systèmes rapides.

Par ailleurs, si nous augmentons suffisamment l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre, nous finissons par observer, en plus de la réaction électrochimique étudiée, la réduction ($E \ll E_{\text{éq}}$) ou l'oxydation ($E \gg E_{\text{éq}}$) du solvant. Bien que l'intensité du courant dans le circuit augmente (en valeur absolue), le potentiel appliqué à l'électrode ne varie pratiquement plus (la courbe $i = f(E)$ présente une branche asymptotique).

Les deux situations expérimentales (système *lent* et système *rapide*) pour des systèmes oxydoréducteurs où les deux espèces oxydante et réductrice sont des solutés sont représentées figure 5.3. Les systèmes lents correspondent à des couples oxydoréducteurs pour lesquels le passage d'une forme à l'autre se traduit par une grande modification structurale, comme pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

☹ Ce qui ne veut pas nécessairement dire qu'il ne se passe rien au niveau *microscopique* !

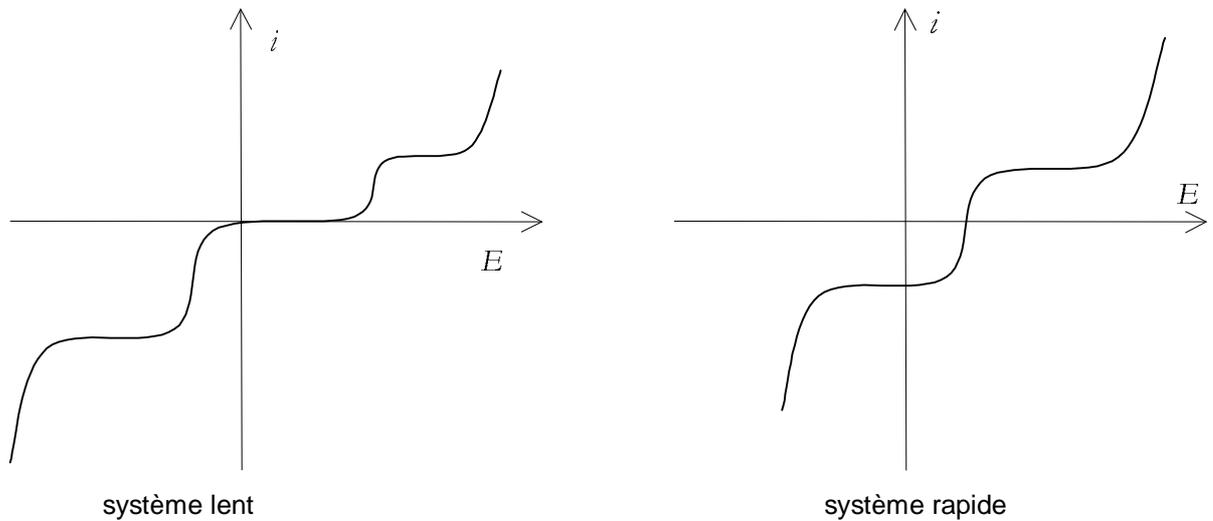


Figure 5.3 – Courbes $i = f(E)$ pour les systèmes électrochimiques

Un système rapide est rencontré lorsque les deux espèces O et R sont très proches en structure, comme pour les couples $Fe_{aq}^{3+}/Fe_{aq}^{2+}$ ou $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$.

NOTE : lorsque l'une des espèces n'est pas soluble dans le milieu, la forme générale des courbes observées est comparable, mais les paliers précédant les branches asymptotiques peuvent ne pas apparaître.

Rôle du solvant

Traçons une courbe de polarisation électrochimique dans les mêmes conditions que précédemment (avec les mêmes électrodes, notamment), mais en ne conservant que le solvant et l'électrolyte support. Le résultat est présenté figure 5.4.

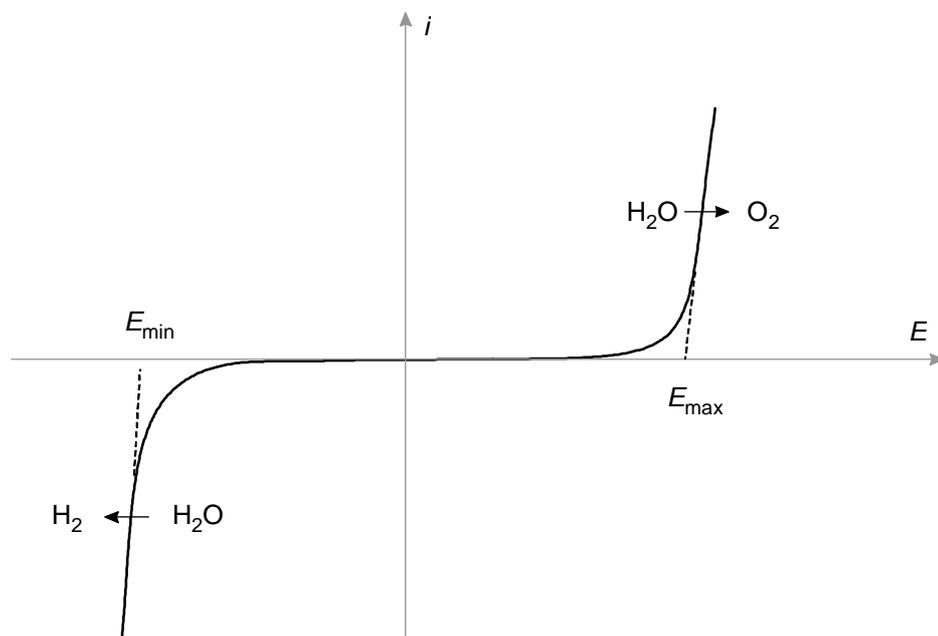


Figure 5.4 – Courbe de polarisation électrochimique pour l'eau

Pour toute valeur du potentiel d'électrode, comprise entre E_{\min} et E_{\max} , aucune intensité n'est détectée, donc il n'est observée ni oxydation ni réduction du solvant. Si le potentiel est supérieur à E_{\max} , le solvant est oxydé (en dioxygène s'il s'agit d'eau). Si le potentiel appliqué est inférieur à E_{\min} , le solvant est réduit (en dihydrogène s'il s'agit de l'eau).

La valeur E_{\max} (respectivement E_{\min}) est supérieure (respectivement inférieure) ou égale à la valeur du potentiel thermodynamique d'oxydation (respectivement de réduction) de l'eau en dioxygène (respectivement en dihydrogène). Dans des solutions de même composition, notamment de même pH, il est aisé de démontrer que la différence des deux valeurs thermodynamiques est égale à la différence des deux valeurs des potentiels standard des couples O_2/H_2O et $H^+(aq)/H_2$, soit 1,23 V.

Étude du couple considéré

Soustrayons de la courbe expérimentale la courbe relative au solvant. Nous obtenons ainsi la véritable courbe $i = f(E)$ pour le couple oxydoréducteur considéré [figure 5.5].

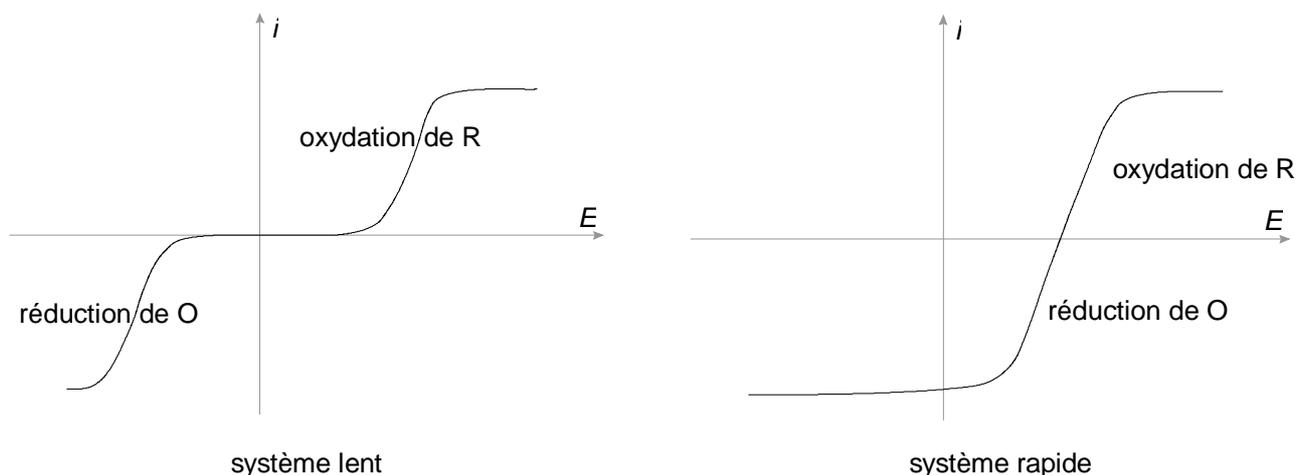


Figure 5.5 – Courbes de polarisation électrochimiques pour les systèmes courants

Trois zones apparaissent, comme précédemment :

- une zone où l'intensité est positive, pour laquelle il y a globalement oxydation de R,
- une où l'intensité est négative, pour laquelle il y a globalement réduction de O,
- une zone (éventuellement limitée à une seule valeur du potentiel dans le cas d'un système rapide) pour laquelle l'intensité dans le circuit est nulle et aucun phénomène macroscopique n'est observé.

Dans les zones où se produit un phénomène électrochimique, nous constatons que, si les espèces O et R sont solubles, l'intensité ne peut dépasser, en valeur absolue, une valeur maximale correspondant à ce que les spécialistes nomment un « palier de diffusion ».

Moyennant des hypothèses simples sur la nature du régime suivi par le processus électrochimique, il est possible d'obtenir des équations explicites des portions de courbe $i = f(E)$ dans les zones où les processus ont lieu. Conformément aux instructions du programme officiel, nous n'établissons pas les relations correspondantes qui ne seront évoquées qu'en exercice.

3. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE



ATTENTION ! L'allure de la courbe dépend autant du couple oxydoréducteur étudié que de la nature chimique et de l'état de surface de l'électrode, ainsi que de l'électrolyte-support.

3.1. Modèles théoriques

Le processus électrochimique sur l'électrode se décompose en deux phénomènes :

- la réaction électrochimique proprement dite, c'est-à-dire le transfert d'électrons et la réorganisation atomique permettant le passage de R à O (ou l'inverse),
- le renouvellement des espèces électro-actives au voisinage immédiat de l'électrode.

Intéressons-nous au transport des charges en solution, entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Assuré par les ions, il résulte de trois phénomènes :

- la *migration* sous l'effet du champ électrostatique,
- la *diffusion* spontanée des espèces chimiques des zones de forte concentration vers celles de faible concentration, ce que traduit la loi de FICK,
- et la *convection*, qui rassemble tous les phénomènes de déplacement des particules qui ne ressortent ni de la diffusion ni de la migration.

L'électrolyte support, par sa forte concentration en espèces chargées, assure à lui seul l'essentiel de la migration des ions. Sa présence élimine l'influence de celle-ci sur l'allure des courbes. Les phénomènes de convection sont éliminés par un dispositif adéquat. Nous en déduisons que seule la *diffusion* des espèces électro-actives influe sur la forme de la courbe.

Les valeurs relatives des vitesses de ces deux processus déterminent l'allure des courbes de polarisation électrochimiques.

- Dans le cas où l'étape de transport de matière est bien plus lente que l'étape de transfert de charges sur l'électrode – c'est le cas d'une transformation électrochimique sans changement important de structure –, elle impose sa vitesse au processus global électrochimique. Le régime est alors qualifié de « régime de diffusion pure » et le système électrochimique est *rapide* (courbe de droite, *figure 5.5*).
- Dans le cas le plus fréquent, la réaction d'électrode est lente et nous avons affaire à un régime mixte d'« *activation-diffusion* ». Le système est alors qualifié de *lent* (courbe de gauche, *figure 5.5*).
- REMARQUE : il n'existe pas de régime d'activation pure, car le transport de matière n'est jamais infiniment rapide !

Dans des conditions expérimentales particulières, il est possible d'étudier indépendamment le phénomène d'oxydation de R (oxydation anodique) et celui de réduction de O (réduction cathodique).

3.2. Oxydation anodique

Il nous faut distinguer deux situations, selon que l'espèce oxydable est ou non soluble dans le solvant.

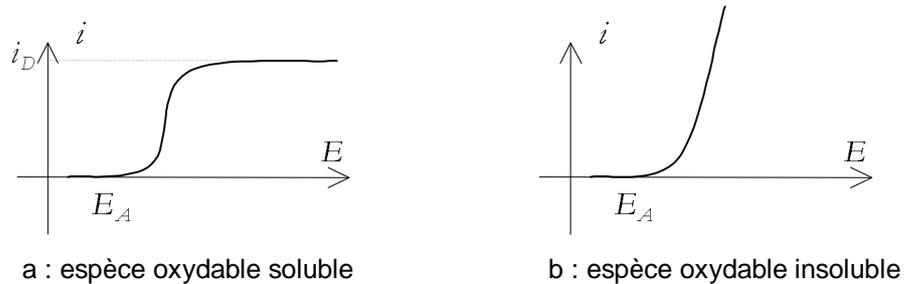


Figure 5.6 – Courbes d'oxydation anodique

La figure 5.6.a représente la courbe relative à l'oxydation d'une espèce soluble, la courbe 5.6.b. celle d'une espèce insoluble, comme par exemple l'oxydation du constituant d'une électrode métallique.

E_A est la valeur minimale du potentiel à appliquer à l'électrode pour que l'oxydation de R débute.

Dans le cas de l'oxydation d'une espèce soluble, si le potentiel appliqué augmente, l'intensité ne peut dépasser une certaine valeur et devient constante. En effet, la réaction électrochimique proprement dite devenant de plus en plus rapide, la concentration de l'espèce devient pratiquement nulle au voisinage de l'électrode et la vitesse globale du processus est limitée par le renouvellement de l'espèce électro-active au voisinage de l'électrode, qui est assuré par diffusion. La vitesse globale du processus est donc limitée par la diffusion, ce qui justifie le nom de « palier de diffusion » pour cette partie de la courbe.

➤ REMARQUE : on démontre, et nous l'admettons, que la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle à la concentration en solution loin de l'électrode.

NOTE : la valeur du potentiel pour laquelle l'intensité prend la valeur $i_D/2$ est appelée « potentiel de demi-vague », par référence à la forme de la courbe d'oxydation.

Bien entendu, dans le cas d'une espèce insoluble, le problème de renouvellement au voisinage de l'électrode ne se pose pas et il n'est pas observé de palier. Tel est le cas notamment lorsque le matériau de l'électrode est électro-actif (en général il s'agit d'un métal réducteur).

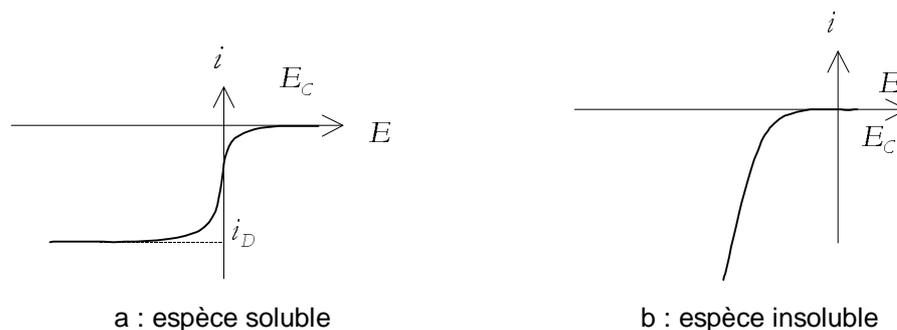


Figure 5.7 – Courbes de réduction cathodique

3.3. Réduction cathodique

Des courbes tout à fait analogues sont observées pour la réduction de l'espèce O [figure 5.7].

E_C est la valeur minimale du potentiel à appliquer à l'électrode pour observer une réduction de l'espèce O.

3.4. Système rapide, système lent

L'intensité globale est la somme des intensités partielles de réduction et d'oxydation :

$$i = i_A + i_C$$

Selon les valeurs relatives de E_A et de E_C , nous observons les deux types de courbes, correspondant respectivement au système rapide et au système lent.

Système rapide : $E_A < E_C$

Dans cette situation, la courbe globale est la somme des deux courbes partielles et nous obtenons une courbe dont l'allure est conforme à la courbe expérimentale, par exemple celle de la figure 5.5.b.

- *Détermination du potentiel d'équilibre de la solution*

Nous observons que l'intensité dans le circuit n'est nulle que pour une seule valeur du potentiel.

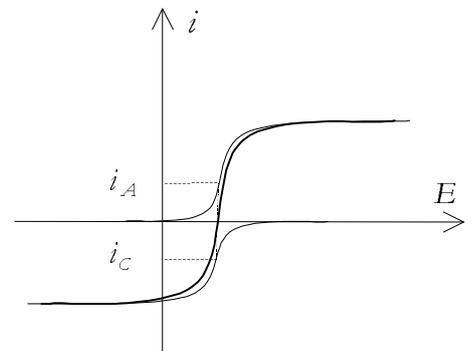
En ce point, ni l'intensité anodique d'oxydation de R en O, ni l'intensité cathodique de réduction de O en R ne sont nulles. Les deux réactions partielles d'oxydation et de réduction ont donc lieu avec des vitesses opposées, dans des proportions telles que la composition de la solution est inchangée. L'équilibre électrochimique est donc établi et nous sommes dans les conditions où le potentiel de l'électrode, égal au potentiel de la solution, est identifiable au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple, calculé par la formule de Nernst.

- *Fonctionnement hors équilibre*

Dès que le potentiel appliqué s'écarte du potentiel d'équilibre aussi bien par valeur supérieure ou inférieure, l'intensité globale est importante. Il est donc possible, au voisinage du potentiel d'équilibre, donc dans des conditions proches de la réversibilité, réaliser aussi bien une oxydation qu'une réduction. Cette observation justifie l'expression « système rapide » : les deux réactions d'oxydation et de réduction ont une vitesse notable au voisinage du potentiel d'équilibre.

À la limite, si la courbe $i = f(E)$ est quasi linéaire et verticale, la réversibilité est quasi parfaite. Une bonne électrode de référence se devrait de posséder une telle caractéristique. C'est pratiquement le cas de l'électrode à hydrogène, sur électrode de platine platiné.

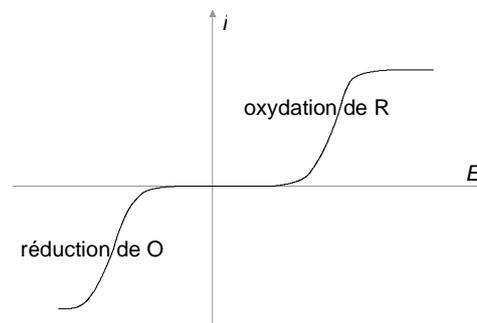
Malheureusement, comme nous l'avons déjà fait remarquer, peu de couples donnent ce genre de courbes car rares sont les systèmes oxydoréducteurs où il y a peu de différence structurale entre les espèces oxydable et réductible.



Système lent : $E_A > E_C$

Dans cette situation, la courbe globale s'identifie aux deux courbes partielles, dans les zones $E < E_C$ et $E > E_A$. Dans l'intervalle compris entre les deux valeurs, l'intensité est nulle.

Il n'existe donc aucune valeur de potentiel pour laquelle les réactions d'oxydation et de réduction puissent avoir lieu simultanément à des vitesses mesurables. La branche anodique correspond *exclusivement* à l'oxydation de R et la branche cathodique, *exclusivement* à la réduction de O.



Dans la zone comprise entre E_C et E_A , il ne se déroule *rigoureusement aucun phénomène* et, par conséquent, il est impossible de déterminer à l'aide de la courbe la valeur du potentiel d'équilibre d'une solution contenant les deux espèces. Il est seulement possible de montrer que la valeur du potentiel d'équilibre est en général comprise entre E_C et E_A .



ATTENTION ! Le potentiel d'électrode n'est donc *jamais* égal au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple oxydoréducteur présent en solution, dont la valeur repose sur l'établissement de l'équilibre électrochimique entre les espèces. Il ne faut donc pas s'étonner, comme nous l'avons signalé précédemment, des écarts fréquents entre valeurs mesurées et valeurs calculées dans une approche purement thermodynamique.

3.5. Notion de surtension électrochimique

Par définition, la surtension électrochimique, 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.

Pour un système rapide, la surtension est très faible, d'après ce que nous avons vu. En revanche pour un système lent, elle possède souvent une valeur notable, puisqu'elle représente la différence $\Delta E_A = |E_{\text{éq}} - E_A|$ pour la surtension anodique, et $\Delta E_C = |E_{\text{éq}} - E_C|$ pour la surtension cathodique.

Tableau 5.1 – Exemples de valeurs de surtension cathodique à intensité donnée

métal constituant l'électrode	$\Delta E_C / \text{V}$
Ag	0,59
Au	0,12
Hg	1,03
Pt poli	0,68
Pt platiné	0,05

Comme la vitesse de la réaction électrochimique dépend du couple considéré, de l'électrode – sa nature chimique et son état de surface – et du milieu, il est impossible

de fournir des expressions théoriques de la surtension, accessible uniquement par l'expérience. Le tableau 5.1 rassemble quelques valeurs de surtensions cathodiques ΔE_C , pour la réduction des ions hydrogène en dihydrogène, en solution dans l'acide chlorhydrique molaire, pour une densité de courant $j = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Sur les deux dernières entrées de ce tableau, l'influence de l'état de surface de l'électrode est particulièrement nette.

3.6. Rôle du solvant : domaine d'électro-activité

Justifier l'allure de la courbe de polarisation électrochimique du solvant ne présente pas beaucoup de difficultés : quelle que soit la vitesse d'oxydation (ou de réduction) de cette espèce, il n'y a pas appauvrissement au voisinage de l'électrode, donc la vitesse d'électrolyse et, par suite, l'intensité du courant peut *a priori* augmenter indéfiniment quand le potentiel est fortement augmenté (ou diminué).

La courbe $i = f(E)$ pour le solvant, dans des conditions données, notamment de nature et d'état de surface de l'électrode, détermine le domaine de valeurs que l'opérateur peut donner au potentiel appliqué à l'électrode pour qu'une réaction électrochimique soit observable. Les valeurs E_{\max} et E_{\min} représentent l'ordre de grandeur des valeurs extrêmes que peut prendre le potentiel de l'électrode sans que le solvant n'intervienne dans les processus électrochimiques.

Ce domaine de valeurs de potentiel est couramment appelé « domaine d'électro-activité du solvant » par les électrochimistes. À l'extérieur de cette zone, il est impossible d'imposer une valeur de potentiel à l'électrode, donc de modifier par voie électrochimique la composition chimique du milieu.

Pour toute valeur de potentiel incluse dans ce domaine, l'intensité d'électrolyse du solvant est nulle, donc une courbe $i = f(E)$ enregistrée pour un couple donné représente bien la vitesse du processus électrochimique étudié.

- REMARQUE : l'extension de ce domaine dépend essentiellement de la nature des électrodes mises en jeu. En général, les surtensions d'oxydation et de réduction de l'eau sont souvent assez importantes et le domaine d'électro-activité du solvant est, par conséquent, souvent plus étendu que ce que prévoit la thermodynamique.

Si l'on cherche à préparer par voie électrochimique des composés à fort potentiel d'oxydation ou de réduction, on cherchera donc à maximiser les surtensions d'oxydation et de réduction du solvant. Au contraire, si la transformation électrochimique mène à un composé issu du solvant, on tendra à minimiser ces surtensions pour réaliser des économies...

3.7. Fonctionnement d'une électrode en présence de plusieurs couples

⚡ Qui ne peuvent réagir entre elles à vitesse notable

Si dans la solution où plonge une électrode, se trouvent plusieurs espèces oxydables ou réductibles ⚡, à chaque valeur du potentiel de l'électrode correspond pour le premier couple une intensité i_1 et, pour le second, une intensité i_2 .

L'intensité globale est donc égale à la somme des deux intensités partielles, ce qui revient à dire que la courbe de polarisation électrochimique globale est la somme des deux courbes individuelles.

4. SYSTÈME RÉEL

Dans un système électrochimique réel il y a toujours deux électrodes, l'une jouant le rôle de cathode, l'autre d'anode. Il est possible d'obtenir les courbes de polarisation électrochimique pour chacune des électrodes, dans les conditions utilisées, en mesurant leur potentiel par rapport à une électrode de référence commune. Comme la grandeur physique intervenant est en fait la tension aux bornes, considérée comme une différence de potentiel, les courbes sont conservées quand on change la contre-électrode.

Les systèmes que nous étudions dans ce chapitre sont :

- ⊕ soit des cellules électrochimiques génératrices, constituées par deux électrodes reliées par un voltmètre ou une résistance si la pile débite,
- ⊕ soit des systèmes où seule une électrode plonge dans une solution. L'électrode prend alors un potentiel mesurable qui résulte de la formation de micro-piles, certaines zones de l'électrode jouant le rôle de cathode et d'autres d'anode.

Dans les deux cas, l'intensité circulant dans le circuit est nécessairement uniforme, ce que nous traduisons à l'aide des conventions de signe usuelles par la relation $i_A = -i_C$.

4.1. Corrosion d'un métal au contact d'une solution

Les courbes intensité-potentiel nous servent à interpréter l'aspect cinétique des réactions de transfert d'électrons. Elles sont souvent préférables aux courbes *densité de courant-potentiel* car l'aire des deux électrodes n'est pas toujours la même, surtout dans le cas que nous étudions.

L'usage de ces courbes est rendu indispensable par le fait que les prévisions thermodynamiques ne sont que rarement vérifiées lors de ces réactions.

Si un métal est introduit dans une solution acide, deux cas se présentent :

- ⊕ ou bien le métal est moins réducteur que le dihydrogène et la réaction est thermodynamiquement impossible : l'étude s'arrête ici. C'est le cas du cuivre, de l'or ou de l'argent.
- ⊕ Ou bien le métal est plus réducteur que le dihydrogène et la thermodynamique prévoit une réaction, qui n'est pas toujours observée. En effet, pour que la réaction soit possible, il faut que les courbes intensité potentiel soient placées comme le montre la *figure 5.8* :

Alors l'intensité de corrosion est donnée par la condition $I_c = i_A = -i_C$. Le potentiel correspondant est appelé *potentiel de corrosion* et on lui donne souvent le nom de « potentiel mixte » car il n'est pas égal au potentiel d'équilibre de l'électrode métallique, donné par l'abscisse de l'intersection de la courbe avec l'axe horizontal.

Cette situation est notamment observée avec des métaux très réducteurs comme le sodium, pour le quel le potentiel standard vaut $E^\circ = -2,7 \text{ V}$.

Mais, en général, la surtension de réduction de l'eau sur le métal est importante et le métal n'est pas aussi réducteur, ce qui fait que les courbes sont en position inversée [*figure 5.9*] : il est alors impossible de trouver une valeur du potentiel qui donnerait une intensité anodique et une intensité cathodique simultanément non nulles. Tel est le cas du zinc, par exemple.

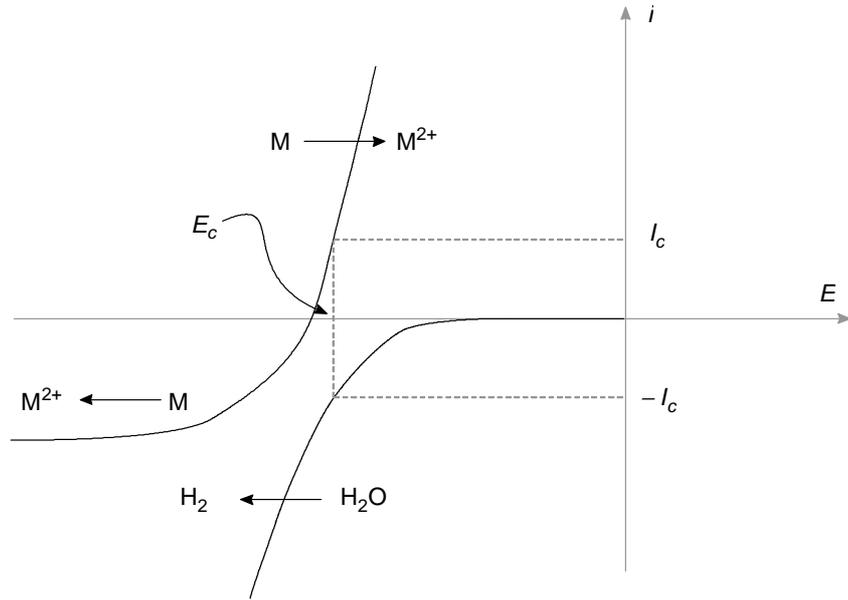


Figure 5.8 – Corrosion d'un métal en solution aqueuse



ATTENTION ! Il est possible d'invoquer un autre phénomène qui empêcherait l'oxydation du métal : c'est la « passivation » par formation d'une couche protectrice d'oxyde ou d'hydroxyde. Pour s'en assurer, il suffit de gratter la surface du métal avec un matériau inerte et de réétudier le phénomène.

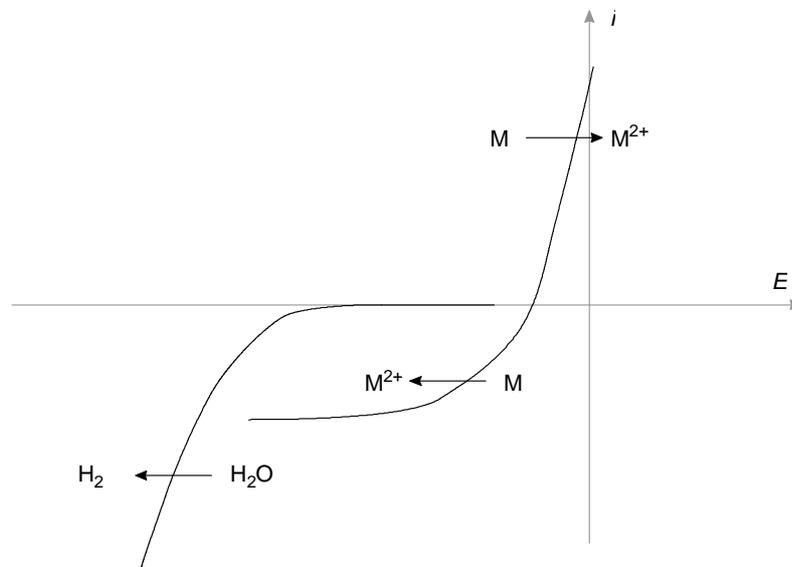


Figure 5.9 – Absence de corrosion

4.2. Comportement d'une électrode inattaquable

Considérons une électrode de platine plongée dans une solution.

Le platine est pratiquement inattaquable par le milieu, par suite de l'impossibilité de réduction et de la très grande difficulté d'ordre tant thermodynamique que cinétique de son oxydation.

Une telle électrode prend donc *en principe* le potentiel de la solution, imposé par les constituants et dont la valeur est donnée par la relation de Nernst.

Une vérification expérimentale est envisageable dans le cas où le transfert électronique entre les deux constituants du couple oxydoréducteur est suffisamment rapide sur le platine, comme dans le cas du couple faisant intervenir les ions hexacyanoferrate III et II. En revanche, si le couple oxydoréducteur est lent, comme, par exemple, le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, l'électrode prend un potentiel qui n'est pas donné par l'application de la formule de Nernst. Il faut alors, pour rendre compte de ce potentiel, tracer les courbes intensité potentiel du système sur *cette* électrode.

Ainsi, on observe que le potentiel pris par l'électrode de platine plongeant dans une solution aqueuse acidifiée d'ions permanganate est assez nettement inférieur au potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst. Ceci se comprend compte tenu de la position des courbes de polarisation électrochimique pour les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [figure 5.10] :

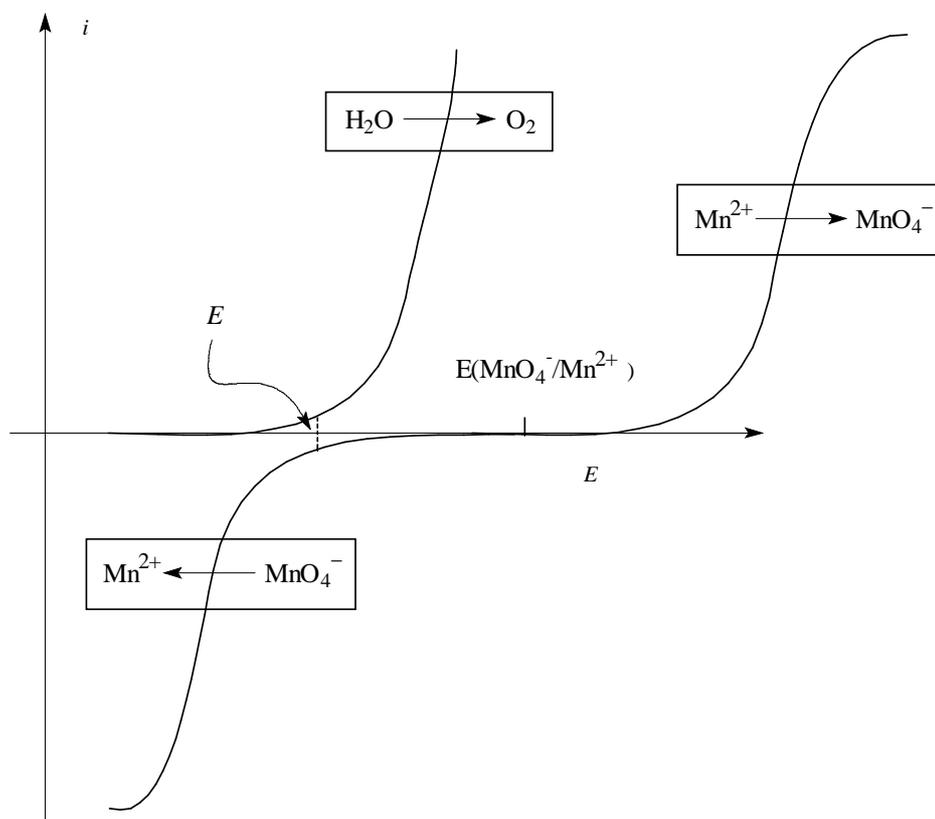


Figure 5.10 – Potentiel mixte

Sur l'électrode, nous avons simultanément, mais avec des vitesses très faibles, oxydation de l'eau et réduction des ions permanganate. Le potentiel pris par l'électrode correspond à la valeur de E pour laquelle les intensités d'oxydation de l'eau et de réduction des ions permanganate sont égales.

Dans ce cas, le potentiel pris par l'électrode n'est pas le potentiel d'équilibre du couple puisque celui-ci n'est pas en équilibre dans l'eau : l'oxydation de l'eau par les ions permanganate est une réaction thermodynamiquement favorable compte tenu de la valeur élevée du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, de l'ordre de 1,5 V.

thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction

1. COMPLÉMENTS THERMODYNAMIQUES.....	2
1.1. THERMODYNAMIQUE DU SYSTÈME : RELATION DE NERNST	2
Conventions	2
Travail électrique.....	3
Énergie interne.....	3
Relation de Nernst	3
1.2. POTENTIEL D'ÉLECTRODE RELATIF.....	4
1.3. POTENTIEL THERMODYNAMIQUE D'OXYDORÉDUCTION.....	6
1.4. ENTHALPIE LIBRE STANDARD ASSOCIÉE À UNE DEMI ÉQUATION.....	8
1.5. APPLICATIONS.....	8
Calcul de constantes d'équilibre.....	8
Calcul de potentiels standard	9
2. COURBES DE POLARISATION ÉLECTROCHIMIQUE	10
2.1. INTERPRÉTATION DE L'INTENSITÉ.....	10
2.2. MÉTHODE D'ÉTUDE.....	11
Hypothèses de travail et conventions	11
Montage électrique.....	12
2.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	12
Allure des courbes obtenues	13
Rôle du solvant	14
Étude du couple considéré	15
3. MODÉLISATION SIMPLIFIÉE	16
3.1. MODÈLES THÉORIQUES	16
3.2. OXYDATION ANODIQUE	17
3.3. RÉDUCTION CATHODIQUE	18
3.4. SYSTÈME RAPIDE, SYSTÈME LENT.....	18
Système rapide : $E_A < E_C$	18
Système lent : $E_A > E_C$	19
3.5. NOTION DE SURTENSION ÉLECTROCHIMIQUE	19
3.6. RÔLE DU SOLVANT : DOMAINE D'ÉLECTRO-ACTIVITÉ.....	20
3.7. FONCTIONNEMENT D'UNE ÉLECTRODE EN PRÉSENCE DE PLUSIEURS COUPLES	20
4. SYSTÈME RÉEL.....	21
4.1. CORROSION D'UN MÉTAL AU CONTACT D'UNE SOLUTION.....	21
4.2. COMPORTEMENT D'UNE ÉLECTRODE INATTAQUABLE.....	22