

Électrochimie dynamique

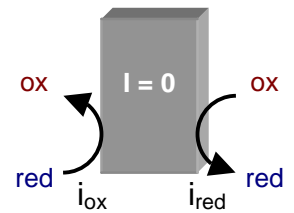
I_ Potentiels de l'électrode

A. À potentiel nul

À *potentiel nul*, aucune intensité ne circule dans l'électrode. Pourtant, il se produit des échanges permanents d'électrons à la surface d'un conducteur ; on observe donc des oxydations et des réductions en équilibre.

Lorsqu'on applique un potentiel à l'électrode, les intensités relatives de chaque réaction vont être modifiées.

| Équilibre | Potentiel |
|---|--|
| $\begin{cases} i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} = 0 \\ E = E_{\text{eq}} \end{cases}$ | $\begin{cases} i_{\text{ox}} + i_{\text{red}} = I \\ E \neq E_{\text{eq}} \end{cases}$ |



Par convention, un *potentiel d'oxydation* est **positif** et un *potentiel de réduction* est **négatif**.

Il se produit alors un équilibre dynamique avec le couple oxydoréducteur, qui se produit à une vitesse spécifique du couple. L'équilibre est **rapide** s'il y a de **forts courants d'échange** ($1 \sim 10^{-3} \text{ A.dm}^{-2}$). L'équilibre est **lent** s'il y a de **faibles courants d'échange** ($10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ A.dm}^{-2}$).

B. À un certain potentiel

Soit un potentiel tel que $E < E_{\text{eq}}$, il se produit donc majoritairement une réduction. Des molécules d'oxydant sont consommées et des molécules de réducteur sont produites au niveau de l'électrode.

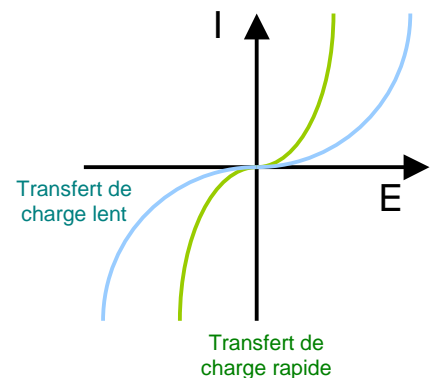
Deux processus ont alors lieu à des vitesses différentes :

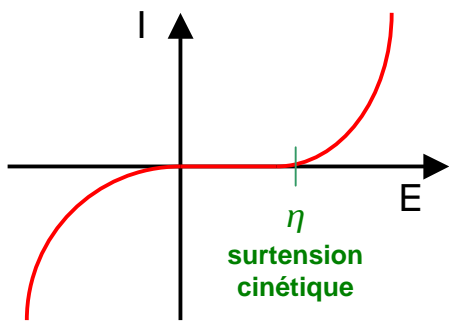
- ➔ Le **transfert de masse**, qui représente les molécules venant remplacer l'oxydant qui se trouve en défaut. Elles sont déplacées par migration, diffusion et convection.
- ➔ La **transfert de charge**, qui est la réaction d'oxydoréduction. Elle représente la vitesse à laquelle l'électrode échange les électrons.

II_ Vitesse des transferts

A. Transfert de charge

Soit un transfert de masse infini, on n'est pas limité par le manque de réactif. *Lorsqu'on augmente le potentiel, les réactions sont plus importantes*. Selon la vitesse du transfert de charge, l'augmentation est plus ou moins marquée.

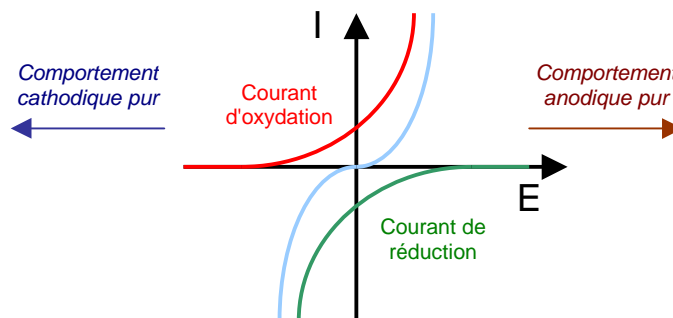




On observe parfois que pour effectuer une réaction, il fallait d'abord dépasser un certain potentiel. Le couple est alors dit **lent et irréversible**. Le potentiel minimal à atteindre s'appelle la **surtension cinétique**.

Il est impossible de prévoir ce type de variation. Elles sont spécifiques d'une électrode et d'un électrolyte.

L'intensité observée est en fait la somme des courants d'oxydation et de réduction. Ceux-ci varient en fonction du potentiel appliqué.



Lorsque celui-ci devient élevé (positivement ou négativement), on observe qu'une des réactions devient très majoritaire. On parle de **comportement anodique ou cathodique pur**.

B. Vitesse des réactions électrochimiques

Soit la réaction $a \text{ ox} + n e^- \rightarrow b \text{ red}$.

La vitesse de réaction s'écrit :

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d(n_{\text{ox}})}{dt} = -\frac{1}{n} \times \frac{d(n_{e^-})}{dt} = \frac{1}{b} \times \frac{d(n_{\text{red}})}{dt}$$

La variation du nombre d'électrons s'écrit en fonction de la variation de charge, puis on rapporte la vitesse à la surface A de l'électrode.

$$d(n_e) = \frac{dQ}{F} \rightarrow v = -\frac{1}{n} \times \frac{dQ}{dt} \times \frac{1}{F} \times \frac{1}{A}$$

Or l'intensité est la variation de la charge en fonction du temps. On obtient ainsi l'expression de la vitesse en fonction de l'intensité.

$$I = \frac{dQ}{dt} \rightarrow v_{\text{anode}} = \frac{i_{\text{anode}}}{nFA} \quad \text{et} \quad v_{\text{cathode}} = -\frac{i_{\text{cathode}}}{nFA}$$

On peut aussi exprimer la vitesse de réaction en fonction de la concentration des espèces.

$$v_{\text{anode}} = k_{\text{anode}} \times [\text{red}]^b \quad v_{\text{cathode}} = k_{\text{cathode}} \times [\text{ox}]^c$$

Les expressions suivantes peuvent être utilisées :

$$I = i_{\text{anode}} - i_{\text{cathode}} \quad v = v_{\text{anode}} - v_{\text{cathode}} \Rightarrow v = \frac{I}{nFA}$$

On obtient l'expression de l'intensité dans la cathode en fonction des concentrations.

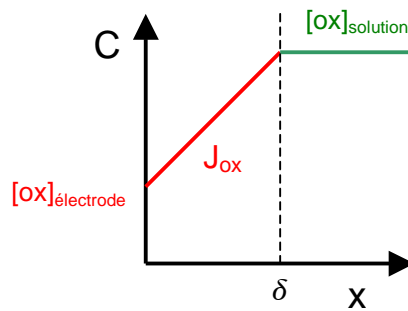
$$I = nFA(k_{\text{anode}} \times [\text{red}]^b - k_{\text{cathode}} \times [\text{ox}]^c)$$

Remarque : ce sont les concentrations au niveau de l'électrode.

C. Transfert de matière

Pour que les conditions soient les plus analytiques possibles, le système doit respecter plusieurs conditions :

- ➔ La convection doit être constante et suffisante pour que la concentration reste constante dans la solution.
- ➔ On essaie de rendre la migration nulle. Pour cela, on utilise un **sel de fond**, c'est-à-dire un *sel en excès qui ne peut pas être oxydé ou réduit*. Celui-ci va conduire le courant à la place de l'électrolyte, il diminue la chute ohmique (résistance plus faible) et diminuent les sauts de courant lorsqu'on change le potentiel (des ions se déposent à la surface de l'électrode, qui acquière une certaine capacité).
- ➔ La diffusion est régulée par les lois de Fick.



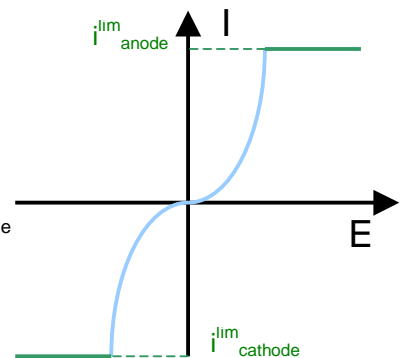
On se place dans des **conditions stationnaires**, c'est-à-dire que la concentration en solution reste constante. Le flux limite devient :

$$J_{\text{ox}}^{\text{lim}} = -\frac{D_{\text{ox}}}{\delta} \times ([\text{ox}]_{\text{solution}} - [\text{ox}]_{\text{electrode}}) = -\frac{D_{\text{ox}}}{\delta} \times [\text{ox}]_{\text{solution}}$$

Autant de réducteur apparaît qu'il y a d'oxydant consommé. Si aucun réducteur n'était présent au départ, le flux limite du réducteur :

$$J_{\text{red}}^{\text{lim}} = -\frac{D_{\text{red}}}{\delta} \times ([\text{red}]_{\text{solution}} - [\text{red}]_{\text{electrode}}) = \frac{D_{\text{red}}}{\delta} \times [\text{red}]_{\text{electrode}}$$

Ainsi on aura beau augmenter le potentiel, il y aura toujours une limite due au flux limite de la diffusion.



L'intensité à la cathode s'obtient par l'équation :

$$i_{\text{cathode}} = \frac{J_{\text{ox}}}{a} \times nAF$$

On a donc l'intensité limite.

$$i_{\text{cathode}}^{\text{lim}} = -\frac{D_{\text{ox}} \times [\text{ox}]_{\text{solution}}}{\delta \times a} \times nAF = -\frac{n\theta[\text{ox}]_{\text{solution}}}{a} \quad \text{où } \theta = \frac{D_{\text{ox}} AF}{\delta}$$

D. Effets conjugués

Les deux transferts agissent sur la vitesse de l'électrolyse. Dans le cas d'un régime non stationnaire, la concentration n'est pas égalisée dans la solution. Après avoir atteint le flux limite, l'électrode va chercher les électrolytes de plus en plus loin.

On cherche donc à respecter les **conditions stationnaires**, c'est-à-dire à minimiser la migration (sel de fond, petite électrode) et à avoir une diffusion suffisante et constante (électrode tournante).

Pour avoir le potentiel en fonction de l'intensité, on couple :

→ le potentiel de Nernst

$$E = E^0_{(ox/red)} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[ox]_{\text{élec}}}{[red]_{\text{élec}}}$$

→ les équations d'intensité

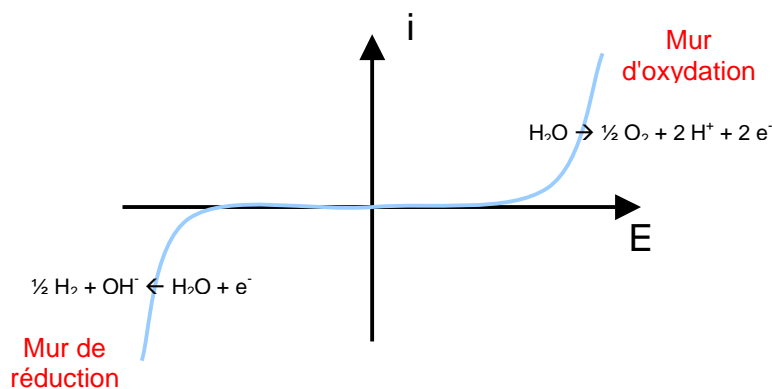
$$i_{\text{anode}} = \frac{n}{v_{\text{red}}} FA \times \frac{D_{\text{red}}}{\delta} ([red]_{\text{sol}} - [red]_{\text{élec}}) = i_{\text{anode}}^{\text{lim}} - \frac{n}{v_{\text{red}}} FA \times \frac{D_{\text{red}}}{\delta} \times [red]_{\text{élec}}$$

$$i_{\text{cathode}} = -\frac{n}{v_{\text{ox}}} FA \times \frac{D_{\text{ox}}}{\delta} ([ox]_{\text{sol}} - [ox]_{\text{élec}}) = i_{\text{cathode}}^{\text{lim}} + \frac{n}{v_{\text{ox}}} FA \times \frac{D_{\text{ox}}}{\delta} \times [ox]_{\text{élec}}$$

On obtient alors, lorsque $v_{\text{ox}} = v_{\text{red}}$ et $D_{\text{red}} = D_{\text{ox}}$:

$$E = E^0_{(ox/red)} + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{i - i_{\text{cathode}}^{\text{lim}}}{i_{\text{anode}}^{\text{lim}} - i}$$

On observe dans une solution aqueuse un potentiel mixte dû à l'électrolyse de l'eau. Le domaine d'électroactivité dépend du solvant, de l'électrode et du sel de fond.

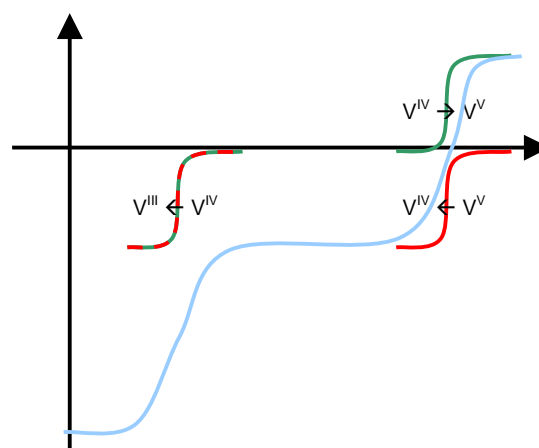


E. Exemples

Soit les couples :

$$E^0(V^V/V^{IV}) = 1,1 \text{ V}$$

$$E^0(V^{IV}/V^{III}) = 0,35 \text{ V}$$



V^{IV} en solution, on observe son oxydation et sa réduction

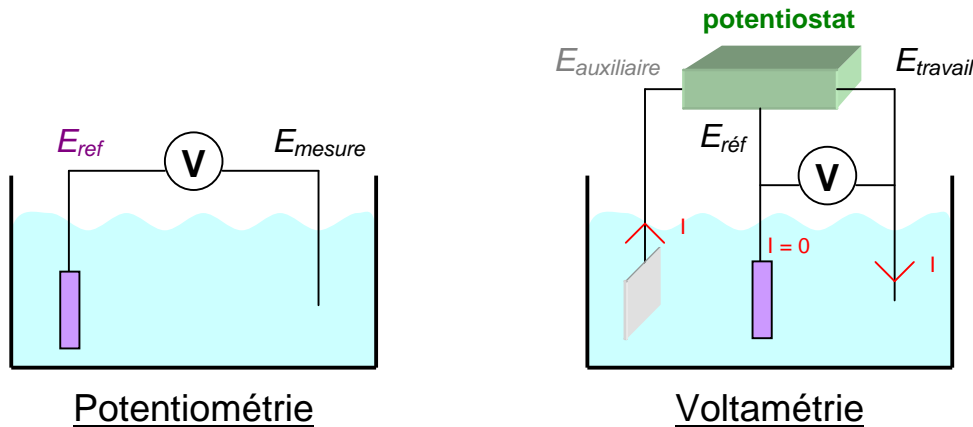
V^V en solution, on observe ses réductions successives

V^V et V^{IV} en solution, on observe toutes les courbes

III Mise en œuvre expérimentale

A. Montage voltamétrique

En potentiométrie on veut imposer un potentiel. En **voltamétrie**, on cherche à mesurer la variation de potentiel en imposant une certaine intensité. On utilise alors un montage différent.

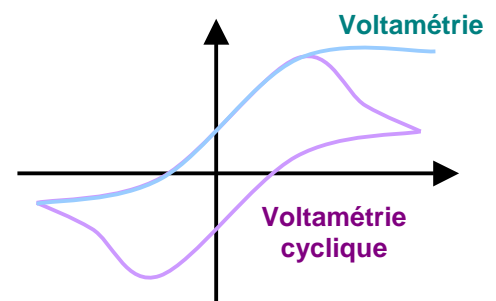


On utilise un **potentiostat**. Deux électrodes imposent le courant et permettent les réactions d'oxydoréduction. Une électrode de référence mesure le potentiel de l'électrode de travail (on mesure en fait la différence de potentiel).

L'électrode auxiliaire est généralement très large afin de diminuer l'influence de la migration. L'électrode de référence est proche de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique. La convection doit être extrêmement contrôlée. On emploie généralement une **électrode tournante**.

B. Voltamétrie cyclique

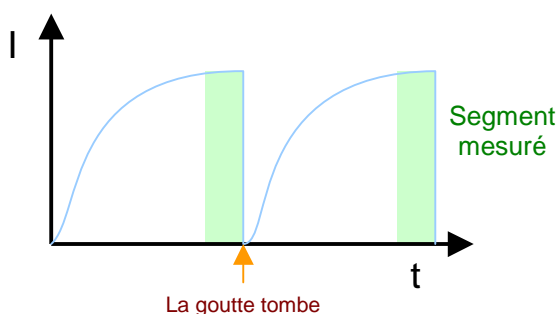
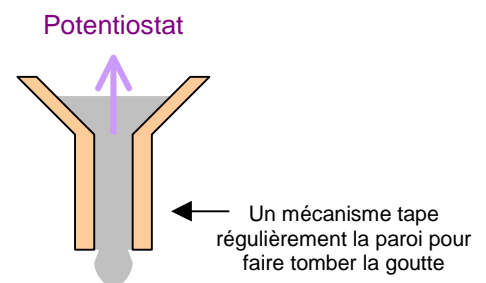
En **voltamétrie cyclique**, on se place en conditions non stationnaires, de telle sorte que le courant devient limité par le transfert de masse. On inverse ensuite la polarité des électrode.



C. Polarographie

On utilise une **électrode à goutte tombante de mercure**. Cette électrode n'a pas besoin d'agitation car la goutte est en permanence renouvelée.

Un autre avantage est le fait que la réduction de l'eau au niveau de mercure a une grande saturation cinétique. On peut ainsi observer des réductions allant jusqu'à $-2V$. De plus le métal réduit ne reste pas déposé sur l'électrode, il forme un amalgame avec le mercure et tombe au fond.



On n'effectue la mesure que lorsque la goutte est en fin de vie, pour avoir un maximum de surface et des mesures plus consistantes.