

---

## ESSENTIEL EL 01

---

Lorsqu'une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre une surface métallique et une solution, sa vitesse est proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse l'électrode. Deux phénomènes distincts peuvent limiter la vitesse de la réaction :

- la vitesse propre du transfert électronique à l'interface électrode/solution, appelée limitation par le transfert de charge ;
- la vitesse à laquelle les réactifs sont renouvelés (ou les produits éliminés) à la surface de l'électrode, appelée limitation par le transport de matière.

L'intensité  $i$  du courant dépend du potentiel  $E$  appliqué à l'électrode. Elle est conventionnellement positive pour une oxydation et négative pour une réduction. La courbe  $i$  en fonction de  $E$  est obtenue expérimentalement à l'aide d'un montage comportant 3 électrodes.

Trois phénomènes contribuent au transport de matière : la convection, la migration et la diffusion, et dans les situations étudiées la diffusion sera le processus limitant. Cela se traduit par l'apparition sur la courbe intensité-potentiel ( $i$  en fonction de  $E$ ) d'un plateau à courant non nul, appelé palier de diffusion. Cette caractéristique est observable sur la quasi-totalité des courbes, à l'exception du courant correspondant à la réaction du solvant, ou du matériau d'électrode. L'intensité du courant sur le plateau est notamment proportionnelle à la concentration en solution du réactif (*principe des capteurs ampérométriques*).

Quand un système (couple redox sur une électrode donnée) présente une limitation par le transfert de charge sur un intervalle de potentiel, c'est-à-dire un courant observable nul en dehors du potentiel d'équilibre, il est qualifié de lent. Dans le cas contraire il est dit rapide. Pour un système lent, l'écart entre le potentiel d'équilibre et le potentiel à atteindre pour observer un courant non nul, est appelé surtension « seuil » (anodique pour une oxydation, cathodique pour une réduction). Elle dépend de plusieurs paramètres, dont la nature de l'électrode.

Quand plusieurs couples interviennent simultanément, l'intensité du courant qui traverse l'électrode à un potentiel donné est la somme des intensités des courants de chaque réaction électrochimique prise séparément. On peut ainsi obtenir un courant nul sans être à l'équilibre, lorsque l'oxydation d'une espèce se déroule simultanément à la réduction de l'espèce d'un autre couple. Le potentiel correspondant, qui varie au cours du temps, est appelé potentiel mixte. C'est notamment le cas lors de la corrosion d'un métal, c'est-à-dire son oxydation par l'eau ou le dioxygène.

La courbe intensité-potentiel tracée pour une solution contenant plusieurs espèces redox va ainsi présenter plusieurs sauts successifs de courant alternés avec des plateaux liés à la diffusion. La courbe est ainsi dite à vagues successives. Elle reste toutefois limitée en terme de potentiels accessibles, car le solvant présente généralement une activité redox. Le domaine dans lequel il est possible d'étudier une réaction électrochimique sans provoquer l'oxydation ou la réduction du solvant est appelé domaine d'inertie électrochimique du solvant. Il dépend notamment des surtensions des couples du solvant, donc de la nature des électrodes.

Lorsqu'un montage comporte deux électrodes, reliées par un circuit électrique, les intensités des courants traversant ces deux électrodes sont nécessairement égales, car les électrons ne peuvent pas s'accumuler dans le circuit électrique. Les solutions dans lesquelles plongent les deux électrodes doivent elles-mêmes être reliées par une jonction électrolytique (par exemple un pont salin), afin d'assurer la fermeture du circuit.

Les deux compartiments contenant chacun une électrode peuvent posséder deux potentiels différents du fait de leurs compositions. Lorsque ces deux compartiments sont reliés (les solutions par une jonction, les électrodes par un circuit électrique) un transfert spontané d'électrons va se dérouler afin de faire les valeurs des deux potentiels vers une valeur unique. Les compartiments sont alors demi-piles, et l'ensemble une pile électrochimique. Dans ce dispositif, l'énergie chimique (associée à la réaction d'oxydoréduction globale) est donc convertie en énergie électrique (circulation des électrons dans un conducteur métallique). La différence de potentiel aux bornes de la pile s'obtient par lecture graphique en recherchant les potentiels des deux électrodes qui conduisent à des courants opposés, égaux en valeur absolue. Pour un courant nul il s'agit de la tension à vide.

Il est également possible d'appliquer une différence de potentiel à un système de ce type afin de réaliser une transformation forcée, c'est-à-dire inverse de la transformation spontanée précédente. La différence de potentiel à appliquer pour atteindre un courant donné peut être lue graphiquement sur les courbes intensité-potentiel. Elle est supérieure à la différence des potentiels d'équilibre des deux compartiments, du fait des surtensions mais aussi de la chute ohmique provoquée par la résistance interne du dispositif. Les transformations forcées peuvent servir à recharger des piles (accumulateurs), mais aussi à réaliser des électrolyses, c'est-à-dire à former certaines espèces chimiques en quantité importante. Une application est l'électrodéposition, c'est-à-dire la formation d'un dépôt d'un métal (initialement présent sous forme d'ion en solution) sur un autre solide.