

Cinétique électrochimique

1. Phénomènes électrochimiques

1.a. Conducteurs électroniques et ioniques

Dans un *conducteur électronique*, le courant électrique est dû au déplacement des électrons. Les métaux (Fe, Pt, etc.) et les semi-conducteurs (C, Si) sont des conducteurs électroniques.

Dans un *conducteur ionique*, le courant électrique est dû au déplacement d'ions positifs et négatifs. Un milieu conducteur ionique est aussi appelé *électrolyte* (même si en toute rigueur l'électrolyte désigne l'espèce ionique dissoute). Une solution aqueuse contenant des ions est un exemple d'électrolyte.

Dans les deux cas, la loi d'Ohm locale s'applique. Si la conductivité électrique est notée γ , la densité de courant volumique est proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \quad (1)$$

Dans un conducteur électronique, les électrons se déplacent en sens inverse du champ électrique. Dans un conducteur ionique, les cations se déplacent dans le sens du champ électrique, les anions en sens inverse. La conductivité d'un métal est de l'ordre de $10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Celle d'un électrolyte est beaucoup plus faible. Par exemple, la conductivité d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est $14 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Dans un système électrochimique, la résistance électrique globale est dominée par celle de l'électrolyte. La concentration en ions doit donc être assez élevée pour que la résistance ne soit pas trop grande.

Il peut être nécessaire de séparer deux solutions aqueuses tout en permettant le passage d'un courant ionique entre les deux, au moyen d'une *jonction*. On peut utiliser pour cela un matériau poreux, comme un papier filtre ou un verre fritté, qui laisse passer les ions pour assurer le passage du courant entre les deux solutions, tout en ralentissant fortement le mélange des réactifs. Les jonctions doivent être les plus fines possibles, pour ne pas trop abaisser la résistance globale du circuit.

1.b. Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre une électrode (conducteur électronique) et un électrolyte.

Une réaction électrochimique d'oxydation est une perte d'électron d'une espèce de l'électrolyte, de la forme :



Les électrons sont directement captés par l'électrode. Le réducteur doit donc entrer directement en contact avec l'électrode pour subir cette oxydation. Dans certains cas, l'espèce oxydée est le métal de l'électrode, ou un solide accroché à sa surface.

Une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron de la forme :

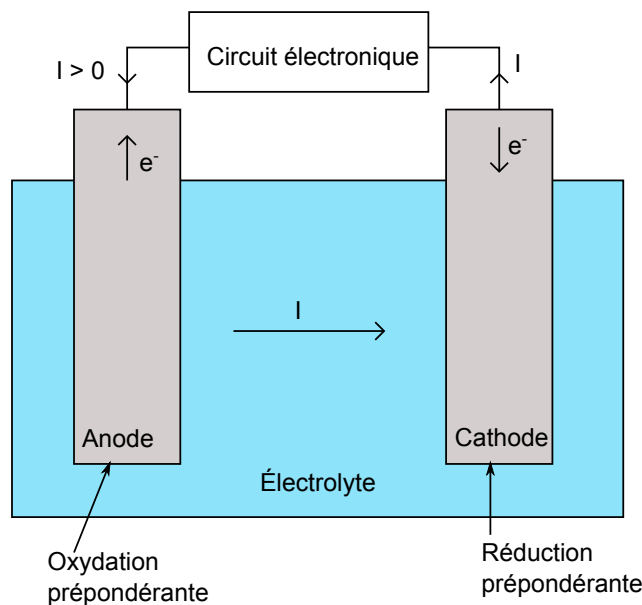


Les électrons sont prélevés directement à la surface de l'électrode.

Lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont directement échangés entre l'électrode et l'espèce électroactive. Celle-ci doit donc se trouver en contact avec l'électrode car la

solution ne peut transporter d'électrons isolés. La réaction électrochimique est aussi appelée *transfert de charge* entre l'électrolyte et l'électrode.

Lorsque la réaction globale se déroulant sur une électrode est une oxydation, l'électrode est appelée *anode*. Lorsque la réaction globale est une réduction, on parle de *cathode*. Sur une anode, il se déroule en général des réactions d'oxydation et de réduction, mais le bilan de ces réactions conduit en moyenne à un transfert d'électrons de la surface de l'électrode vers l'intérieur et vers le circuit électronique externe. Autrement dit, le courant allant du circuit électronique vers l'anode est positif. Il y a donc un courant ionique positif de l'anode vers la cathode. Les cations se dirigent vers la cathode.



1.c. Transports de matière dans l'électrolyte

Le transport des ions dans l'électrolyte est nécessaire pour assurer le passage du courant avec le minimum de résistance électrique. Les espèces électroactives, c'est-à-dire celles qui contribuent aux réactions électrochimiques, ne sont pas toujours en quantité suffisante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. On doit alors ajouter un *sel de fond* à la solution pour augmenter sa conductivité. Par ailleurs, les espèces électroactives, qui sont souvent des ions, doivent parvenir aux électrodes pour subir les réactions électrochimiques. Il y a trois types de transport :

- ▷ Le transport par électro-migration (ou par conduction), causé par le champ électrique. Il est caractérisé par la loi d'Ohm.
- ▷ Le transport par diffusion, causé par les différences de concentration entre les différentes parties de l'électrolyte.
- ▷ Le transport par convection, causé par les mouvements macroscopiques de fluide.

Les transports par diffusion et par convection concernent aussi bien les ions que les molécules.

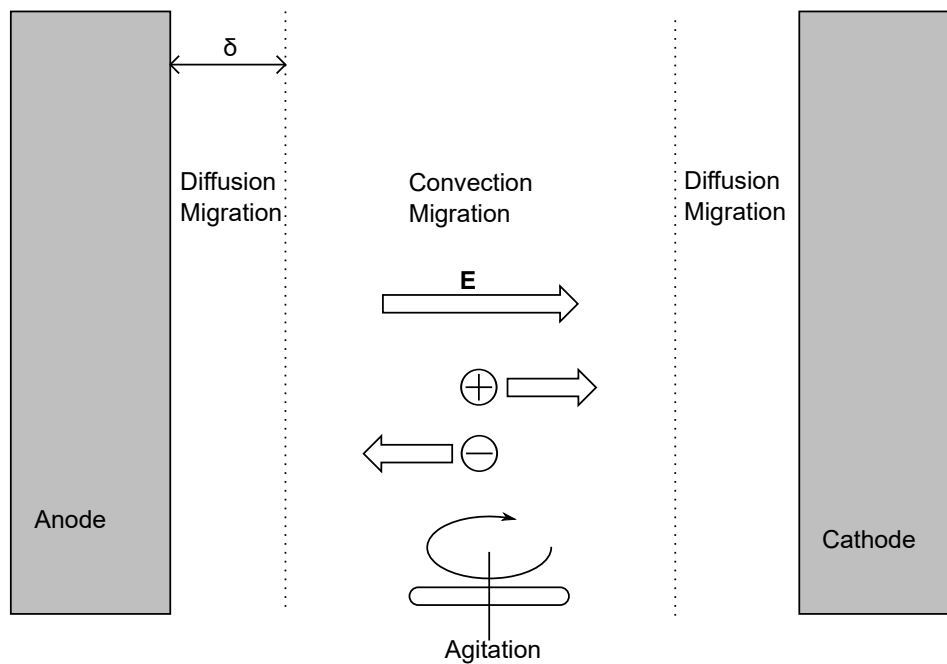
La diffusion d'une espèce provient de l'agitation thermique des molécules, qui a tendance à uniformiser la concentration. Elle se traduit par un flux de l'espèce des régions de plus forte concentration vers celles de plus faible concentration. Elle intervient principalement au

voisinage des électrodes, dans une *couche de diffusion* dont l'épaisseur (notée δ) varie de quelques micromètres (en cas d'agitation) à plusieurs centimètres.

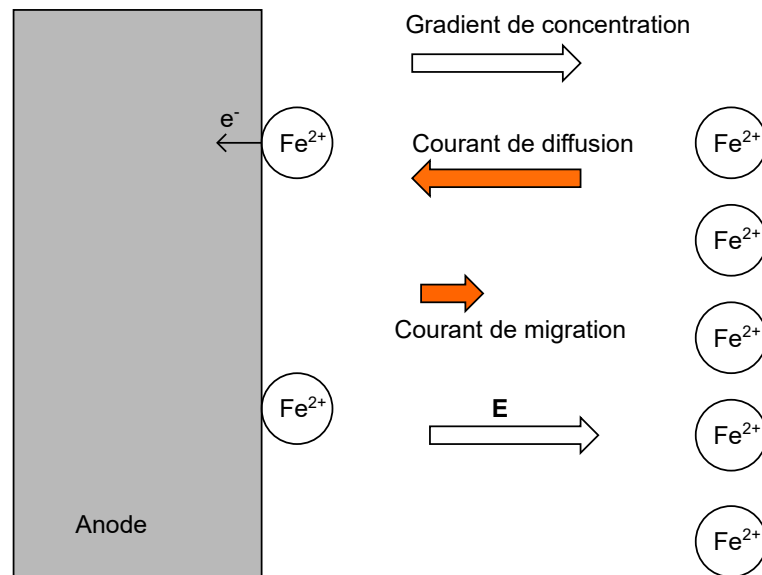
Dans les expériences de laboratoire, on établit une convection forcée en agitant la solution, avec un agitateur motorisé. La convection intervient principalement en dehors de la couche de diffusion. Dans les piles et accumulateurs commerciaux, il n'y a pas de convection.

L'électro-migration intervient partout dans l'électrolyte.

La figure suivante montre les différents types de transport et les zones où ils interviennent :



Il arrive qu'une réaction électrochimique nécessite un ion qui tend à s'éloigner de l'électrode par son sens de migration. Par exemple, considérons l'oxydation de l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} sur une anode. Comme le champ électrique est dirigé de l'électrode vers l'électrolyte, il tend à éloigner l'ion de la surface de l'électrode. Dans ce cas, seule la diffusion et la convection permettent à l'ion de parvenir à la surface, et doivent contrer l'effet de la migration. À proximité immédiate de la surface, seule la diffusion intervient. Néanmoins, la convection a une grande importance car elle réduit l'épaisseur δ de la couche de diffusion. Au voisinage de la surface, le courant de migration et le courant de diffusion sont en sens inverse et il faut que le courant de diffusion soit prépondérant. En pratique, cela nécessite une forte agitation de manière à réduire l'épaisseur de la couche de diffusion. Par ailleurs, la présence d'un sel de fond de forte concentration limite la contribution des espèces électroactives au courant électrique, donc dans le cas présent réduit le courant de migration de Fe^{2+} .



1.d. Vitesses de réaction et intensité du courant

Considérons une électrode, sur laquelle se déroule *a priori* les deux réactions électrochimiques suivantes :



Lorsque n_e moles d'électrons sont transférées de l'électrolyte vers l'électrode (grandeur algébrique), la quantité de charge transférée de l'électrode vers l'électrolyte est donnée par la loi de Faraday :

$$Q = n_e F \quad (6)$$

La constante de faraday F est la quantité de charge d'une mole d'électrons :

$$F = N_a e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

Si l'on considère la réaction (15) seule, on définit sa vitesse (vitesse d'oxydation) par :

$$V_{ox} = \frac{1}{\nu_o} \frac{1}{S} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{n} \frac{1}{S} \frac{\delta n_e}{dt} = -\frac{1}{\nu_r} \frac{1}{S} \frac{dn_{red}}{dt} \quad (8)$$

où S est l'aire de la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte et δn_e le nombre de moles d'électrons transférés pendant la durée dt . Dans une réaction se faisant en volume, la vitesse est une grandeur intensive définie en divisant le taux de variation des nombres de mole par le volume de la solution. Pour une réaction électrochimique, on divise par la surface car le taux de production est proportionnelle à la surface. Une électrode deux fois plus grande donne deux fois plus de produits pour la même durée.

La quantité de charge transférée de l'électrode vers l'électrolyte pendant la durée dt est $\delta q = F \delta n_e$. L'intensité du courant d'oxydation est donc :

$$I_{ox} = \frac{\delta q}{dt} = SnFV_{ox} \quad (9)$$

En divisant par l'aire S , on obtient la densité de courant :

$$j_{ox} = nFV_{ox} \quad (10)$$

En considérant la réaction (5) seule, on définit la *vitesse de réduction* :

$$V_{red} = -\frac{1}{\nu_o} \frac{1}{S} \frac{dn_{ox}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{1}{S} \frac{\delta n_e}{dt} = \frac{1}{\nu_r} \frac{1}{S} \frac{dn_{red}}{dt} \quad (11)$$

La densité de courant associée à la réduction, de l'électrode vers l'électrolyte, est :

$$j_{red} = -nFV_{red} \quad (12)$$

En général, les réactions d'oxydation et de réduction se déroulent simultanément. On doit donc définir une vitesse globale :

$$V = V_{ox} - V_{red} \quad (13)$$

La densité de courant associée, définie de l'électrode vers l'électrolyte, est :

$$j = j_{ox} + j_{red} = nF(V_{ox} - V_{red}) \quad (14)$$

Lorsque cette vitesse est positive, il y a globalement une oxydation : l'électrode est une anode. Lorsque cette vitesse est négative, il y a globalement une réduction : l'électrode est une cathode. Lorsque cette vitesse est nulle, l'électrode est à l'équilibre, c'est-à-dire que la réaction chimique d'équation



est à l'équilibre.

Pour une anode, la densité de courant j est positive. La densité de courant est utile pour les calculs théoriques, car elle ne dépend pas de la taille des électrodes. Expérimentalement, on utilise plutôt l'intensité du courant $I = Sj$. En régime stationnaire, l'intensité du courant sur l'anode est l'opposée de l'intensité sur la cathode. Comme les aires peuvent être différentes, on écrira :

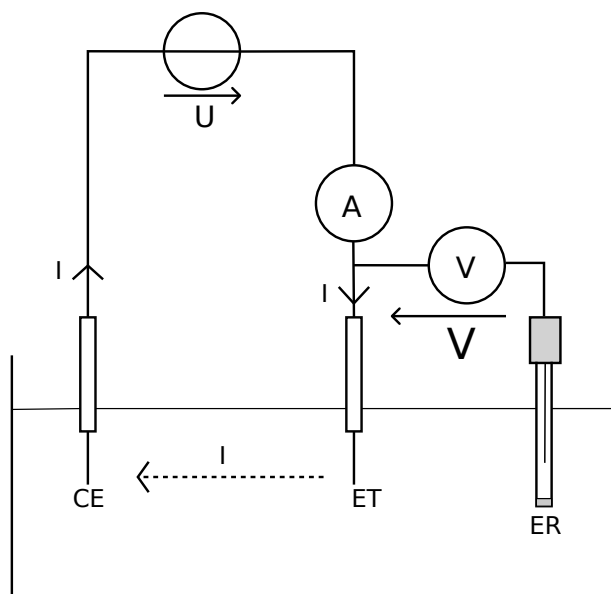
$$S_a j_a = -S_c j_c \quad (16)$$

Le courant anodique est positif, le courant cathodique est négatif.

2. Courbes courant-potentiel

2.a. Montage à trois électrodes

Ce montage permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques sur une électrode.



Les deux électrodes soumises à un courant électrique sont appelées *électrode de travail* (ET) et *contre-électrode* (CE). Elles forment avec la solution un circuit fermé parcouru par un courant d'intensité I . On utilise souvent des électrodes chimiquement inertes, par exemple des électrodes en platine. L'électrode de travail est celle qu'on étudie. Par convention, l'intensité du courant est mesurée de l'électrode de travail vers l'électrolyte. Lorsqu'elle est positive, l'électrode de travail est le siège d'une réaction globale d'oxydation (mais il peut y avoir aussi une réduction). Autrement dit, lorsque l'électrode de travail est une anode le courant est positif.

L'électrode de référence (ER) est en fait une demi-pile, constituant avec l'électrode de travail une pile dont on mesure la force électromotrice (V), c'est-à-dire la tension à courant nul. Une électrode de référence couramment employée est l'électrode au chlorure d'argent, constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent solide et baignant dans une solution de chlorure d'argent (Ag^+ , Cl^-). Le compartiment communique avec la solution par un verre fritté, qui permet le passage d'un courant ionique tout en empêchant le mélange des deux solutions. La réaction électrochimique qui a lieu sur l'électrode d'argent est :



L'électrode de référence doit être parcourue par un courant très faible (de l'ordre du nano ampère). Dans ces conditions, son potentiel est pratiquement égal à son potentiel de Nernst :

$$E_{ER} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{eq} = E_{\text{AgCl/Ag}}^o + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \right) \quad (18)$$

La solution est soit une solution de chlorure d'argent de concentration connue, soit une solution saturée. Dans ce dernier cas, le potentiel à 293 K est $E_{ER} = 0,204 \text{ V}$. Il est important que le

courant circulant dans l'électrode de référence soit extrêmement faible, d'une part pour que son potentiel reste très proche de son potentiel de Nernst, d'autre part parce que le verre fritté possède une résistance électrique très élevée.

Par définition, le potentiel de l'électrode de travail, noté E , est la différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode standard à hydrogène. Dans le montage à trois électrodes, le potentiel de l'électrode de travail est fourni par la tension V :

$$E = E_{ER} + V \quad (19)$$

Le générateur de force électromotrice U permet de faire circuler un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode, dans un sens ou dans l'autre. L'objectif est de mesurer l'intensité I pour différentes valeurs de E . Le fait de fixer la force électromotrice U ne permet pas toujours de maintenir le potentiel de l'électrode de travail fixe, car le passage du courant s'accompagne de modifications importantes dans l'électrolyte. On est alors amené à utiliser un circuit de commande spécifique appelé *potentiostat*, qui asservit la tension U à une valeur de commande de E . La méthode de mesure est appelée *ampérométrie*, car la grandeur mesurée est l'intensité du courant. Il est aussi possible d'imposer le courant et de mesurer le potentiel (potentiométrie).

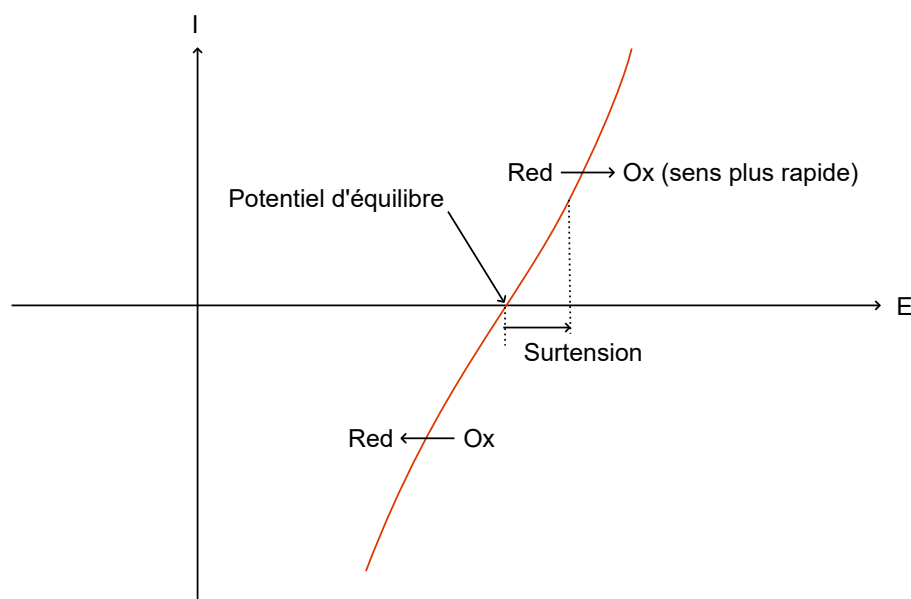
2.b. Courbe courant-potentiel

Une courbe courant-potentiel permet d'étudier, pour un système constitué d'une électrode de travail et d'un électrolyte donnés, la cinétique globale du système. Celle-ci résulte à la fois de la *cinétique de la réaction électrochimique* (appelée aussi cinétique du transfert de charge) et de la *cinétique du transport de matière* dans l'électrolyte.

On s'intéresse dans un premier temps au cas où un seul couple redox intervient dans les réactions électrochimiques, aussi bien sur la branche anodique que sur la branche cathodique :



L'aspect général de la courbe courant-potentiel est le suivant (au voisinage de l'équilibre) :



Le potentiel est celui de l'électrode de travail. L'intensité I (ou la densité $j = I/S$) est celle du courant allant du circuit électronique de commande vers l'électrode de travail, donc de cette électrode vers l'électrolyte.

Le potentiel à courant nul est le potentiel d'équilibre. Lorsque l'électrode a ce potentiel, la réaction (20) est à l'équilibre sur l'électrode : la vitesse de la réduction compense exactement la vitesse de l'oxydation. À l'échelle moléculaire, les deux réactions inverses se produisent sans cesse mais le bilan macroscopique est nul. Lorsqu'un seul couple intervient, et s'il existe un seul point de courant nul, le potentiel d'équilibre est égal au potentiel de Nernst :

$$E(I = 0) = E_{Ox/Red}^{eq} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_o^{\nu_o}}{a_r^{\nu_r}} \right) \quad (21)$$

Le quotient de réaction argument du logarithme est celui de la réaction (20), qui comporte éventuellement d'autres espèces que l'oxydant et le réducteur.

Pour placer le système hors d'équilibre, il faut appliquer un potentiel différent du potentiel d'équilibre. La différence entre le potentiel appliqué et le potentiel d'équilibre est la *surtension* :

$$\eta = E - E^{eq} \quad (22)$$

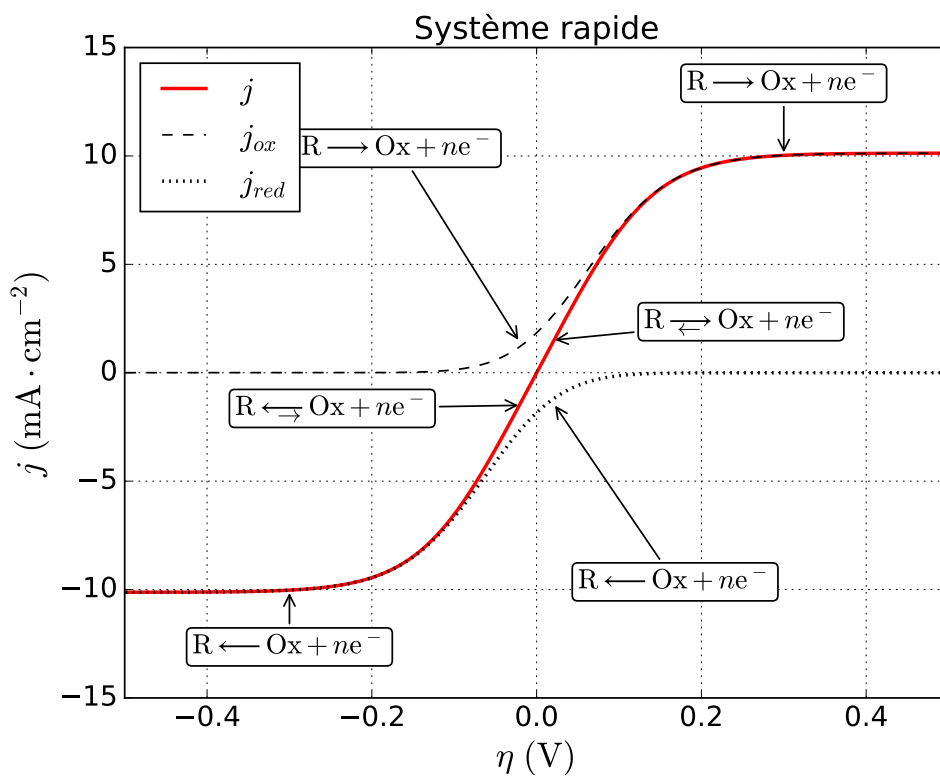
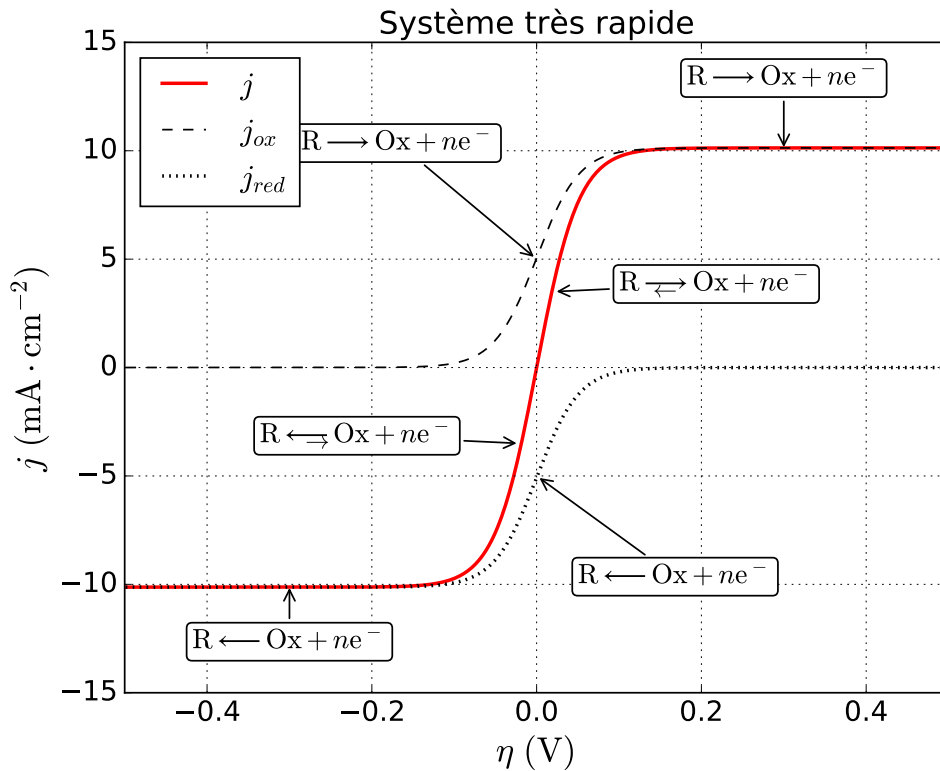
Lorsque le potentiel est supérieur au potentiel d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la surtension est positive, la réaction prépondérante est l'oxydation. Le courant est donc positif. On reporte la réaction prépondérante sur la branche d'oxydation anodique comme indiqué sur la figure. Si la surtension est négative, la réduction est prépondérante donc le courant est négatif.

Théoriquement, la surtension représente la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte (à une constante additive près). En pratique, l'électrode de référence est à une certaine distance de l'électrode de travail et la chute de tension ohmique entre ces deux électrodes intervient. Celle-ci augmente proportionnellement à l'intensité. Pour minimiser cet effet, l'électrode de référence doit être placée au plus près de l'électrode de travail et l'électrolyte doit contenir une forte concentration d'ions pour minimiser sa résistance.

2.c. Système rapide

Le système étudié est constitué d'un couple redox et d'une électrode donnés. La vitesse de la réaction électrochimique dépend du couple considéré, mais aussi du matériau constituant l'électrode.

Un système est dit rapide lorsqu'un courant d'oxydation ou de réduction important apparaît dès qu'une surtension est appliquée. Pour un système très rapide, la pente de la courbe au voisinage du point d'équilibre est déterminée par la cinétique du transport de matière dans l'électrolyte. Voici les courbes pour un système très rapide ou rapide lorsque l'oxydant et le réducteur sont deux espèces en solution dans l'électrolyte.



La courbe en trait plein est obtenue lorsque l'oxydant et le réducteur, tous les deux en solution, sont en concentrations égales. Les courbes en trait pointillé sont obtenues lorsque seul le réducteur est présent ou seul l'oxydant est présent. Un système rapide est caractérisé par une plage de potentiels autour du potentiel d'équilibre où les deux réactions (oxydation et

réduction) peuvent se produire simultanément. Lorsque la surtension est positive, la réaction d'oxydation est plus rapide (l'électrode de travail est alors une anode). Lorsque la surtension est négative, la réduction est plus rapide.

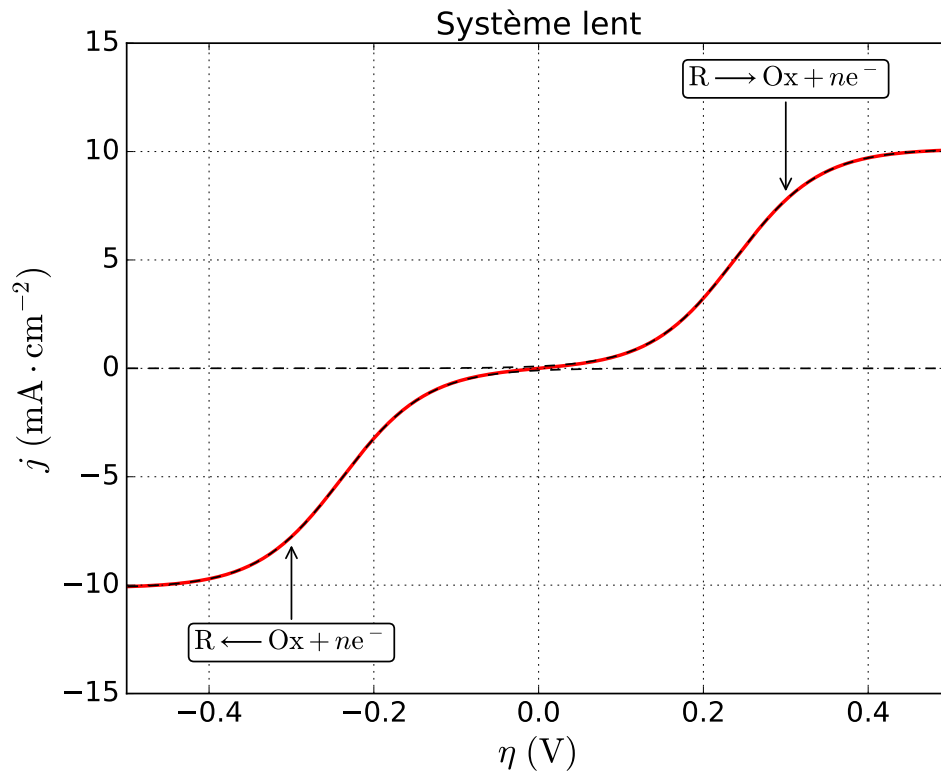
En présence de l'oxydant et du réducteur, le potentiel d'un système rapide à l'équilibre est parfaitement déterminé : il s'agit du potentiel de Nernst du couple.

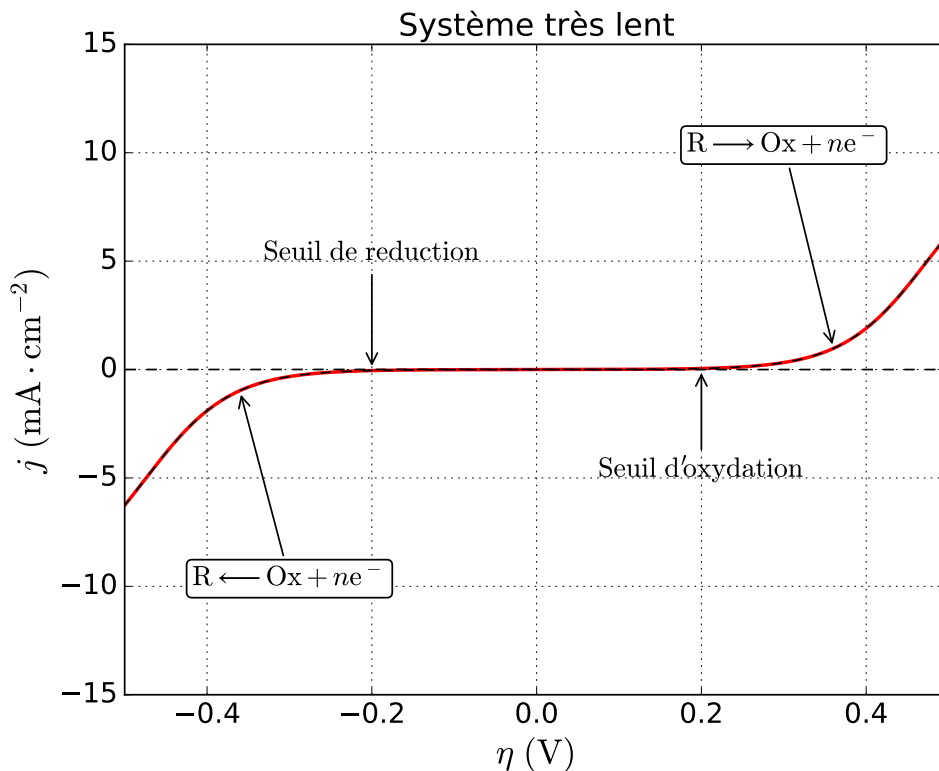
Lorsque le courant d'oxydation augmente ($j > 0$), la vitesse de la réaction d'oxydation est de plus en plus grande et celle de la réaction de réduction de plus en plus petite, jusqu'à devenir négligeable par rapport à la première. Lorsque l'oxydant est une espèce en solution, l'intensité du courant atteint une limite lorsque la vitesse de diffusion de l'oxydant vers l'électrode limite la vitesse de réaction. C'est le *courant limite de diffusion*. Il est atteint lorsque la concentration du réducteur s'annule sur la surface de l'électrode. Ce courant augmente avec l'agitation de la solution et augmente avec la concentration de l'oxydant. Le même phénomène se produit pour le courant de réduction, lorsque la vitesse est limitée par la vitesse de diffusion du réducteur vers l'électrode.

Les courbes présentées ci-dessus sont des courbes courant-potentiel idéales, qui seraient obtenues avec un électrolyte de conductivité infinie. Expérimentalement, on s'approche de ces courbes en travaillant avec un électrolyte comportant un sel de fond de forte concentration. Cependant, la conductivité finie de la solution peut réduire de manière significative la pente de la courbe.

2.d. Système lent

Un système est dit lent lorsque le courant reste très faible pour des faibles surtensions. Si le système est très lent, un seuil de surtension est nécessaire pour déclencher un courant d'oxydation ou de réducteur. Ce phénomène de seuil est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, c'est-à-dire à la lenteur de la réaction électrochimique.





Contrairement au cas des systèmes rapides, il n'existe pas de domaine de potentiel où les réactions de réduction et d'oxydation se produisent simultanément. Lorsque le courant est positif, seule la réaction d'oxydation se produit, celle de réduction ayant une vitesse négligeable. Lorsque le courant est négatif, seule la réaction de réduction se produit, celle d'oxydation ayant une vitesse négligeable.

Lorsque le courant est nul (ou très faible), le potentiel d'un système lent n'est pas fixé. En conséquence, un système lent ne peut servir à réaliser une électrode de référence.

2.e. Oxydation et réduction du solvant

On considère le cas d'un électrolyte liquide dont le solvant est l'eau. L'eau peut subir aussi bien une oxydation qu'une réduction.

La réaction d'oxydation de l'eau est :

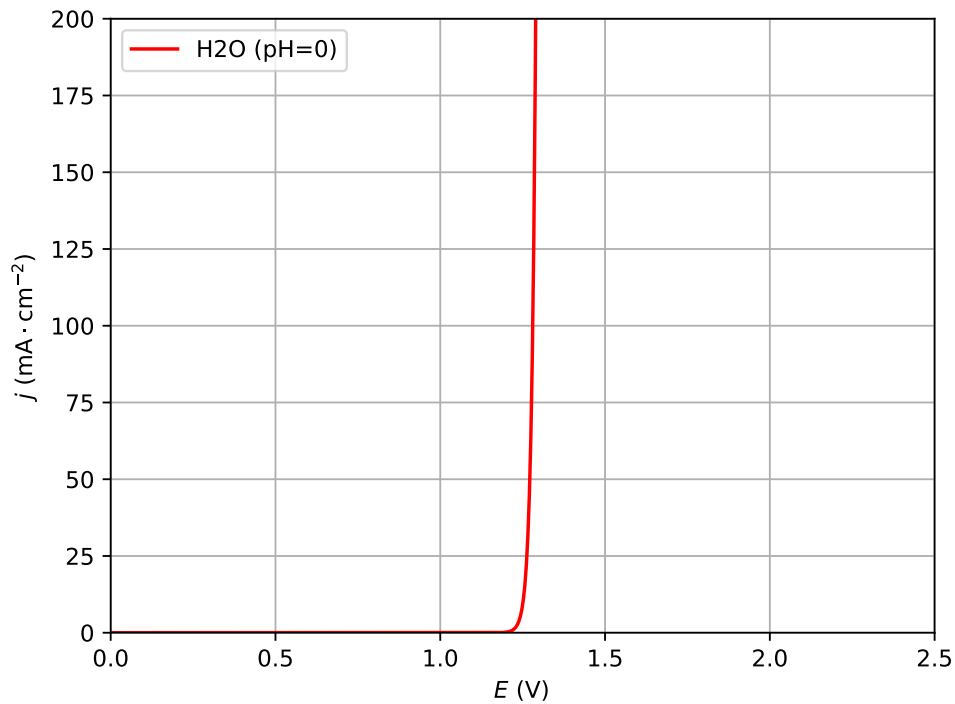


Le potentiel de Nernst s'écrit (à 298 K) :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{eq} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o - 0,06 \text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} \right) \quad (24)$$

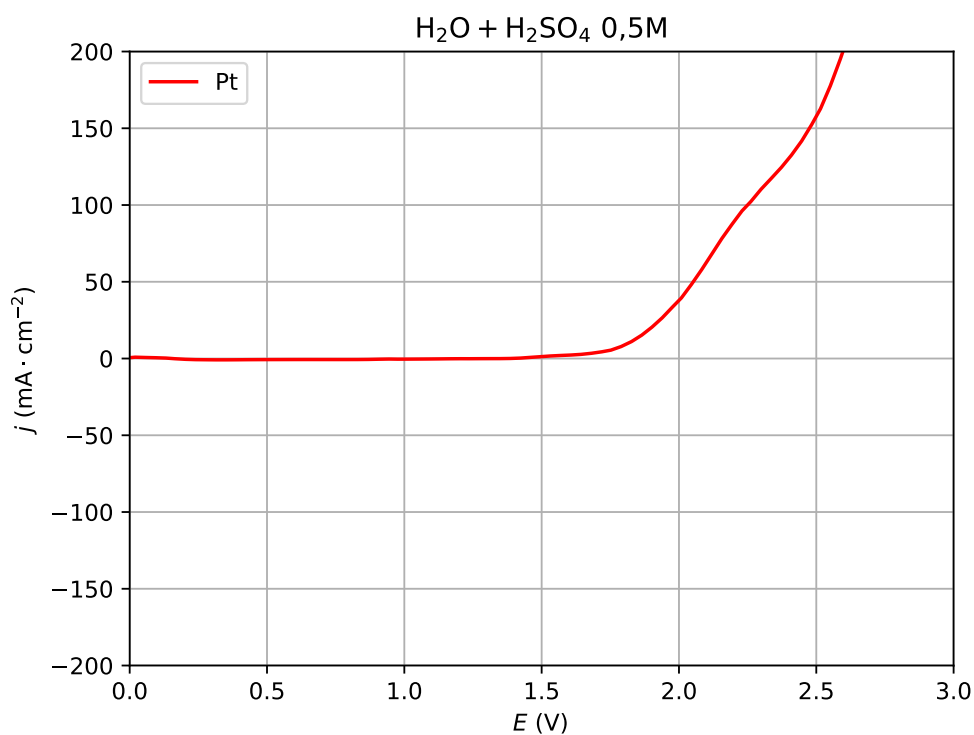
L'oxygène intervenant dans l'équilibre est en réalité sous forme dissoute dans l'eau. La présence de la pression partielle de dioxygène dans la loi de Nernst vient de l'équilibre entre le dioxygène présent dans l'air et celui dissous dans la solution. La pression partielle de dioxygène dans l'air est de l'ordre de 1 bar.

Le potentiel standard est $E^o = 1,23 \text{ V}$. Le potentiel standard apparent est $E^o - 0,06 \text{pH}$ pour une pression partielle d'oxygène de 1 bar. Pour l'eau, le courant limite de diffusion est en principe infini car elle est toujours présente en abondance sur l'électrode. Voyons ce que devrait donner la courbe courant-potentiel si le couple était rapide, à pH nul.



Le courant d'oxydation apparaît pour un potentiel de l'ordre du potentiel standard apparent.

Voyons les résultats expérimentaux. Pour tracer une courbe courant-potential de l'eau, il faut ajouter des ions pour augmenter la conductivité de l'eau. La courbe ci-dessous est obtenue avec une solution d'acide sulfurique de concentration $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'électrode de travail est en platine.



On voit que le courant d'oxydation apparaît pour un potentiel d'environ 1,7 V, largement au dessus du potentiel standard apparent. Cela montre que l'oxydation de l'eau (sur le platine) est très lente.

L'eau est aussi réduite selon la réaction :



Afin d'écrire la forme de Nernst, on écrit cette réaction sous la forme :

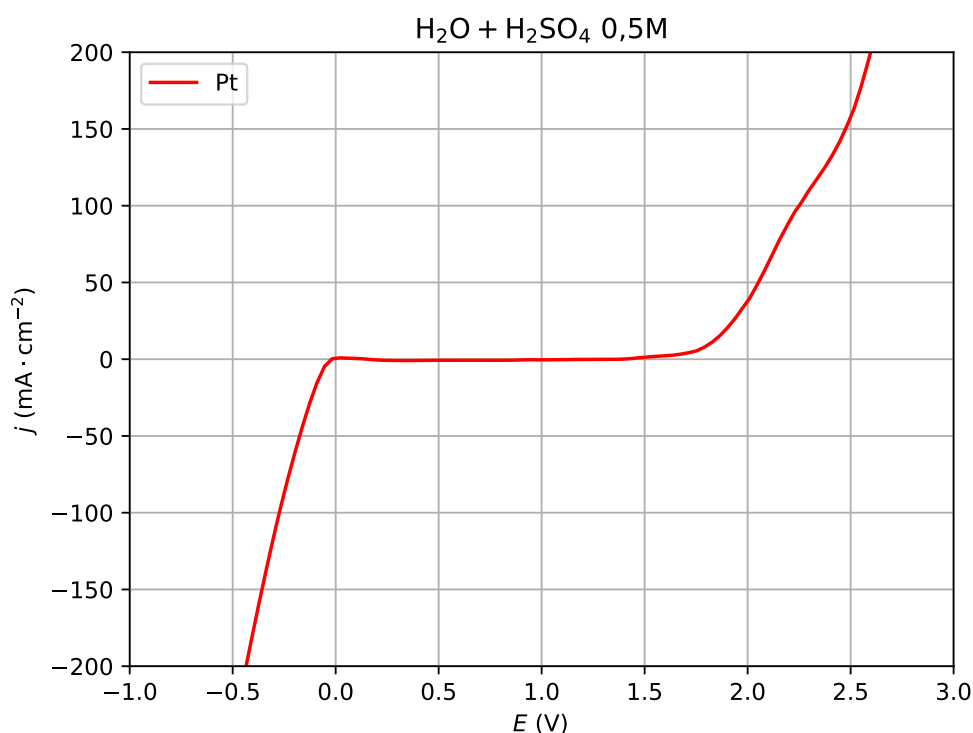


Cette écriture est d'ailleurs à privilégier en milieu très acide en raison de la forte concentration d'ion oxonium.

Le potentiel de Nernst de ce couple est donc :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{eq}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{2} \log(P_{\text{H}_2}) \quad (27)$$

Le potentiel standard apparent à pH nul est $E^{\circ} = 0 \text{ V}$ (par convention). La pression partielle de dihydrogène apparaît dans l'expression du potentiel en raison de l'équilibre supposé établi entre l'hydrogène dans l'air et l'hydrogène dissous. La pression partielle de H_2 dans l'air est en général très faible mais ce qui compte est la concentration de dihydrogène dans la solution, qui n'est pas nécessairement à l'équilibre avec l'air. Ainsi, la présence de réduction de l'eau à une électrode a pour effet d'augmenter localement la concentration en H_2 dissous, ce qui revient à augmenter la pression partielle. À défaut de connaître la valeur exacte de pression partielle à adopter, il est d'usage de la supposer égale à 1 bar. Voyons la courbe courant-potentielle complète obtenue avec une électrode de travail en platine dans la solution d'acide sulfurique (pH=0) :

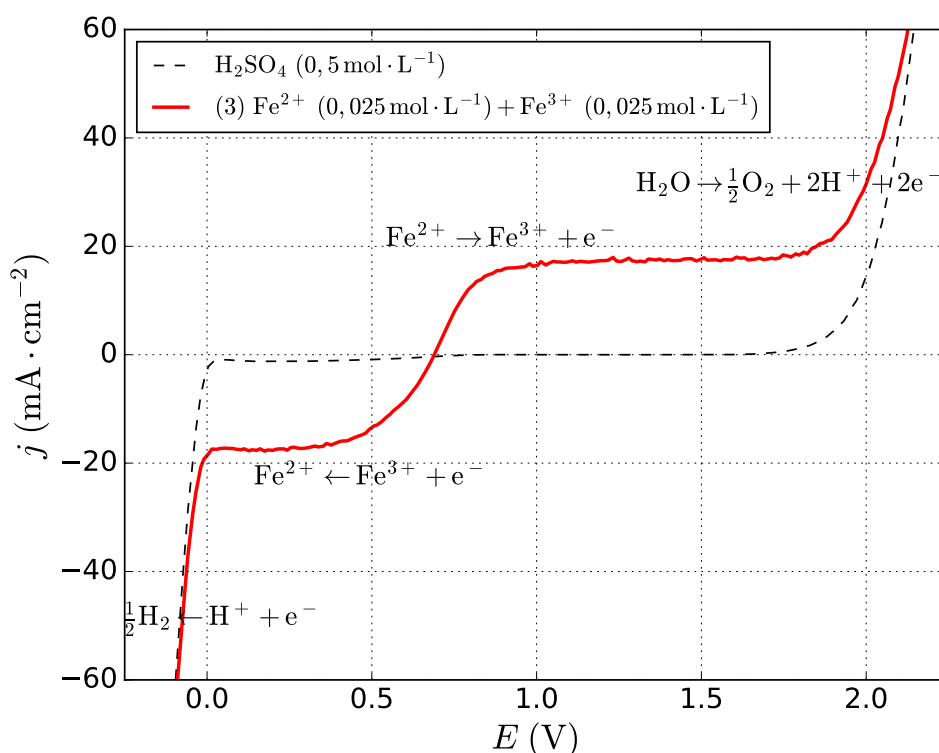


Le courant apparaît dès que le potentiel est inférieur à 0 V, ce qui montre que la réduction de l'eau est rapide sur l'électrode de platine.

Pour un électrolyte aqueux, les courbes d'oxydation et de réduction de l'eau constituent deux barrières indépassables. Il n'est pas possible d'observer dans l'eau la réduction d'une espèce à un potentiel situé à gauche de la courbe de réduction. De même, on ne peut observer l'oxydation d'une espèce à droite de la courbe d'oxydation de l'eau. On parle de *mur du solvant*. Dans le cas présent, la seule espèce en solution pouvant être oxydée est l'ion sulfate. Le couple $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ a un potentiel standard de 2 V. L'oxydation de l'ion sulfate dans l'eau n'est pas visible à cause de l'oxydation dans l'eau.

L'électrolyte support est constitué du solvant avec le sel de fond ajouté pour assurer une bonne conductivité à la solution, par exemple l'acide sulfurique (qui par ailleurs permet de fixer le pH à une valeur proche de zéro). Le *domaine d'inertie électrochimique* de l'électrolyte support est le domaine de potentiel dans lequel il est possible d'étudier une réaction électrochimique. Dans le cas de l'eau avec l'acide sulfurique pour sel de fond, sur une électrode de platine, le domaine d'inertie va de 0 V à 1,7 V. Le domaine d'inertie peut dépendre du solvant, du sel de fond, du matériau des électrodes et du pH.

Voici par exemple la courbe courant-potential du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.



Le potentiel standard de ce couple (0,68 V) est bien dans le domaine d'électroactivité de l'électrolyte. Il s'agit d'un couple rapide sur l'électrode de platine. Le potentiel de Nernst de ce couple lorsque les deux ions sont en égales concentrations est 0,68 V. Pour un potentiel supérieur à cette valeur, un courant d'oxydation apparaît, dû principalement à l'oxydation de Fe^{2+} puis l'intensité atteint la limite de diffusion. Vers 1,7 V, l'oxydation de l'eau apparaît ; l'intensité du courant de cette oxydation s'ajoute à celle d'oxydation de l'ion Fe^{2+} , qui continue à se dérouler.

Sur la courbe courant potentiel de l'électrolyte support (solution aqueuse d'acide sulfurique), on remarque la présence d'un petit courant de réduction pour un potentiel inférieur à 0,6 V. Il s'agit de la réduction du dioxygène dissous dans l'eau. Ce courant est ici relativement faible mais il peut devenir gênant lorsqu'on souhaite tracer une courbe à très faible courant. Il peut être alors nécessaire de procéder dans un compartiment rempli d'azote afin de réduire la concentration d'oxygène dans l'eau.

2.f. Vagues successives

Lorsque deux couples d'oxydoréduction sont présents dans l'électrolyte, ayant des potentiels standard bien distincts, on observe deux vagues d'oxydation successives. Utiliser la simulation [courbe courant potentiel](#) pour obtenir ce type de courbes.