

LC29 : Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE (MP-PSI)

Pré-requis:

- Réactions d'oxydoréduction, thermodynamique
- Cinétique chimique
- Piles et accumulateurs

Bibliographie:

H Prépa Chimie MP-PT, Hachette, Durupthy et al. (essentiel du cours et des images)

Physique-Chimie MP, Dunod, Bauduin et al. (pas mal aussi, plein d'info!!)

Chimie tout en un PC-PC*, Dunod, Fosset et al.

(<https://personal.onlyoffice.com/Products/Files/doceditor.aspx?fileid=app-gdrive%7c1nLRi4zn1Wmsjlt0lf8zadmsXYwDIImKK>)

<http://www.ipest.rnu.tn/html/Journee/Cin.pdf>

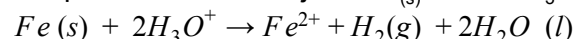
Leçon Hermine

Introduction :

On a étudié les réactions d'oxydoréduction qui rendent compte d'un échange d'électrons en phase homogène. Cette réaction correspond en général à un processus fictif puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. Par contre, elle décrit bien un processus réel appelé réaction électrochimique qui est une réaction surfacique qui a lieu à l'interface entre électrode et électrolyte

Avec une expérience introductive, on veut réaliser la réaction électrochimique entre un solide – clou en fer – plongé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Couples redox mis en jeu : $Fe_{(s)}/Fe^{2+}$ et H_3O^+/H_2



Observations:

1. On observe rien
2. On met un fil de platine en contact, on observe un dégagement gazeux (on peut tester avec une allumette, c'est du $H_2(g)$.)

$$E^\circ(Fe_{(s)}/Fe^{2+}) = -0.44V$$

-Calcul de K à 298K : $\log(K) = (2/0.06) * (E^\circ(H_3O^+/H_2) - E^\circ(Fe_{(s)}/Fe^{2+})) \rightarrow K = 4.6 \cdot 10^{14}$

La réaction entre le fer et les ions oxonium est thermodynamiquement favorisée. Blocage cinétique qui n'est plus là quand on met en contact le clou en fer avec un fil de platine.

I - Cinétique des réactions électrochimiques

Dans cette leçon, nous allons prolonger et compléter l'étude des réactions d'oxydoréduction – et plus précisément des réactions électrochimiques en nous intéressant à leur cinétique.

1) Vitesse de réaction et intensité

On part de l'exemple de la réduction de l'eau en milieu acide (un des couples de l'expérience introductive) : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

On exprime la vitesse de réaction en fonction de la quantité de moles d'électrons échangée:
 $v = d\xi/dt = (v_{\text{red}} - v_{\text{ox}})$. $v > 0$ si réaction globale est une réduction, $v < 0$ si oxydation.

On exprime la charge transférée pendant dt avec la constante de Faraday (96485 C/mol): $dq = n \cdot d\xi \cdot N_A \cdot (-e) = -n \cdot F \cdot d\xi$ (ici $n=2$)

Définition de l'intensité i : $i = dq/dt = -n \cdot F \cdot d\xi/dt = -n \cdot F \cdot v = n \cdot F \cdot (v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}})$

-A l'anode, il y a oxydation : les électrons sont captés par l'électrode, le courant est positif.

-A la cathode, il y a réduction : les électrons sont cédés par l'électrode, le courant est négatif.

(On retrouve la convention i dans le sens contraire du parcours des électrons.)

L'intensité totale est la somme des intensités anodique et cathodique.

Si i est positive, l'oxydation est prépondérante, si i est négative, la réduction est prépondérante. Si i est nulle, les intensités sont égales : on est à l'équilibre.

Définition point de fonctionnement: Dans un système à 2 électrodes, le point de fonctionnement du système est pour $i_a = -i_c$, pour assurer la neutralité de la solution, il y a autant d'électrons captés par l'anode que d'électrons cédés par la cathode.

Remarques: Utilisation de l'intensité i et de la densité de courant j : $j = i/S$

On a dit précédemment que la réaction était une réaction de surface c'est pour cela qu'on définit j .

On remplace une grandeur extensive par une grandeur intensive. On utilisera j pour décrire les phénomènes sur une seule électrode car on peut s'affranchir ainsi de l'aire de l'électrode, i pour les dispositifs à deux électrodes pour traduire la conservation de la charge électrique. (on peut aussi utiliser j sur un système à deux électrodes pour caractériser la densité de courant dans chacune d'elles)

Facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique :

- Concentrations des espèces dissoutes
- Température
- Nature de l'électrode
- Aire de l'électrode, son état de surface

Certains facteurs cinétiques pour une réaction électrochimique sont les mêmes que ceux d'une réaction hétérogène ordinaire (concentrations des espèces dissoutes, température, électrode : nature, aire, état de surface). En plus, pour une réaction électrochimique, il y a le potentiel de l'électrode (plus précisément, la ddp entre électrode et solution). En modifiant le potentiel, on agit sur la vitesse de transfert d'électrons donc sur la vitesse des réactions chimiques se déroulant sur l'électrode.

2) Relevé des courbes courant-potentiel

Ainsi, en agissant sur le potentiel, on agit directement sur la vitesse de la réaction à l'électrode. Pour comprendre cette dépendance, on va utiliser les courbes courant-potentiel.

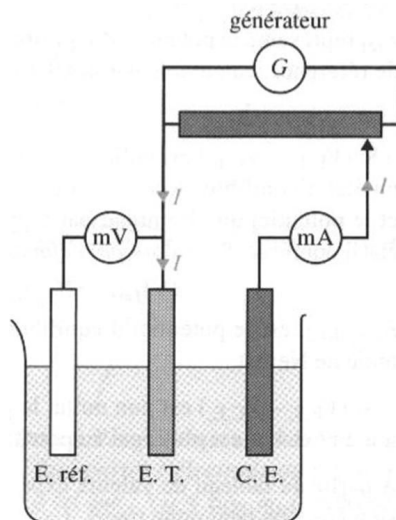
Les courbes courant-potentiel décrivent l'évolution de l'intensité ou de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode. Comment accéder à ces deux grandeurs simultanément ? Que peut-on mesurer en pratique ?

Courbes courant-potentiel : $i(E)$ ou $j(E)$ pour un couple redox et sur une électrode données.

En pratique:

- Intensité : circulation des électrons dans un montage extérieur fermé
- Potentiel : on ne mesure que des différences de potentiels (d.d.p.)

Pour satisfaire ces conditions, on utilise le montage à trois électrodes. Ce montage présente un circuit fermé pour permettre la circulation du courant avec un courant électrique dans le circuit extérieur et un courant ionique entre les électrodes.



On utilise 3 électrodes :

- l'électrode travail, qui est l'électrode d'étude. Elle fonctionne en anode ou en cathode. L'aire de sa surface est très inférieure à la contre-électrode. Ainsi, on a une densité de courant plus élevée sur l'électrode de travail, c'est elle qui fixe le comportement du système.
- la contre-électrode, qui permet la fermeture du circuit et la circulation du courant.
- l'électrode de référence, qui est la référence des potentiels (ECS : $E_{ref} = 0,24V$, ESH : $E_{ref} = 0V$).

En fonctionnement, on applique un courant électrique dans le circuit via un générateur délivrant une tension U . La mesure faite au voltmètre permet d'accéder au potentiel de l'ET : $E = V + E_{ref}$. Pour garder E_{ref} constant pendant la mesure, il faut i

très faible dans l'ER (électrode à l'équilibre) → voltmètre de grande résistance interne.

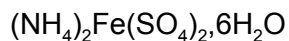
En pratique, on utilise un potentiostat qui ajuste U par rétroaction pour avoir la tension V égale à une valeur de consigne donnée par l'opérateur lors de la mesure d'intensité. (ou fonctionnement inverse en mode galvanostatique).

Expérience : tracé de la courbe courant-potential du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} sur une électrode de platine.

$$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77V$$

Agitation constante

Solution (A) : ions Fe^{2+} (0.05 mol/L) préparé en dissolvant du sel de Mohr

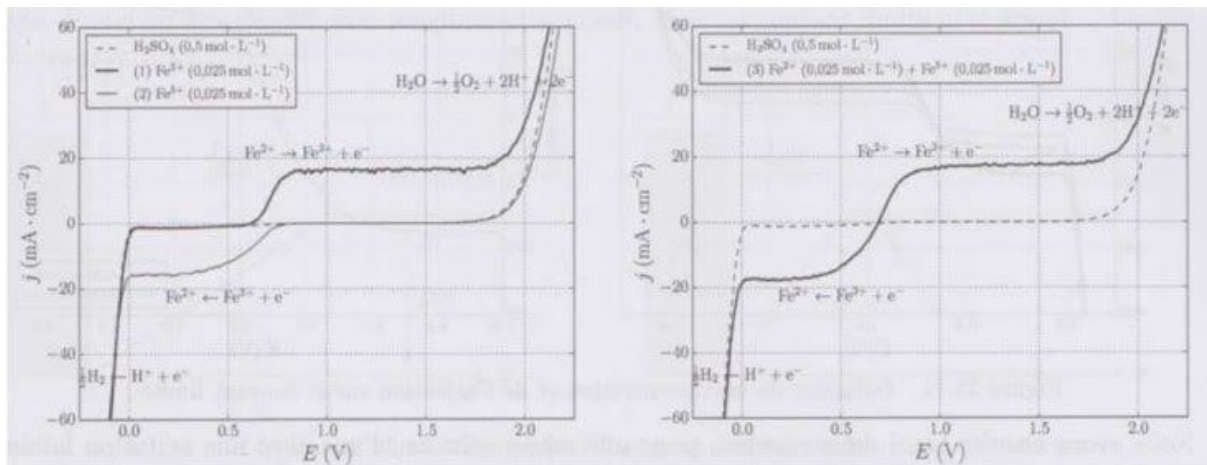


Solution (B) : ions Fe^{3+} (0.05 mol/l) préparé en dissolvant de l'alun ferrique ammoniacal



Chacun de ces 2 sels a été dissout dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,5 mol/L) constituant un excellent électrolyte support en raison de sa très forte conductivité (dus à la grande mobilité des ions H_3O^+ et SO_4^{2-}). De plus, on utilise un électrolyte acide: pour éviter la précipitation de Fe^{3+} en $Fe(OH)_3$.

-Résultats : interprétation des courbes



- (1) Fe^{2+} seul
- (2) Fe^{3+} seul
- (3) les deux ensemble

-Courbe (3) permet d'obtenir $E_{eq} = 0,68V$ (car on est en milieu sulfaté)

Autour de E_{eq} , il existe une plage (environ 0,1V) où on a oxydation et réduction simultanément.

A l'équilibre, $i=0$

$$E_{eq} = E_{Ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b} \right)$$

Comparaison des courbes (1), (2) et (3) : $i_{(3)} = i_{(1)} + i_{(2)}$

- Courant limite de diffusion atteint pour une surtension de +/- 0,3V et $j_{lim} = +/- 18 \text{ mA/cm}^2$
- Réactions de l'eau

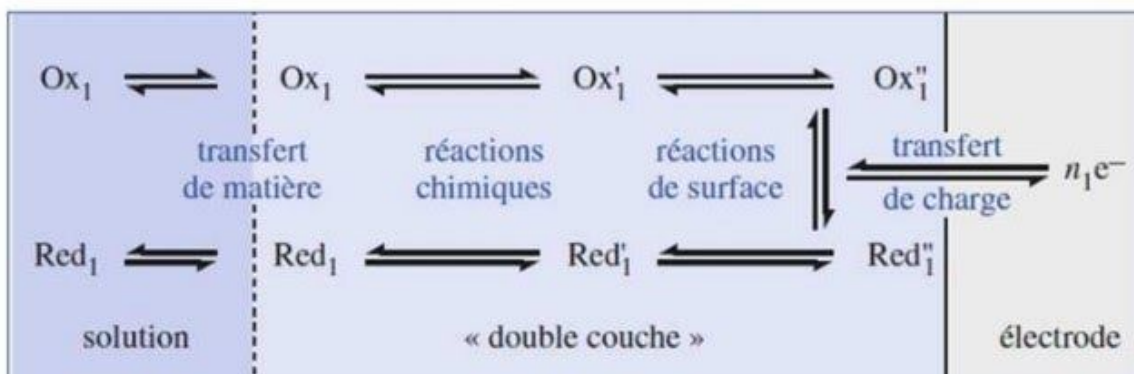
II - Interprétation des courbes courant-potentiel

On a mis en évidence plusieurs zones sur les courbes obtenues. Quels phénomènes traduisent-elles ?

Avant de passer à la première sous-partie, notons les mécanismes qui se passent lors de la réaction électrochimique au voisinage de l'interface électrode-solution.

1. Approche de l'électrode par les réactifs
2. Transformations localisées dans la double-couche (celles qui ne nous intéressent pas ici: chimiques \rightarrow transferts de proton ou ligands, de surfaces \rightarrow adsorption, formation de cristaux, désorption) : celle qui nous intéresse : transfert d'électrons
3. Éloignement des produits de la réaction de l'électrode

La vitesse globale dépend de ces paramètres. Deux passages obligés : transfert de matière et transfert de charge.



1) Systèmes rapides, systèmes lents

Le caractère lent ou rapide d'un système est caractéristique de la cinétique du transfert de charge.

Pour caractériser cette propriété, on va définir la surtension comme la différence entre le potentiel de l'électrode et son potentiel à l'équilibre pour un point de la courbe courant-potentiel donné.

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

$\eta_a > 0$: surtension anodique, il y a oxydation à l'ET

$\eta_c < 0$: surtension cathodique, il y a réduction à l'ET

On définit alors un système rapide lorsque qu'on observe un courant important dès que la surtension est non nulle. Dans ce cas, le Transfert de Charge n'est pas un facteur cinétiquement limitant.

Un exemple de système rapide est le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de Pt.

Système lent : courant augmente très lentement avec la surtension (autour du potentiel d'équilibre). Le Transfert de Charge est limitant. On observe une surtension seuil anodique et cathodique

Exemple : O_2/H_2O oxydation de l'eau lente quelle que soit l'électrode

Le caractère lent ou rapide est une propriété d'un système électrochimique : couple redox ET de l'électrode (ET l'électrolyte : par exemple on a pas le $E_{eq}^{th} Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,77V$ dans manip I.2 mais 0,68V car en milieu sulfaté).

-Dépend de l'ET : ex du couple H^+/H_2

Sur électrode de platine : système relativement rapide contrairement à une électrode de Zinc.

2) Courant limite de diffusion

On a expliqué la zone où le courant est proche du potentiel d'équilibre. Comment expliquer les paliers obtenus précédemment?

-Transfert de matière : par migration, convection ou diffusion

Pour une surtension importante appliquée à l'électrode, le transfert de charge est important et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est le Transfert de Matière qui le devient.

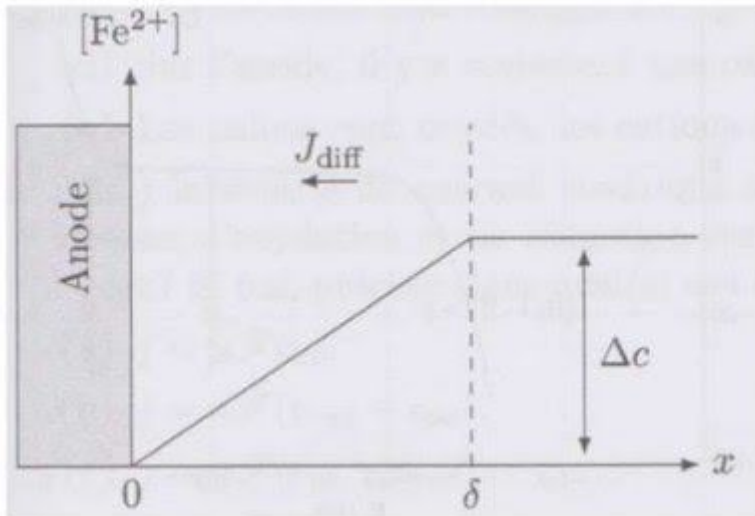
- Migration : déplacement des ions sous l'action d'un champ électrique créé par la ddp dans l'électrolyte → Macroscopique (phénomène a lieu dans la solution). On utilise un électrolyte de forte concentration pour réduire l'influence de l'électro-migration sur le transport des espèces actives.
- Convection : déplacement des ions ou molécules sous agitation mécanique / gradient de masse volumique. (On utilise agitation magnétique pour que le transfert de matière par convection ne soit pas limitant).
- Diffusion : déplacement sous l'effet d'un gradient de concentration ou de potentiel chimique : cinétiquement déterminante dans notre cas. Microscopique (phénomène a lieu à l'interface avec l'électrode).

(mise en évidence de la migration : sels métalliques colorés permanganate – violet, négatif – et sulfate de cuivre – bleu, positif – déposés en une ligne sur un gel d'agar-agar contenant du NaCl, entre deux électrodes sur lesquelles on impose une ddp. Anion → anodes, cations → cathode. VIDEO <http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/labospc/spip.php?article54>)

-Diffusion : dans la double-couche δ , obéit à la loi de Fick

$$J_{diff} = D \cdot N_A \frac{c_{sol} - c_{el}}{\delta}$$

J_{diff} – flux de diffusion des ions Fe^{2+} (oxydation de Fe^{2+})



ODG de la double-couche, plus il y a d'agitation moins cette couche limite est grande. On observe cette couche limite auprès des électrodes qui consomment les ions, il y a donc concentration homogène dans la solution, mais au bord de l'électrode celle-ci diminue considérablement.

-Courant électrique de diffusion : $j = neJ_{diff}$

$$i = nDFS\Delta c/\delta$$

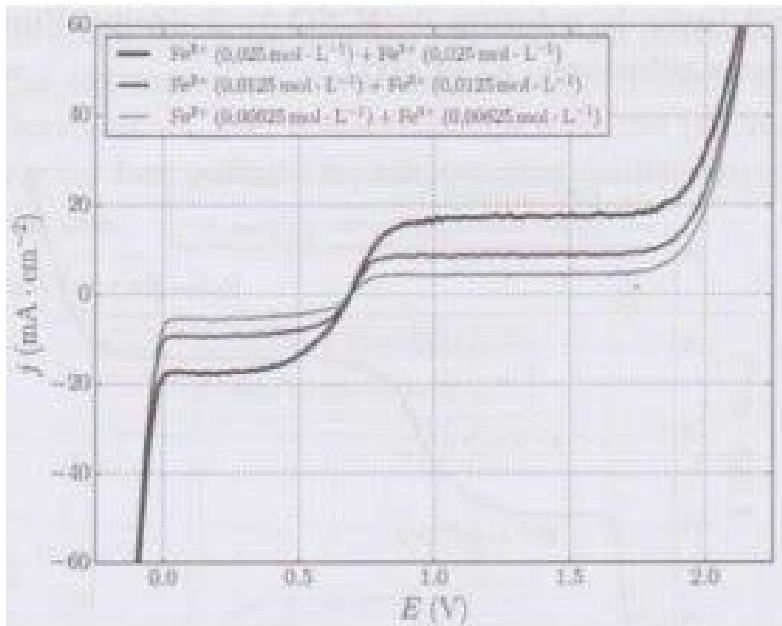
j – densité surfacique de courant électrique. Chaque ion Fe^{2+} cédant un e^- à l'électrode en s'oxydant sous la forme Fe^{3+} , on a $j=e \cdot J_{diff}$

-Quand on atteint la diffusion, $c_{\delta l} = 0$

$$i_{lim} \text{ prop à } nFSc_{sol}$$

Courant limite de diffusion: proportionnel à la concentration en réducteur (oxydation); en oxydant (réduction). On peut considérer que la concentration de l'espèce active est nulle à la surface de l'électrode car la surtension appliquée est suffisamment grande pour que la réaction à l'électrode soit très rapide. Toute l'espèce est consommée.

Courbes : pour différentes concentrations en ions Fe^{2+} et Fe^{3+}



Les paliers diminuent quand les concentrations diminuent.

Dans l'exp en I.2, on a les mêmes valeurs pour $i_{lim,c}$ et $i_{lim,a}$ car les concentrations en solution sont les mêmes au départ. Si les concentrations ne sont pas égales, on a $i_{lim,a}$ et $i_{lim,c}$ différents.

Cas particuliers : lorsque le transfert de matière n'est pas limitant, ce qui limite peut être :

- Électrode métallique participant au couple redox
- Solvant

3) Plusieurs espèces électroactives en présence

Que se passe-t-il quand plusieurs couples redox sont présents ? Ce qui est par exemple toujours le cas en solution aqueuse.

-Additivité des intensités

L'intensité totale qui traverse l'électrode est la somme des intensités des différents couples

Mais on ne peut jamais aller au-delà du solvant (sur la courbe ici l'eau).

En effet, sa présence en quantité considérable au voisinage de l'électrode se traduit par des courants beaucoup plus élevés que pour les autres espèces électroactives en présence. Les courbes courant-potential du solvant sont appelés murs du solvant : aucune espèce ne peut être oxydée (réduite) à un potentiel supérieur (inférieur) pour la même intensité.

Exemple de l'eau :

Réduction au potentiel standard = 0 V.

Oxydation au potentiel standard = 1,23 V.

On observe un seuil de surtension important pour l'oxydation de l'eau (0,5 V environ sur Pt).

On est à pH=0 (en milieu basique, décalage vers gauche car le potentiel apparent donné par la thermodynamique dépend du pH en $E = E_0 - 0,06\text{pH}$), donc le mur du solvant n'est pas positionnée au même endroit.

III - Applications

Comment peut-on utiliser ces courbes courant-potentiel pour prédire les comportements de différents systèmes ?

1) Electrolyse

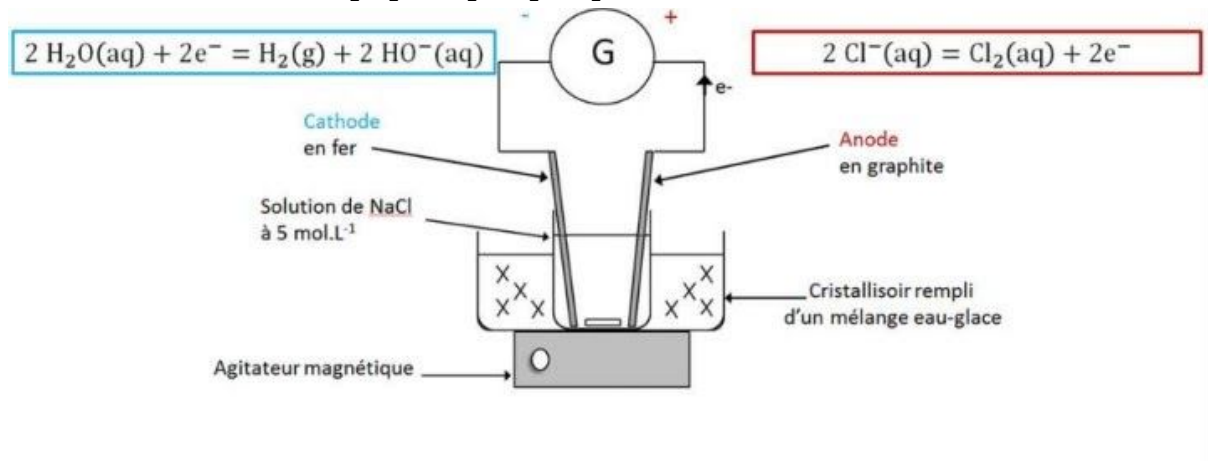
Rappels sur l'électrolyseur :

L'électrolyseur est un exemple de système électrochimique composé de 2 électrodes plongeant dans une solution conductrice (ou dans deux compartiment en contact électrique par une paroi poreuse). Contrairement à une pile ou un accumulateur, c'est un dipôle passif : la tension entre ses bornes en circuit ouvert est nulle. Pour observer un courant, on le connecte à un générateur électrique. Il impose le sens du courant et la valeur de la tension entre les électrodes.

Le passage du courant dans le circuit est assuré par le déplacement des ions dans la solution et par celui des électrons dans les électrodes et fils extérieurs. A la surface des électrode, on a des réactions électrochimiques. Une oxydation à lieu à l'anode et une réduction à la cathode.

Manip : Synthèse de l'Eau de Javel

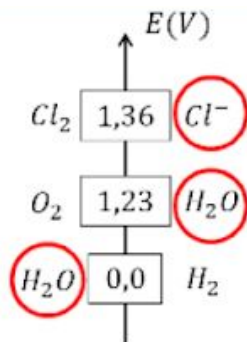
-Couples Redox en jeu : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$; Cl_2/Cl^-



Electrolyseur avec une cathode en fer et une anode en graphite. Les électrodes plongent dans une solution de chlorure de sodium saturée et agitée par un barreau aimanté. On maintient la température assez basse grâce à un bain d'eau glacée (pour ralentir la dismutation de HClO en ClO_3^- et en Cl^-).

A la cathode, on a réduction de l'eau. A l'anode, on a oxydation des ions chlorure. Pourquoi ce sont ces réactions qui ont lieu ?

→ Aspect thermodynamique:

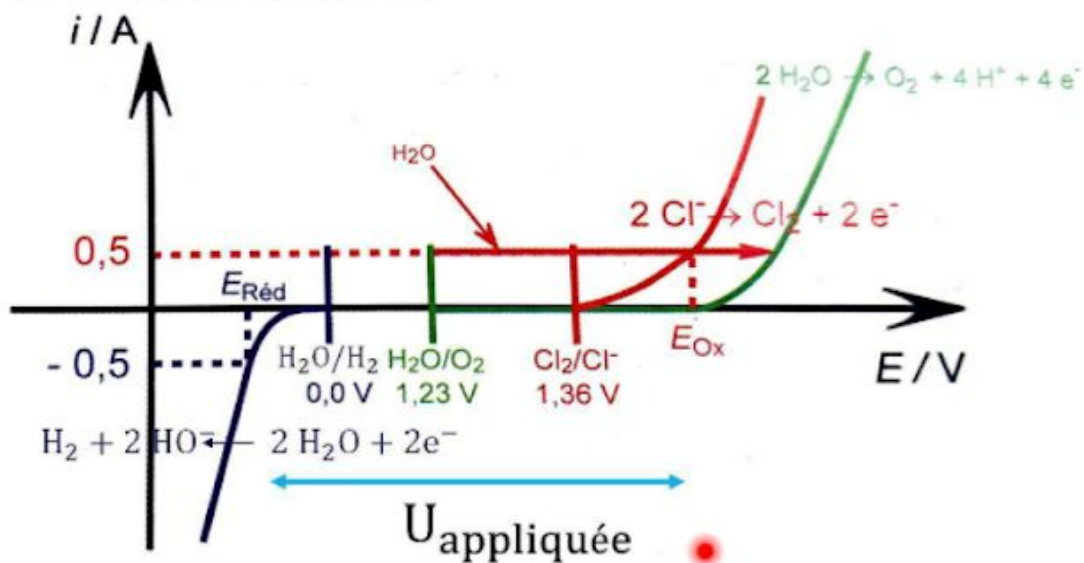


A la cathode, une seule réduction est possible : celle de l'eau. Elle a effectivement lieu.

A l'anode, deux oxydations peuvent avoir lieu : oxydation de l'eau avec un potentiel de 1,23V et l'oxydation des ions chlorure avec un potentiel de 1,36V.

Thermodynamiquement, on devrait voir l'oxydation de l'eau donc une simple électrolyse de l'eau.

→ Courbe courant-potentiel:



Regardons ce qu'il se passe sur l'aspect cinétique. Sur une électrode de graphite, l'oxydation de l'eau est très lente : on observe une grande surtension anodique seuil. Ce qui permet l'oxydation des ions chlorure.

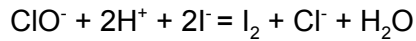
La tension appliquée par le générateur permet de se placer au point de fonctionnement de l'électrolyseur : il faut que $i_a = -i_c$ (le nombre d'électrons passant dans l'anode et la cathode sont les mêmes pour assurer la neutralité de la solution). Pour observer un courant, on note qu'il y a un seuil de tension à appliquer : $U_{app} > E_1 - E_2$.

Une fois les réactions électrochimiques réalisées, des réactions se font entre les produits formés. Dismutation du Cl_2 en milieu basique en ions chlorure et

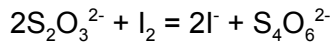
hypochlorite. On obtient l'eau de Javel. $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

→ Pour calculer le rendement de notre synthèse : dosage indirect des ions hypochlorite par colorimétrie :

-Ajout de iodure de potassium KI en excès:



-Ajout de thiosulfate de sodium:

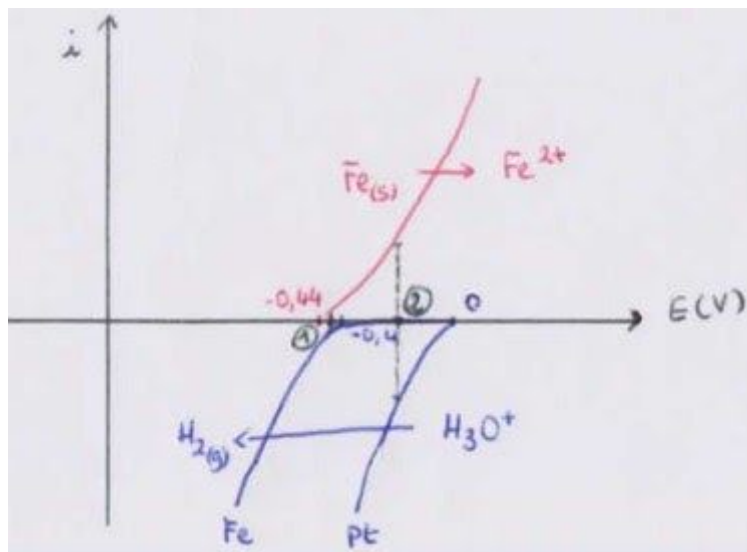


-On dose le I_2 restant par colorimétrie avec le thiosulfate. A l'équivalence:

$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})/2 = n(ClO^-)$ (passage du jaune à l'incolore, si on utilise de l'empois d'amidon : passage du bleu/jaune à l'incolore).

2) Retour sur l'expérience introductive

Comment expliquer la manip introductive à l'aide des courbes courant-potentiel?



La réaction se fait sur l'électrode de Fe, mais à vitesse très faible.

Sur celle en Pt, la réaction est beaucoup plus rapide.

Conclusion :

Dans cette leçon, nous avons pu comprendre l'importance de prendre en compte la cinétique en plus de la thermodynamique pour les réactions électrochimiques.

On l'étudie grâce aux courbes courant-potentiel qui traduisent les mécanismes cinétiquement importants au cours de la réaction

Ces courbes sont particulièrement utiles pour prédire les réactions :

→ Pour les procédés industriels (synthèse de l'eau de Javel, fonctionnement des piles, métallurgie avec réaction de cémentation)

→ De corrosion des métaux, sa prévention.

Remarques:

-Leçon peut-être un peu longue

-Dire que le platine est inerte électrochimiquement plutôt que dire qu'il a peu de réaction"

-Point de fonctionnement

Questions:

-Pourquoi le potentiel de Nernst d'une solution de sulfate de fer 2 et 3 n'est pas de 0.77V ? Les ions Fe(II) et Fe(III) complexent avec les ions sulfate ou les ions chlore : il y a donc une quantité moindre d'ions libres dans la solution et le potentiel mesuré est plus faible que le potentiel standard, étant donné que le potentiel de la solution est proportionnel à la concentration en cations libres. Le potentiel sera d'autant plus faible que la complexation sera importante.

-Pourquoi choisir une électrode au calomel comme électrode de référence? Son potentiel est fixe pourquoi? Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions chlorure. Le potentiel de l'électrode au calomel est donc fixé par la concentration de la solution de KCl dans laquelle elle baigne.

-Quel est le comportement du graphique?

-Comment préparer plus d'eau de javel? si j'augmente la tension? Si j'augmente, la concentration en Cl_2 augmente mais on ne le fait pas car il y aura compétition avec l'oxydation de l'eau.

Principe des différentes électrodes à connaître

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_au_calomel_satur%C3%A9

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_standard_%C3%A0_hydrog%C3%A8ne

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_de_verre

https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_au_chlorure_d%27argent