

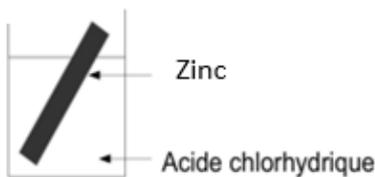
Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE

Prérequis : thermochimie, oxydoréduction, cinétique chimique, loi de Fick

Introduction

Pour introduire les enjeux de la leçon, on peut commencer par l'expérience suivante : on introduit une électrode de zinc dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 1 mol.L^{-1} .

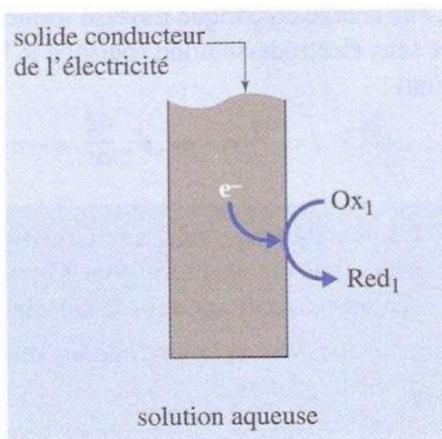


D'après la thermodynamique, il devrait se passer la réaction suivante : $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$

En effet il s'agit d'une réaction favorisée car $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, donc $K = 10^{25}$ environ. On s'attend donc à un dégagement de dihydrogène au niveau du zinc. Cependant, cela ne se produit pas : la réaction a beau être favorisée, elle est en réalité bloquée cinétiquement. L'approche thermodynamique est donc insuffisante. Maintenant, si on met une électrode de platine en contact avec celle de zinc, on constate alors le dégagement de dihydrogène au niveau de l'électrode de platine. Comment rendre compte de cela ? Quand la thermodynamique prédit qu'une réaction se produit alors que l'on ne peut pas l'observer, c'est que cette dernière est en fait sous contrôle cinétique.

I Cinétique des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons entre une électrode et une espèce rédox d'un électrolyte, à la surface de l'électrode. L'équation est de la forme : $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$



1) Vitesse d'une réaction électrochimique

Si on note V le volume de la cellule et ξ l'avancement, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[Ox]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[Red]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Or, un avancement $d\xi$ de la réaction correspond à un transfert de la charge $dq = n F d\xi$ ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$). Étant donné le sens de l'orientation du courant, un tel transfert de charge correspond à une intensité i qui s'écrit :

$$i = \frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt}, \text{ d'où : } i = n F V v$$

Par convention, $i > 0$ pour une oxydation et $i < 0$ pour une réduction. Si on connaît précisément la surface S de l'électrode, on peut définir la densité volumique de courant : $j = \frac{i}{S}$

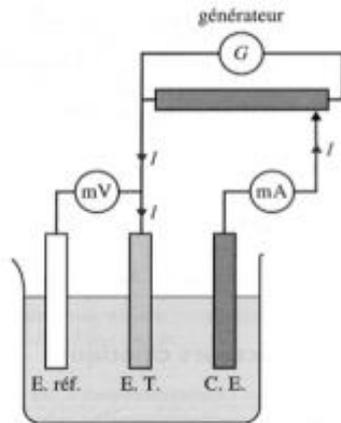
La densité volumique de courant étant indépendante de la taille du dispositif, c'est une grandeur à priori intéressante. Cependant, outre la difficulté de déterminer précisément S , i présente l'avantage d'être la seule grandeur qui soit définie de façon unique en tout point du circuit, c'est important pour prédire les réactions électrochimiques et leurs vitesses.

C'est bien de disposer de relations permettant de connaître l'intensité du courant lorsque le potentiel est imposé. Cela peut paraître simple, mais il n'en est rien : on ne peut pas juste faire une pile, imposer une différence de potentiel et regarder ce qui se passe. Pour établir des tables, on veut des données pour un couple unique. Or si on associe deux demi-piles sans précaution, l'intensité dépend des deux réactions aux électrodes, impliquant les deux couples.

On admet que c'est l'électrode qui est parcourue par la densité de courant la plus élevée qui fixe le comportement de tout le système.

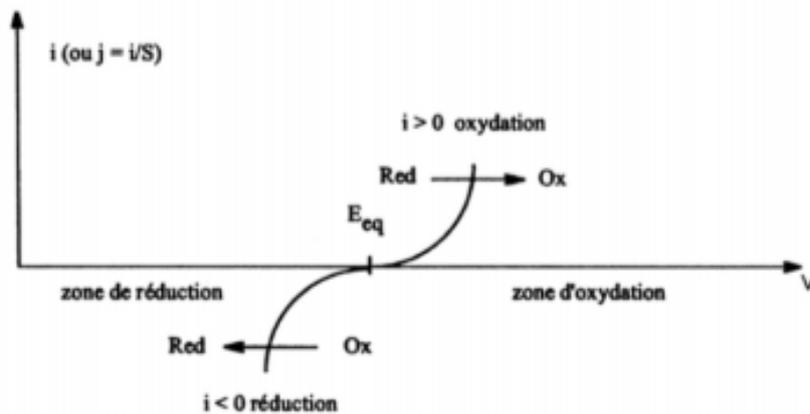
2) Montage à 3 électrodes

Ce montage a pour but d'obtenir le courant en fonction du potentiel pour un couple donné. On a besoin d'une électrode référence, qui reste parcourue par un courant d'intensité nulle, ou du moins négligeable. On étudie la réaction qui se produit sur une électrode appelée « électrode de travail », relié à l'électrode de référence par un voltmètre. Cette électrode, d'aire très faible, est plongée dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur. On ajoute une électrode appelée « contre-électrode », d'aire plus élevée (afin que cette électrode n'impose pas le comportement du système) et en métal inerte, et on applique une tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode : dans le circuit électrique ainsi réalisé, un courant peut circuler (qu'on peut mesurer avec un ampèremètre).



En faisant varier la tension du générateur, on fait varier l'intensité du courant i dans l'électrode de travail. On relève alors les valeurs du couple (E, i) , où E est le potentiel de l'électrode de travail.

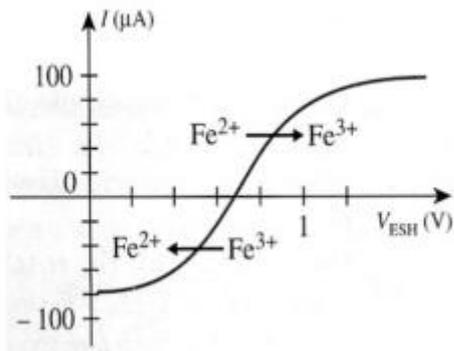
On obtient une courbe ayant cette allure générale :



Cette courbe est appelée courbe intensité-potential. E_{eq} est le potentiel de Nernst, le système est à l'équilibre : $i = 0$ (puisqu'il n'y a aucune réaction). Si $E > E_{eq}$, c'est-à-dire $i > 0$, on force l'oxydation à l'électrode, qui joue le rôle d'anode. Si $E < E_{eq}$, c'est-à-dire si $i < 0$, cette fois-ci on force la réduction à l'électrode, qui joue le rôle de cathode.

Dans le cas où un élément du couple est absent, seule la réaction qui consomme l'espèce présente peut avoir lieu. En étudiant séparément les cas où l'oxydant ou le réducteur est présent, on peut construire, par sommation, la courbe du couple.

Ex : courbe du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}



Si la solution ne contient initialement que des ions Fe^{2+} , on n'observe que l'oxydation. A l'inverse, si la solution ne contient initialement que des ions Fe^{3+} , on n'observe que la réduction. La courbe (au-dessus) correspondant à la présence simultanée des deux espèces s'obtient en sommant les deux courbes.

Cependant, comme dit précédemment, il s'agit d'une allure générale. On va maintenant voir les particularités que vont présenter ces courbes en fonction de la cinétique des réactions électrochimiques.

II Facteurs influençant la cinétique

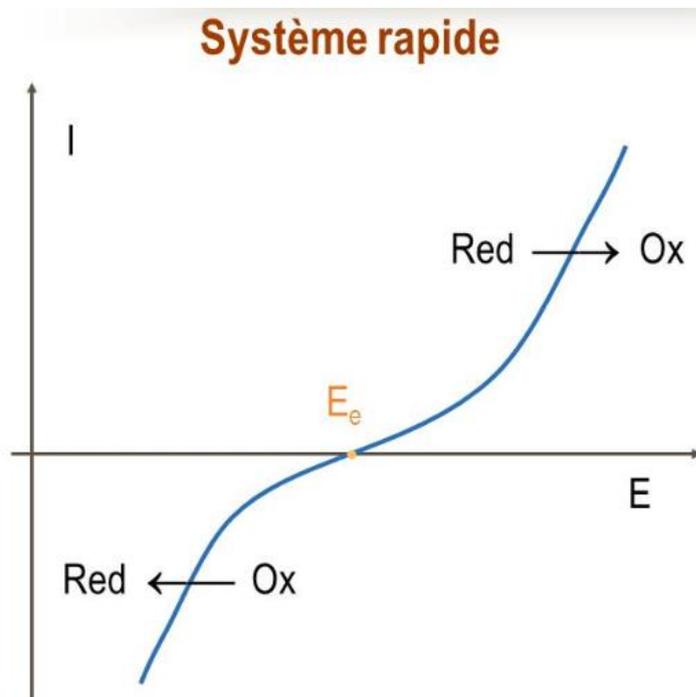
Pour caractériser l'étape cinétiquement limitante, il faut étudier les différentes étapes de la réaction. Qualitativement, on peut décrire une réaction électrochimique au niveau d'une électrode en 3 étapes :

- Approche du réducteur/de l'oxydant de l'électrode (transfert de matière)
- Transfert d'électrons (transfert de charge)
- Éloignement de l'oxydant/du réducteur de l'électrode (transfert de matière)

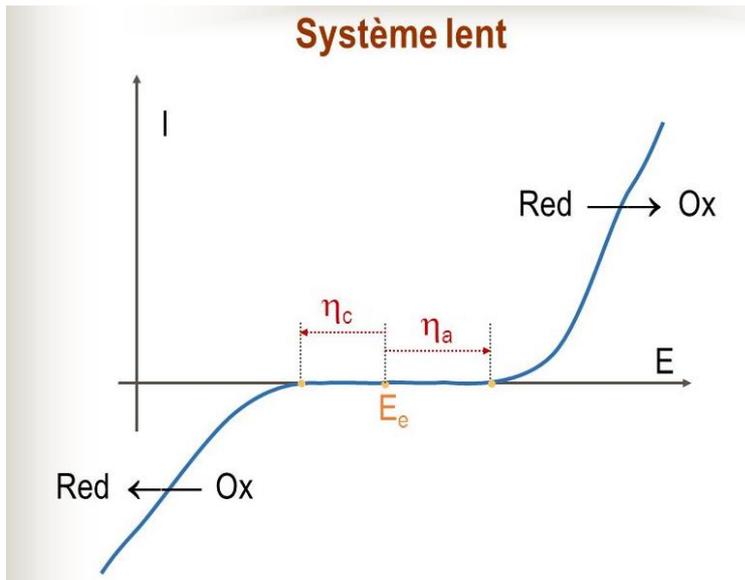
On néglige les autres réactions qui peuvent se produire (réaction acide-base, complexation...) ainsi que les processus physico-chimiques (absorption, désorption à la surface de l'électrode) car ce sont des phénomènes rapides par rapport aux transferts de matière et de charge.

1) Transfert de charge limitant : systèmes rapides et lents

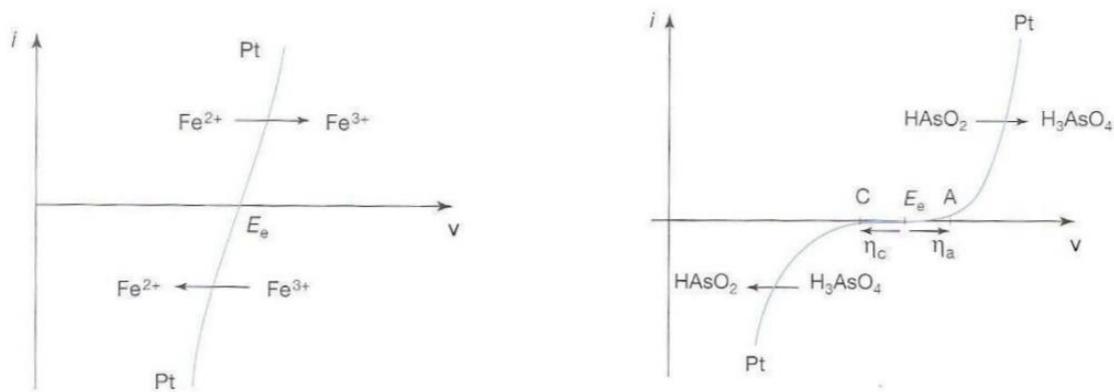
L'allure des courbes i - E dépend, entre autres, de l'électrode utilisée.



Si $\eta = |E - E_e| \neq 0$, alors $i \neq 0$: la moindre surtension (en valeur absolue) engendre un courant non nul. Le système est rapide.



Si $\eta_c (< 0) < E - E_e < \eta_a (> 0)$, $i = 0$: la surtension (en valeur absolue) doit dépasser une certaine valeur (différente pour l'oxydation et la réduction) pour qu'un courant non nul existe. Le système est lent.



Pour un système lent, on a $i = 0$ pour une plage de valeurs de E autour de E_e , cela signifie qu'il faut un potentiel E suffisamment éloigné de E_e pour obtenir une intensité non nulle dans l'électrode.

Remarque : le caractère rapide ou lent d'un système électrochimique dépend du couple rédox et également de l'électrode où a lieu la réaction électrochimique. Par exemple pour le couple H^+/H_2 , les échanges d'électrons sont 2000000 de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

Nous venons de voir l'influence de la cinétique du transfert d'électrons pendant une réaction électrochimique sur les courbes courant-potential, c'est-à-dire lorsque ce transfert électronique est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Si l'on considère alors que le potentiel E est très éloigné de E_e , le courant dans l'électrode est très élevé, ce qui signifie que le transfert électronique se fait très rapidement.

Si ce dernier devient plus rapide que l'arrivée à l'électrode de l'espèce qui réagit, alors la vitesse de la réaction électrochimique est limitée par cette approche de la matière au voisinage de l'électrode, qui devient alors l'étape cinétiquement déterminante.

Nous allons voir comment cela se manifeste sur les courbes intensité-potential.

2) Transfert de matière limitant : palier de diffusion

Il existe différents modes de transfert de matière :

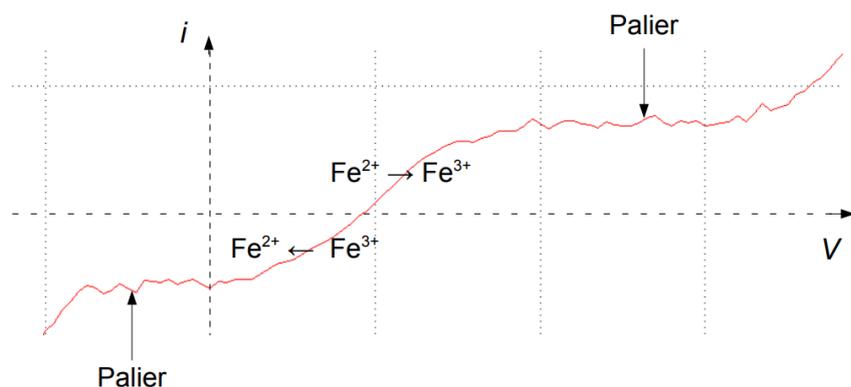
- La diffusion : les réactions aux voisinages des électrodes modifient les concentrations en ions
- La convection : les ions se déplacent sous l'effet de l'agitation
- La migration : le mouvement des ions assure le passage du courant

L'arrivée de l'espèce à l'électrode se fait par diffusion, dû à la présence d'un gradient de concentration. D'après la loi de Fick : $\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c)$, \vec{j}_n est le vecteur densité volumique de quantité de matière.

Prenons l'exemple d'une oxydation. Le courant électrique est lié à l'approvisionnement de l'anode en réducteur. En supposant que le profil de concentration est linéaire dans une couche limite, d'épaisseur δ , la densité volumique de courant électrique j s'écrit : $j = nFD_{Red} \frac{[Red]_{solution} - [Red]_{\text{électrode}}}{\delta}$. Le courant s'écrit $i = jS$, avec S l'aire de l'électrode. $i = kS([Red]_{solution} - [Red]_{\text{électrode}})$, avec $k = \text{cste}$.

Tant que les densités de courant sont faibles, la vitesse de diffusion est suffisante et ne limite donc pas la réaction. En revanche, pour des densités de courant élevées, la concentration de réducteur au voisinage de l'électrode est quasi-nulle et donc i tend vers une valeur limite.

La courbe intensité-potentiel présente un palier horizontal, appelée palier de diffusion (l'intensité associée est l'intensité de diffusion). On peut alors mesurer la concentration en mesurant l'intensité.

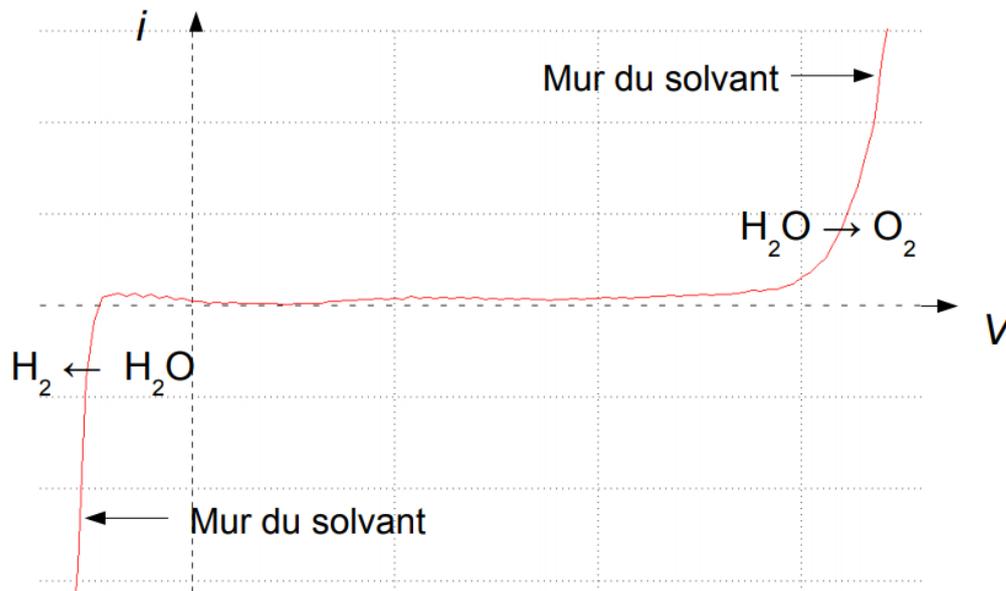


Dans le cas où plusieurs couples sont électrolysables, les contributions au courant des différents couples s'ajoutent.

Il existe des cas où l'on n'observe pas de palier diffusion si l'espèce qui réagit est l'électrode elle-même ou le solvant, le transfert de la matière n'est alors pas un processus limitant la vitesse de réaction.

3) Limitation par le solvant

Le domaine de potentiel où l'eau ne réagit pas est appelé « domaine d'électroactivité de l'eau » : c'est le domaine de potentiel où les solutés (et les électrodes) peuvent réagir. Les oxydants et les réducteurs dont les courbes intensité-potentiel sont situées dans ce domaine sont dits « électroactifs » : ils peuvent être réduits ou oxydés jusqu'à ce que leur palier de diffusion rejoigne l'une des deux barrières du solvant, on parle de mur du solvant.



Expérience : courbe intensité-potential couple Fe^{2+}/Fe^{3+}

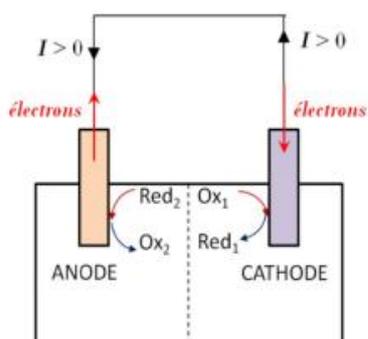
On utilise deux électrodes de platine (électrode de travail et contre-électrode) et une électrode $Ag/AgCl$ (électrode de référence). On utilise le logiciel LatisPro : EA0 : intensité, EA1 : potentiel, on trace $EA0 = f(EA1)$, temps d'acquisition : 10s, paramètres \rightarrow paramètres de l'émission \rightarrow décocher GBF on envoie une rampe de tension, calibre : $\pm 2mA$. On introduit du sel de Mohr à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 100 mL. On observe un palier de diffusion, il dépend de la concentration.

III Utilisation des courbes intensité-potential

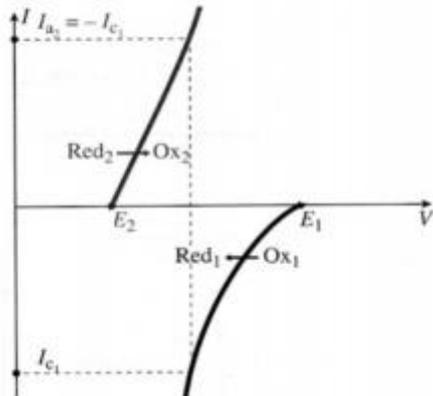
1) Réaction spontanée dans une pile

On considère une solution contenant un oxydant Ox_1 et un réducteur Red_2 . L'oxydant va se réduire à la cathode, et le réducteur va s'oxyder à l'anode, et un courant va circuler si le circuit est fermé.

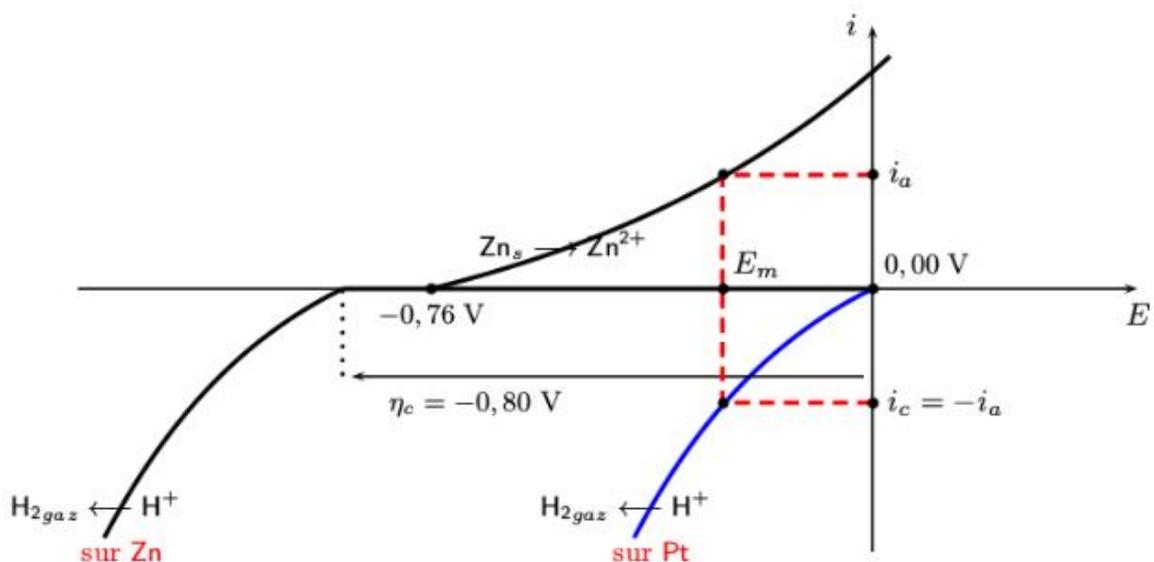
Avec les courbes courant-potential, on peut visualiser graphiquement la valeur du courant, et donc savoir si la réaction sera rapide ou non. En effet, sur un même graphique représentant le courant en fonction du potentiel de la solution, on va ajouter la courbe correspondant à l'oxydation de Red_2 , et celle à la réduction de Ox_1 .



Étant donné qu'il n'existe pas d'électrons libres en solutions, le courant sortant de la cathode doit être le même que celui entrant à l'anode. On a donc $i_a = i_c$ et il existe une valeur du potentiel, appelé potentiel mixte, qui assure cette relation. On peut le repérer sur la courbe intensité-potentiel et en déduire la vitesse de la réaction, qui est directement liée à l'intensité.



Lorsque l'on met l'électrode de platine en contact avec le zinc, la réduction des ions H_3O^+ se fait alors sur le platine : le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est beaucoup plus rapide sur le platine que sur le zinc, ce qui se remarque en regardant les surtensions à vide sur les courbes suivantes :



Ainsi d'après les courbes courant-potentiel, lorsque le platine est mis en contact avec le zinc, le courant correspondant au potentiel mixte est non nul et assez important, alors qu'il était quasiment nul lorsqu'il n'y avait que le zinc dans la solution.

Les courbes intensité-potentiel nous ont donc permis d'expliquer l'observation faite en observation, à savoir qu'une réaction électrochimique favorisée peut être bloquée cinétiquement, puis débloquée.

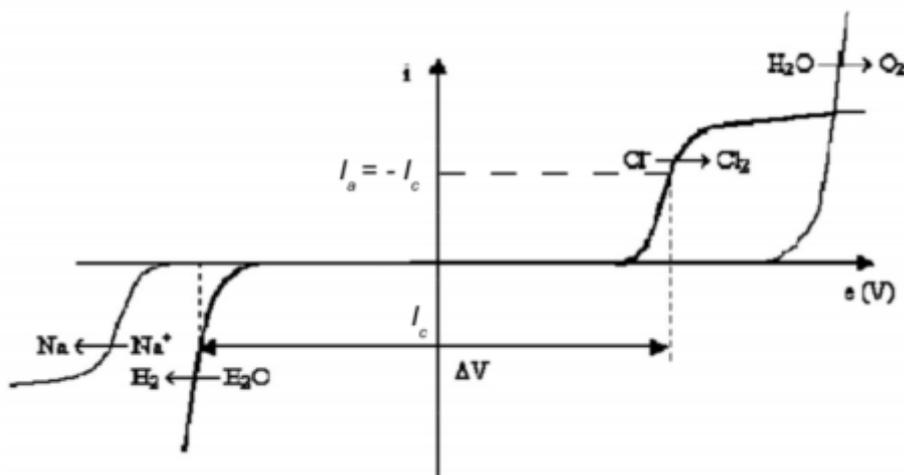
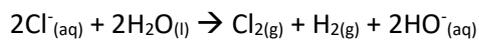
2) Réaction forcée dans un électrolyseur

Expérience : on introduit une solution de NaCl à 5 mol.L^{-1} ($V = 200 \text{ mL}$) dans un bécher. On plonge deux électrodes, l'une en graphite qui servira d'anode, l'autre en fer qui servira de cathode. On connecte

ensuite le pôle + d'un générateur de tension à l'anode, et le pôle - à la cathode : en imposant une différence de potentiel ΔV suffisamment importante, on va imposer le passage d'un courant dans les électrodes, et ainsi forcer une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Grâce aux courbes intensité-potentiel, nous pouvons savoir quelle réaction aura lieu.

En effet, les espèces présentes dans le bécher sont : Na^+ et H_2O en tant qu'oxydant, et Cl^- et H_2O en tant que réducteur. Aucune réaction spontanée n'est alors possible, et la réaction la moins défavorisée est, d'après la thermodynamique, l'électrolyse de l'eau dont l'équation est : $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$.

On voit graphiquement que si l'on applique une différence de potentiel ΔV entre l'anode et la cathode supérieure à une valeur seuil (permettant d'avoir une intensité non nulle), la première réaction que l'on va forcer (c'est-à-dire la moins défavorisée) est l'oxydation des ions Cl^- en Cl_2 et la réduction des molécules H_2O en H_2 . Cela contredit la thermodynamique, et cela vient du fait que le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est lent sur l'électrode de graphite. Ainsi, l'équation de la réaction que l'on force est :



On peut évaluer quantitativement le rendement de cette électrolyse : en effet, en fournissant de l'énergie électrique, on peut provoquer des réactions parasites autres que celle ci-dessus.

Pour une électrolyse de durée Δt avec une intensité constante i , la charge qui traverse le circuit est $Q = i\Delta t$. Le rendement faradique est défini par : $\eta = \frac{n_e F}{Q}$, avec n_e le nombre de moles d'électrons ayant réagi pendant l'électrolyse.

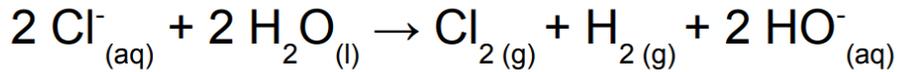
Sachant qu'une des deux réactions électrochimiques est : $2\text{Cl}^-_{(aq)} = \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$, alors $n_e = 2n_{\text{Cl}_2}$: il faut donc déterminer la quantité de matière de Cl_2 produit pendant la réaction.

Pour cela, on réalise un titrage colorimétrique.

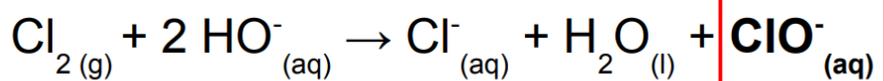
Tout d'abord, Cl_2 étant instable en milieu basique (cf le diagramme E-pH du chlore), des ions hypochlorites ClO^- sont produits selon la réaction : $\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Cl}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{ClO}^-_{(aq)}$ (dismutation).

Synthèse de l'eau de javel par électrolyse

Réaction d'oxydoréduction forcée :



En agitant, on obtient de l'eau de javel :

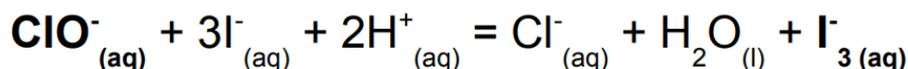


Cette réaction peut avoir lieu si on agite la solution pendant l'électrolyse, afin de permettre aux molécules de Cl_2 de réagir avec les ions HO^- . Cette réaction est totale, donc $n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{ClO}^-}$. Ensuite on prélève $V_0 = 10 \text{ mL}$ de la solution à la fin de l'électrolyse pour le titrage. En ajoutant 1,5 g de KI et 5 mL d'acide éthanoïque à 3 mol.L^{-1} , on fait réagir, en milieu acide, les ions ClO^- de manière totale pour former des ions I_3^- , selon la réaction : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + 3\text{I}^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{I}_3^-_{(\text{aq})}$. On a alors $n_{\text{ClO}^-_{\text{titré}}} = n_{\text{I}_3^-}$.

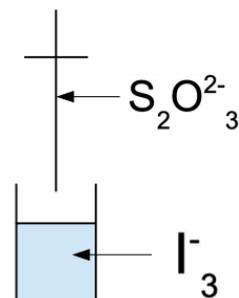
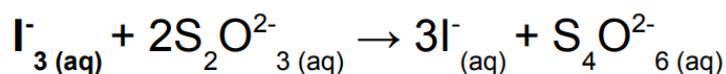
Enfin, on titre par colorimétrie les ions I_3^- par une solution de thiosulfate de sodium $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à une concentration $C_b = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction est la suivante : $\text{I}_3^-_{(\text{aq})} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow 3\text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$.

Titrage des ions hypochlorites ClO^-

Ajout de KI et formation de I_3^- :



Titrage des ions I_3^- (colorimétrie) :



Initialement la solution est colorée, à l'équivalence elle devient incolore. On ajoute une pointe de spatule de thiodène juste avant l'équivalence pour la repérer à la goutte près.

$$n_{I_3^-} = n_{ClO^-}_{\text{titré}} = \frac{C_b V_{eq}}{2}, \text{ de plus } n_{ClO^-} = n_{ClO^-}_{\text{titré}} \frac{V}{V_0}$$

$$\text{Finalement, } \eta = \frac{C_b V_{eq} V F}{V_0 i \Delta t}$$

Conclusion

On a ainsi vu comment on pouvait décrire la cinétique des réactions électrochimiques à l'aide des courbes intensité-potentiel. Ces courbes sont également utilisées, avec les diagrammes potentiel-pH, pour comprendre le phénomène de corrosion, et pour s'en prémunir.

Bibliographie

- Chimie 2^e année PC-PC*, H Prépa
- Des expériences de la famille rédox, Cachau (p258)
- De l'oxydoréduction à l'électrochimie, Lemaître et Verchier

Questions

- Qu'est-ce qu'implique l'existence du mur du solvant ?
 - ➔ La valeur du potentiel pour laquelle on atteint l'oxydation ou la réduction du solvant est une limite que l'on ne peut pas dépasser en pratique : ainsi, les oxydations se faisant à des potentiels supérieurs au potentiel d'oxydation de l'eau ne pourront pas se réaliser par exemple.
- Comment définir la corrosion des métaux ?
 - ➔ C'est l'oxydation des métaux sous l'effet de leur environnement.
- Quels sont les moyens de protection contre la corrosion ?
 - ➔ Passivation (métal oxydé en surface), anode sacrificielle (avec un métal ayant un potentiel d'oxydoréduction inférieur, qui sera alors oxydé en premier), revêtement (ex : peinture sur la tour Eiffel).
- Choix de l'électrode (pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+}) ?
 - ➔ Elle ne doit pas réagir avec le couple.
- Y a-t-il toujours un mur du solvant ?
 - ➔ Non, il faut que le solvant puisse être oxydé ou réduit.
- Dans un montage à 3 électrodes, est-ce que les concentrations évoluent au cours du temps ?
 - ➔ Non, à la contre-électrode se passe la réaction inverse de celle de l'électrode de travail.

Autre expérience :

MANIPULATION 2 (environ 2h)

Etude du titrage potentiométrique et ampérométrique du Fer(II) par le Cérium (IV)

Le but de cette expérience d'utiliser les courbes courant potentiel pour expliquer les titrages potentiométrique et ampérométrique du fer par le cérium.

Données sur les produits manipulés :

Produits	Pictogramme	Phrases de sécurité
Sel de Mohr en milieu H_2SO_4		H302-H315-H319 P301 + P312 + P330-P305 + P351 + P338
$CeSO_4$ en milieu H_2SO_4		H314 P280-P305 + P351 + P338-P310

Réalisation du titrage potentiométrique

Mode opératoire :

- Introduire dans un bécher, 10 mL de sel ferreux 0,1 mol/L en milieu acide sulfurique et 90 mL d'eau distillée.
- Ajouter la solution cérique dans la burette.
- Relier une électrode de platine et une électrode de référence au potentiomètre et les plonger dans la solution.
- Réaliser le titrage en relevant les valeurs de potentiel. Bien resserrer les points autour de l'équivalence.

Un peu de théorie :

- Ecrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer la constante théorique de cette réaction
- Utiliser la courbe obtenue pour mesurer le volume équivalent.

Enregistrement des courbes intensité potentiel

Mode opératoire :

- Préparer un montage à trois électrodes en utilisant comme électrode de travail une électrode de platine, comme contre-électrode une électrode de platine et comme électrode de référence une ECS ou une électrode Ag/AlCl
- Relier le montage au potentiostat en utilisant les entrées correspondantes.
- Relier le potentiostat à la carte d'acquisition en enregistrant une entrée potentiel et une entrée intensité.
- Relier la sortie analogique de la carte d'acquisition aux bornes de la rampe en potentiel du potentiostat.
- Ouvrir le logiciel latis pro et régler la sortie analogique sous la forme d'une rampe de période 1 en désactivant bien l'option « GBF »

- Enregistrer la courbe courant-potential d'une solution d'acide sulfurique pour mettre en évidence le domaine d'électroactivité de l'eau.
- Enregistrer la courbe courant-potential pour la solution initiale de fer en balayant sur tout le domaine d'électroactivité de l'eau.
- Enregistrer la courbe courant-potential pour la solution de sel cérique en balayant sur tout le domaine d'électroactivité de l'eau.
- Reprendre le titrage en enregistrant des courbes courant-potential pour

$$V = 0; V = \frac{V_e}{4}; V = \frac{V_e}{2}; V = \frac{3V_e}{4}; V = V_e; V = \frac{5V_e}{4}; V = \frac{3V_e}{2}$$

Un peu de théorie :

- Attribuer à chaque branche des courbes courant-potential, les réactions associées.
- Expliquer où on se place sur les courbes i-E lorsque l'on fait le titrage potentiométrique
- Justifier les allures des courbes au cours du titrage.
- En déduire l'allure des courbes que l'on pourrait obtenir en titrage ampérométrique à une électrode indicatrice où l'on imposerait une différence de potentiel de 600 mV entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

