

## Leçon chimie 28 : Cinétique électrochimique

**Niveau :** CPGE (PC, MP, PT)

**Prérequis :** Thermodynamique de l'oxydoréduction, électrolyse, diagramme E-pH, cinétique chimique.

[1] Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLET et Roger FOURNIÉ. Cours de chimie 2ème année. Dunod, 1991.

[2] Danielle CACHAU-HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. deboeck, 2007.

[3] André DURUPHTY et al. Hprépa Chimie 2<sup>ème</sup> année MP-MP\*-PT-PT\*. Hachette, 2004.

[4] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Dunod, 2014.

[5] Tristan RIBEYRE. Chimie PC. deboeck, 2014

[6] [http://leroy.pe.free.fr/psi\\_new/tp/tp\\_corrosion.pdf](http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf)

[7] Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard et al.

- I- Vitesse de réaction électrochimique
- II- Influence du milieu sur l'allure des courbes
- III- Applications

**Intro :** Expérience intro : Clou en fer dans eau acide et aérée(O<sub>2</sub>(aq) ) :

- Immerger totalement un clou en fer (préalablement décapé) dans une boîte de pétri avec de l'agar agar (1%) contenant de l'eau, de l'acide sulfurique à 1mol/L , de l'hexacyanoferrate (III) et de la phénophtaléine.
- Coloration bleue apparaît : Fe<sup>2+</sup> + hexacyanoferrate (III) → bleu de Prusse → zone anodique
- Coloration rose apparaît : HO<sup>-</sup> + phénophtaléine → rose → zone anodique (ph basique)

**Slide :** introduction + slide image pour montrer ce qu'on observe.

On voit qu'il y a une réaction d'oxydoréduction sur le clou :

→ **Oxydation du fer :**  $\text{Fe(s)} = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

→ **Réduction de l'eau :**  $2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$

Diagramme potentiel-pH → réaction Fe(s)/O<sub>2</sub>(g) thermodynamiquement possible mais la réaction qui se produit est H<sub>2</sub>O/ Fe et non Fe(s)/O<sub>2</sub>(g).

Rq : les ions hexacyanoferrate III se complexent avec le fer 2 ce qui donne une coloration bleue (apparition de Fer III dans la solution).

Pourquoi ? cette réaction est thermodynamiquement possible (domaines disjoints). Si ce n'est pas la thermo qui l'explique c'est alors la cinétique.

La compréhension de la cinétique des réactions d'oxydo réduction pass par l'étude des courbes intensité-potentiel.

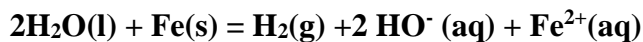
## I- Vitesse de réaction électrochimique

### 1) Définition

**Réaction électrochimique :** réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique et où les électrons formés appartiennent à cette dernière. [5]p304

Intuitivement on comprend que plus la surface de contact entre le fer et le clou est importante, plus de réactions d'oxydation et réduction seront possibles simultanément. Or ceci n'est pas pratique pour comparer les vitesses de différents systèmes. Nous définissons alors : vitesse surfacique  $v_s = \frac{v}{S}$  de réaction.

Toujours dans notre exemple du clou, la réaction globale d'oxydoréduction est :



Par analogie avec la cinétique chimique, on définit la vitesse anodique surfacique comme étant la vitesse surfacique d'oxydation du clou de fer, et la vitesse cathodique surfacique comme étant la vitesse surfacique de réduction de l'eau.

À noter que les surfaces S1 et S2 sont différentes !

On définit alors :

Diapo : cinétique du fer dans l'eau

- e- chargés, variation de courant = variation de charge :  $dq_a = |qe|N_A dn(e^-) = Fdn(e^-)$
- $i_{a/c}$  intensité anodique / cathodique
- $j_{a/c}$  = courant surfacique anodique / cathodique

la vitesse de réaction surfacique totale est alors :

$$v_s = v_a - v_c = \frac{1}{2SF}(i_a + i_c) = \frac{1}{2SF} i$$

où i reflète la vitesse de réaction électrochimique.

Par convention :

- $i_a$  est positive
  - $i_c$  est négative
- }  $i = 0 \rightarrow$  oxydation et réduction vont à la même vitesse  $\rightarrow$  équilibre chimique

Dans ce cas, le clou n'accumule pas des charges. Nous sommes forcement à l'équilibre chimique. Donc équilibre des vitesses et courant surfacique total nul. Attention, ceci ne veut pas dire que la réaction d'oxydoréduction c'est arrêté, mais que l'oxydation se fait à la même vitesse que la réduction.

Transition : Les électrons étant donnés au métal, ce transfert de charge va limiter la vitesse de réaction. Or la vitesse de transfert de charge dépend du potentiel du métal. On va donc tracer le lien entre le potentiel du métal et la vitesse de réaction, c'est-à-dire l'intensité électrique.

## 2) Tracé des courbes intensité-potentiel

Un système que nous connaissons où des réactions d'oxydoréduction se font sont les piles et l'électrolyse. Dans ces systèmes nous avons réduction à une cathode et oxydation à une anode.

Nous allons utiliser un montage avec 3 électrodes pour faire le tracé des courbes intensité-potentiel.

### Diapo : Montage 3 électrodes

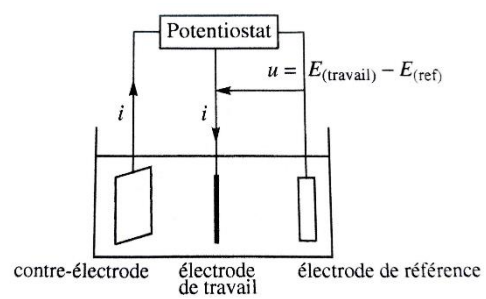
Nécessité d'un montage à 3 électrodes :

- Nous allons nous intéresser à ce qui se passe sur une seule électrode, l'électrode de travail.
- nous voulons avoir accès au potentiel de cette électrode, or on ne sait pas mesurer la valeur absolue d'un potentiel, seulement une différence de potentiel. Nous allons donc utiliser une électrode de référence pour accéder au potentiel de l'électrode de travail. (on utilise un voltmètre pour ne pas laisser passer le courant qui nous intéresse aussi).
- Si nous faisons l'oxydation à l'anode, il nous faut une cathode quelquepart dans notre système. Nous allons introduire une contre électrode que nous allons relier à l'électrode de travail pour que la réaction puisse se faire. Le courant qui nous intéresse est le courant qui résulte de l'échange d'électrons au niveau de l'électrode de travail. On peut le mesurer avec un ampèremètre branché en série.
- Finalement nous ajoutons un générateur pour modifier la différence de potentiel entre l'électrode et la contre-électrode. Ainsi, nous pouvons fixer le potentiel de l'électrode de travail et mesurer le courant correspondant.
- À noter les électrons échangés au niveau de l'électrode de travail on les retrouve au niveau de la contre-électrode (circuit fermé). Si l'électrode de travail est l'anode la contre-électrode est une cathode et vice-versa.

Outre le fait que nous avons une électrode de référence, ce montage ressemble beaucoup à l'électrolyse.

Rq : il existe une variante avec un potentiostat, qui ajuste automatiquement la ddp pr que la valeur du potentiel de travail mesuré soit égale à une valeur prédéfinie. Il ajuste en permanence la ddp à appliquer (tps de réponse de la boucle de rétroaction ~microseconde). Le potentiostat joue à la fois le rôle de générateur et d'opérateur qui ajuste la ddp appliquée par le générateur en fonction de l'indication lue sur le millivoltmètre.

[5]p310



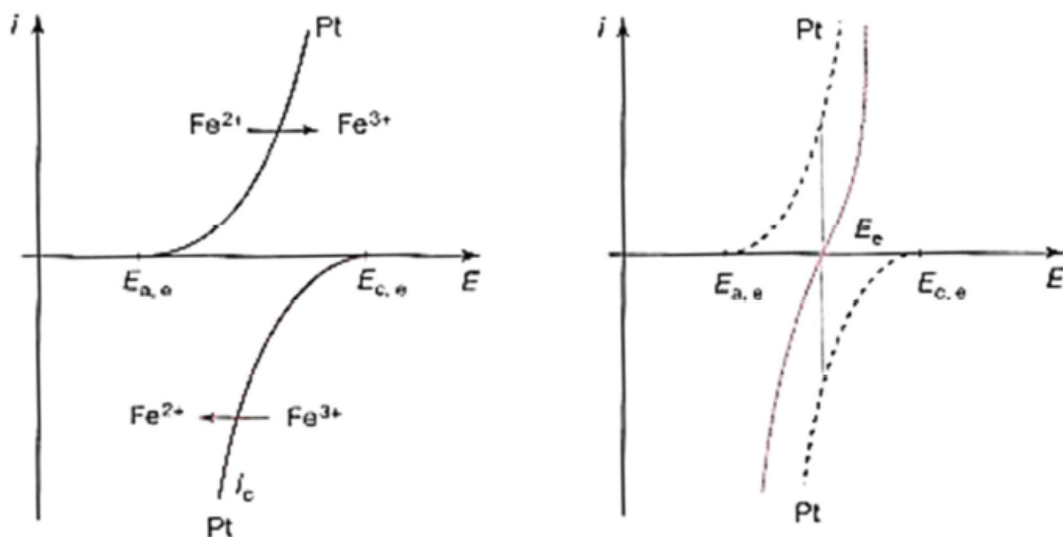
On va tracer la courbe intensité potentiel pour le couple redox ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) :

Expérience 1 : Obtention de la courbe  $i$ - $E$  pour le couple ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) (électrode de platine) [2]

- On utilise un potentiostat pour faire l'acquisition automatique, dire quelque mots sur le potentiostat (permet d'imposer la ddp sans faire varier le potentiel à l'électrode de ref, qui est ici l'ECS )
- Devant le jury : Faire la courbe par acquisition automatique avec Synchronie. Si ça ne fonctionne pas, prendre une dizaine de points

<https://www.youtube.com/watch?v=Ci1tN0-hqhY> (20 sec) pour voir la machine. NE PAS OUBLIER DE DIRE QU'IL FAUT ÊTRE SOUS AGITATION !

Tracer l'allure de la courbe  $i$ - $E$  au tableau



Courbe au-dessus : Solution initiale contenant uniquement des ions  $\text{Fe}^{2+}$

Courbe au-dessous : Solution initiale contenant uniquement des ions  $\text{Fe}^{3+}$

La courbe de polarisation pour une solution contenant initialement les 2 : somme des 2 courbes précédentes.

Dans le cas d'un mélange d'oxydant et de réducteur du même couple, quand le courant qui circule dans le circuit est nul, la ddp mesurée est  $E(0) = E_{eq} - E_{ref}$  où  $E_{eq}$  est le potentiel de Nernst.

En effet, l'équilibre est caractérisé par une intensité nulle ( $i = 0$ , soit  $i_a = -i_c$ ), le potentiel à courant nul est obtenu à l'aide de la relation de Nernst.

Écrire la courbe de droite et expliquer comment elle est formé avec les 2 courbes de gauche.

- Devant le jury : déterminer  $E(i=0)$ ,  $E_{eq}^{exp} = 0,437 \pm 0,005$  mV, à comparer à  $E_0^{th} = 0,68 - 0,244 = 0,436$  mV

Écrire les couples correspondants sur la courbe tracée.

Transition : Connaître les courbes intensité potentiel nous permet de prédire l'avancement de la réaction au bout d'un certain temps. Ceci peut être utile dans des dispositifs qui seront utilisées par des tiers, par exemple un électrolyseur qui permet de synthétiser l'eau de javel.

### 3) Application, production de l'eau de javel

L'eau de javel a parmi ces utilisations de purifier l'eau pour la rendre potable. Ce procédé est souvent utilisé dans des foyers qui ont accès à l'eau mais qui n'est pas forcément propre à la consommation (un puit par exemple). Mais s'approvisionner en eau de javel peut ne pas être simple.

Une solution est d'utiliser un outil qui permette de synthétiser l'eau de javel sur place. Ceci peut être fait par électrolyse d'une solution d'eau salée. Or faire une électrolyse et surtout, savoir combien d'eau de javal est produite par celle-ci n'est pas simple.

D'où :

<https://watatechnology.com/fr/technologie/>

Eau salée et électrodes (graphite ?) Montrer dégagement des bulles, Dire que NON, sentir le chlore à notre niveau n'est pas trop dangereux mais c'est une mauvaise habitude (acides). On produit des ions hypochlorite (chlore actif) à 6g/L. (on ne sait pas si les électrodes sont en graphite).

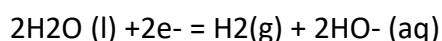
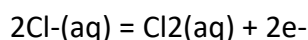
Le système présenté dans la vidéo est un électrolyseur destiné à des personnes qui n'ont pas forcément une formation de chimiste. Il faut alors donner des instructions simples pour l'utilisation :

- le brancher
- attendre 1 heure par litre d'eau ce qui donne 6g/L (pour 2L on potabilise 8000 L d'eau)

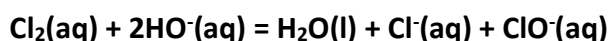
Or pour donner ces instructions il faut connaître la cinétique de la réaction d'électrolyse.

#### Diapo : synthèse de l'eau de javel

Lors de l'électrolyse, le passage d'un courant, par exemple 0,5A, permet de synthétiser du dichlore  $\text{Cl}_2$ . Les couples engagés sont :



Le dichlore se dismute par la suite suivant la réaction (l'électrolyse rend le milieu basique):



Formant ainsi une solution d'ions hypochloreux qu'on appelle l'eau de Javel  $\text{ClO}^-(\text{aq})$ .

Il est clair que le courant qui traverse le circuit est relié à l'avancement de la réaction. Deux mol de ions chlorure donnent une mole de dichlore qui à son tour donne une mole d'ions hypochloreux. La quantité d'électrons échangées lors de l'électrolyse est égal à la quantité d'ions chlorure consommées.

Nous pouvons alors écrire:  $(1/2)F \cdot dn/dt = F \cdot dn(\text{ClO}^-)/dt$ ,

**Donc :**

$\frac{1}{2} i = F \frac{dn(\text{ClO}^-)}{dt}$  d'où après intégration :

$$i_{eff} \Delta t = 2Fn(\text{ClO}^-)$$

En connaissant le courant qui traverse le circuit on peut remonter à la quantité d'ions hypochloreux formés.

Cependant, lors de l'électrosynthèse, tous les électrons n'ont pas contribué à la réaction (échauffement des circuits, électrodes etc.). Pour connaître le taux d'électrons qui ont effectivement servi à la synthèse, on définit :

**Rendement faradique :  $Rq$**  =  $\frac{\text{nombre d'e}^- \text{ ayant servi à la synthèse}}{\text{nombre d'e}^- \text{ ayant circulé}} = \frac{n_{e^-}^{\text{utiles}}}{n_{e^-}^{\text{circ}}}$

**Alors :**

$$i \Delta t * Rq = 2Fn(\text{ClO}^-)$$

$$(Rq \cdot n_{e^-}^{\text{circ}} = \frac{i \Delta t}{F})$$

Dans l'électrolyseur commercial, la tension est fixé par le circuit (transformateurs + tension du secteur) comme c'est fait pour la plus part des chargeurs d'ordinateur/téléphone. Si on trace les courbes intensité potentiel pour les électrodes de l'électrolyseur il est possible de fabriquer un circuit qui, en une heure produit, produit 6g d'ion hypochloreux.

À noter qu'il faut aussi prendre en compte le rendement faradique qui est constant pour le système. Il suffit alors de faire un dosage des ions hypochloreux une fois pour connaître le rendement faradique.

**Expérience 2 : Lancer la synthèse de l'eau de javel sous hotte (démarrer le chronomètre ~10 min de réaction)**

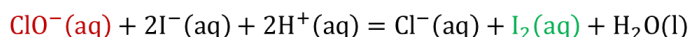
- Mettre dans un bécher  $V_0 = 100\text{mL}$  de NaCl à  $[\text{Cl}^-] = 5\text{mol/L}$  et une électrode de graphite(anode) et une de fer (cathode). Le tout placé sous agitation magnétique
- Appliquer une tension de 5 à 6 V (0,5 A)

Electrolyse et dosage de l'eau de javel peut être fait en TP.

Diapo : dosage de l'eau de javel

Expérience 3 : dosage de l'eau de javel

- Mettre  $V_1 = 5\text{ mL}$  de la javel synthétisée, 10 mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5mL d'acide éthanoïque à 3mol/L



$$n(\text{I}_2) = n(\text{ClO}^-)$$

- Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L ( Faire en préparation et ajuster la concentration pour avoir une équivalence vers 10mL) puis faire devant le jury  $V_{\text{eq}} = ?$

Donc  $[\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V_1} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}}}{2V_1}$  et au finale la quantité de matière de Javel formée est :

$$n^{\text{exp}}(\text{ClO}^-) = [\text{ClO}^-] * V_0$$

$$Rq = \frac{F.[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}].V_0.V_{\text{eq}}}{i\Delta t V_1}$$

Au vue de nos résultats on pourrait penser que en imposant une petite différence de potentielle nous devrions voir un courant, et plus on impose une différence de potentiel importante, plus le courant est important et alors plus la cinétique sera rapide. Cependant ceci n'est pas le cas en pratique.

## II- Formes des courbes intensité potentiel

### 1) Limitation par transfert de charge

Comme nous l'avons dit plus tôt, la réaction électrochimique impliquant un transfert d'électron avec un métal, la cinétique de ce transfert va influencer la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction.

Diapo Transfert de charge (courbe : PDF annexe)

Nous avons vu dans le cas du couple du fer avec une électrode de platine **platiné** que la forme de la courbe intensité potentiel est celle de gauche.

On constat qu'il existe une seule valeur de E pour laquelle  $i=0$ . On dit que c'est un **système rapide**.

Il existe aussi des systèmes dont les courbes intensité potentiel ont la forme de gauche. On constate que il y a une plage de valeurs où l'intensité est  $\sim 0$ . C'est notamment le cas pour les couples de l'eau avec des électrodes de platine/fer/graphite.

On défini :

**Surtension à intensité décelable anodique / cathodique : tension  $\eta_{a/c} = E_{a/c} - E(i=0)$  à appliquer pour avoir un courant détectable.**

Ce seuil de détection n'est généralement pas donné.

Lorsqu'il existe une **surtension** (appelée **seuil**), le système {couple redox ; électrode} est lent. C'est généralement lié à un grand changement de structure, lorsque le transfert d' $e^-$  est compliqué. Il faut forcer la réaction en imposant une grande ddp.

Le caractère lent ou rapide d'un système, la valeur des surtensions, dépend de l'électrode utilisé !

Selon si le couple est lent ou rapide pour le couple considéré, imposer une faible tension ne sera pas suffisant pour réaliser la réaction électrochimique.

Transition : Que ce passe t'il si on impose une très tension très importante avec un générateur ?

## 2) Limitation par transport de matière

La réaction électrochimique se passant à la surface de l'électrode, un des phénomène limitant la vitesse de réaction est le transport des réactifs à l'électrodes.

Plusieurs phénomènes peuvent alors jouer :

Diapo : Transport de matière

- **Diffusion** (effet de l'hétérogénéité du potentiel chimique)
- **Migration** (effet du champ EM sur les particules chargées)
- **Convection** (effet d'un mouvement d'ensemble du fluide)

[5]p308

Cependant :

- Sous agitation on voit apparaître une couche immobile de solution près de l'électrode, appelée couche de Nernst, à cause de la viscosité de l'eau
- On ajoute des espèces conductrices inertes (qui ne réagissent pas comme KCl,  $\text{KNO}_3$ ) qui vont bouger sous l'action du champ  $\rightarrow$  électrolyte support. Le champ alors ressenti par les réactifs est trop faible pour expliquer l'apport de ces derniers à l'électrode.

**DONC : Dans la couche de Nernst, seulement de la diffusion régit par la loi de Fick :**

$$\vec{j}_m = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$$

où  $\vec{j}_m$  : vecteur densité volumique molaire de courant de matière

D : coefficient de diffusion de l'espèce (dépend de sa taille)

[4]p317



C : Concentration volumique molaire de l'espèce

Cette démonstration est longue à cause des expressions mises en jeu. On intègre  $J_m$  par la surface de l'électrode pour connaître la quantité de matière qui arrive dans le temps d'oxydant/réducteur. De plus on assume que on a un profil linéaire dans la direction radiale à l'électrode dans la couche de Nernst (c.f. cours électrochimie p. 24 pour les expressions). Finalement on multiplie par le nombre d'électrons échangé dans la réaction redox et par le Faraday pour avoir accès au courant  $i$ . La convention de courant anodique cathodique donne le signe. Le delta est la longueur radiale caractéristique de la couche de Nernst.

Se limiter à dire que le courant existe et à la limite donner son expression. Ce qui est important c'est **qu'il est constant quand la réaction à l'électrode est très rapide** et les hypothèses mises en jeu. Ne pas perdre du temps là-dessus mais bien comprendre pour les questions.

Diapo : diffusion

- Or  $i = \frac{j_m S}{n_e F}$  et si le profil de concentration est linéaire dans la couche de Nernst  $\delta$  :

$$i = \frac{n_e F S D (C_{ox}^{elect} - C_{ox}^{sol})}{\delta} = - \frac{n_e F S D (C_{red}^{elect} - C_{red}^{sol})}{\delta}$$

Pour l'oxydation,  $i$  doit être  $> 0$ , or oxydation :

$$\left. \begin{array}{l} \rightarrow \text{Formation de l'oxydant à l'électrode : } C_{ox}^{elect} > C_{ox}^{sol} \\ \rightarrow \text{Consommation du réducteur à l'électrode : } C_{red}^{elect} < C_{red}^{sol} \end{array} \right\} i > 0$$

Lorsque la concentration de l'espèce est nulle à l'électrode, on voit l'apparition d'un courant limite anodique ou cathodique constant  $\rightarrow$  **palier de diffusion**

Diapo : diffusion

Il existe deux cas particuliers où on n'observe pas de palier de diffusion :

- Électrode métallique participant au couple
- Solvant participant au couple

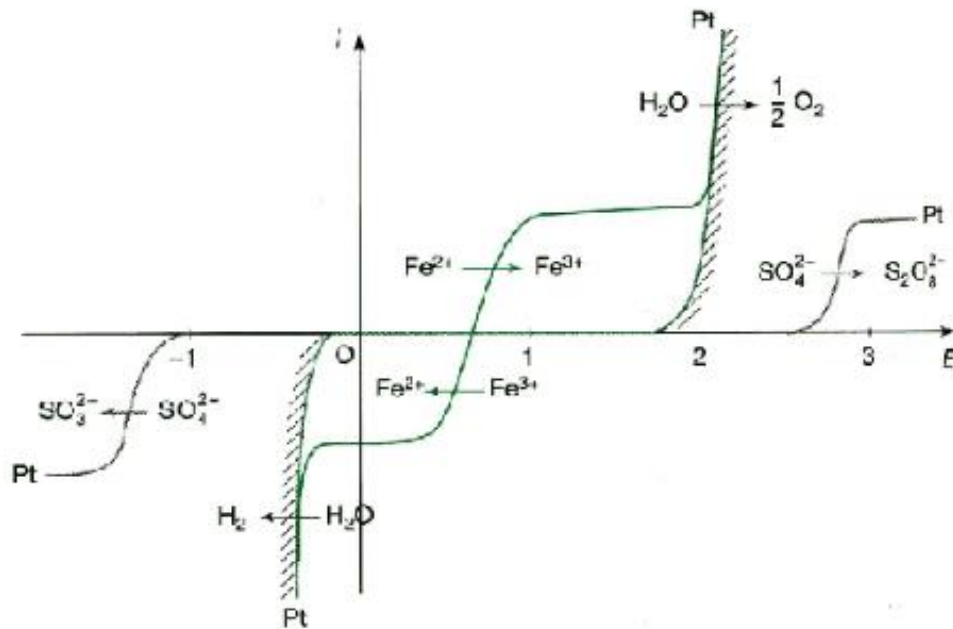
Transition : On continue à augmenter la tension du générateur même après l'apparition du courant de diffusion et on constate que le courant augmente au nouveau, pourquoi ?

### 3) Cas de plusieurs espèces électroactives

[5]p319 -321

Expérimentalement le courant mesuré est la somme des contributions dues à chacune des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler.

Dessiner que la partie où le courant est positif pour le fer dans le schéma :



Fe aussi sur électrode de platine probablement. Dessiner la courbe somme des contributions après avoir défini la courbe du solvant !

E standard  $\text{H}_2/\text{H}^+ = 0$

E standard  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.27 \text{ V}$

Solvant donc on augmente indéfiniment le courant ! Expliquer aussi ce qui se passerait avec une autre espèce qui ne serait pas le solvant (addition des courants).

Finalement expliquer alors la notion de mur du solvant. On ne peut pas observer la réaction d'oxydation des ions sulfate en peroxydisulfate car on a un blocage cinétique du au mur du solvant.

### Conclusion.

Ouverture : Revenir sur l'expérience du début pour introduire le potentiel mixte et la notion de corrosion. (voir leçon corrosion 26).

### Pourquoi le potentiel de l'ECS est fixé ?

[https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode\\_au\\_calomel\\_satur%C3%A9](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_au_calomel_satur%C3%A9)

**Que dois tu vérifier avant d'utiliser une ECS ?**

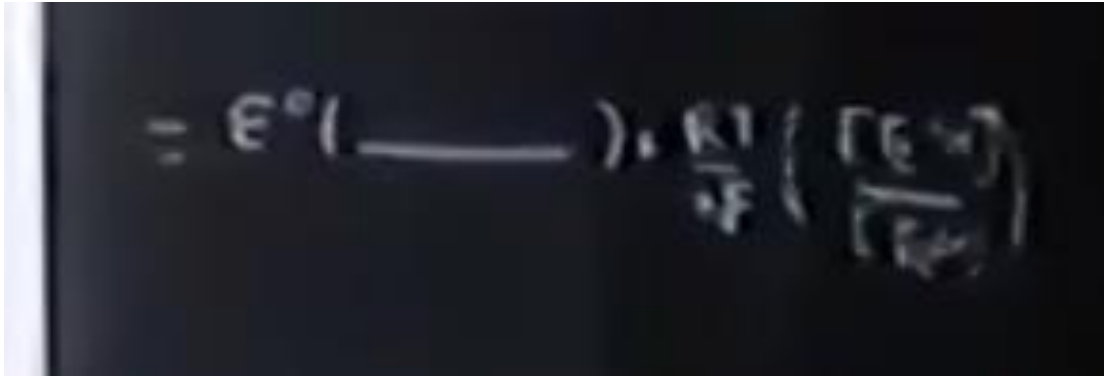
Vérifier que l'ECS est bien saturée, Le solide (KCl) est présent.

**Sur chimie quels sont tes conditions ?**

Sulfate de fer III et sulfate de fer II, à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour les deux.

**Le potentiel à  $I = 0$  c'est quoi ?**

Le potentiel d'équilibre définit par l'équation de Nernst



The image shows a handwritten equation on a blackboard, which is the Nernst equation. It is written as: 
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \right)$$

Sauf que les 2 concentrations sont égales, donc ça ne laisse que le potentiel standard.

**Comment se déplace la matière ?**

Diffusion des espèces électroactives décrite par la loi de Fick.

Parler de surtension à intensité décelable.

**Rq. Surtension c'est en général la différence du potentiel qu'on applique par rapport au potentiel standard du couple considérée dans une électrode donnée)**