

LC 28 : Cinétique Electrochimique

Thomas WOJTKOWSKI - Géraud DUPUY

15 Janvier 2021

Niveau : CPGE

Pré-requis :

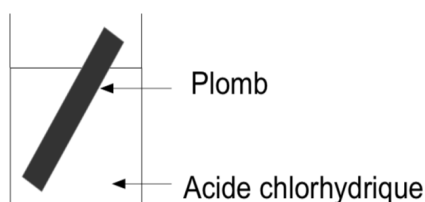
- Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (principe d'une électrolyse)
- Diagramme potentiel-pH
- Cinétique chimique (vitesse de réaction)

Table des matières

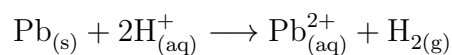
1	Introduction	2
2	Cinétique des réactions électrochimiques	3
2.1	Réaction électrochimique	3
2.2	Vitesse d'une réaction électrochimique	3
3	Courbes courant-potentiel	5
3.1	Relevé des courbes courant-potentiel	5
3.2	Systèmes rapides et systèmes lents	7
3.3	Palier de diffusion	9
4	Utilisation des courbes courant-potentiel	11
4.1	Réaction spontanée : retour sur l'expérience introductive . . .	11
4.2	Réaction non spontanée : application à l'électrolyse	14
5	Conclusion	17
6	Questions - Remarques	17

1 Introduction

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



D'après la thermodynamique, il devrait se passer la réaction suivante :



En effet, il s'agit d'une réaction thermodynamiquement favorisée puisque $E^0(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ et $E^0(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0 \text{ V}$, ce qui donne une constante d'équilibre $K \approx 10^4$.

On s'attend donc à un dégagement de dihydrogène au niveau du plomb. Cependant, cela ne se produit pas : la réaction a beau être favorisée, elle est en réalité bloquée cinétiquement.

Maintenant, si on met une électrode de platine en contact avec celle de plomb, on constate alors le dégagement de dihydrogène au niveau de l'électrode de platine : la réaction se débloque.

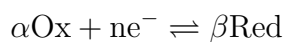
Nous allons donc chercher à travers cette leçon à comprendre la cinétique des réactions électrochimiques, afin de pouvoir expliquer entre autre cette expérience.

2 Cinétique des réactions électrochimiques

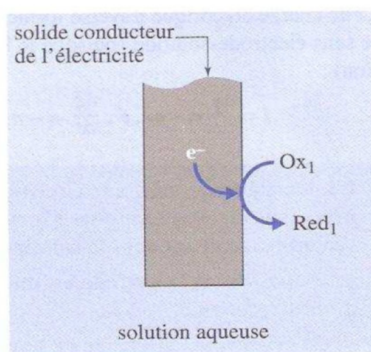
2.1 Réaction électrochimique

Définition : On appelle réaction électrochimique la réaction d'échange d'électrons entre une électrode et une espèce redox d'un électrolyte, à la surface de l'électrode.

L'équation associée est de la forme :



Il s'agit ici d'une véritable réaction, et non d'une demi-équation électronique.



Exemple de réaction électrochimique : la réduction de Ox_1 a lieu sur la surface du conducteur.

Une réaction électrochimique se déroule en 2 étapes :

- 1) L'approche de la matière au voisinage de l'électrode
- 2) L'échange électronique entre l'espèce redox et l'électrode à la surface de celle-ci

2.2 Vitesse d'une réaction électrochimique

Essayons maintenant de relier la vitesse d'une réaction électrochimique à une grandeur physique.

Prenons l'exemple d'une réaction électrochimique d'oxydation : $\beta Red \longrightarrow \alpha Ox + ne^-$. Le réducteur s'approche de l'électrode, cède des électrons à cette dernière avant de donner l'oxydant. Il apparaît donc un courant dans l'électrode, lié à l'échange d'électrons.

Pour définir le sens du courant, la convention que l'on prendra sera le sens "de l'électrode vers la solution" : ainsi, si par exemple le courant circule de la solution vers l'électrode, il sera compté négativement, et inversement.

On peut calculer la vitesse molaire de cette réaction d'oxydation :

$$v_{Ox} = \frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt}$$

avec n_e la quantité de matière d'électrons. On peut relier dn_e à la charge dq échangée pendant dt entre le réducteur et l'électrode :

$$dq = e.dN_e = e.N_A.dn_e = F.dn_e$$

dN_e étant le nombre d'électrons contenus dans dn_e , et $F = e.N_A$ est la constante de Faraday, et vaut 96 500 C/mol.

En introduisant le courant dans l'électrode $i = \frac{dq}{dt}$, on aboutit à :

$$\boxed{v_{Ox} = \frac{i}{nF}} \quad (1)$$

Pour une réduction, seul change le coefficient stoechiométrique algébrique des électrons, donc :

$$\boxed{v_{Red} = \frac{-i}{nF}} \quad (2)$$

Compte tenu de la convention adoptée sur le sens du courant, le signe de celui-ci sera différent s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction (puisque le sens de déplacement des électrons ne sera pas le même) :

- Pour une oxydation, on aura $i > 0$.
- Tandis que pour une réduction, on aura $i < 0$.

Le résultat précédent montre que la vitesse d'une réaction électrochimique est directement lié au courant parcourant l'électrode.

Transition : Ce courant dépend de la surface S de l'interface électrode-solution, de la concentration des espèces et aussi de la température, car ces grandeurs sont les facteurs cinétiques d'une réaction chimique quelle qu'elle soit.

La particularité des réactions électrochimiques est que la vitesse de la réaction dépend du potentiel électrique de l'électrode. En modifiant ce potentiel, on peut agir sur la vitesse et sur le sens du transfert des électrons.

Nous allons donc maintenant introduire les courbes courant-potentiel, reliant le courant à l'électrode au potentiel de celle-ci.

3 Courbes courant-potentiel

3.1 Relevé des courbes courant-potentiel

Pour relever une courbe courant-potentiel d'un système électrochimique, c'est-à-dire de l'ensemble constitué de l'électrode et du couple rédox, le montage utilisé est appelé "montage à 3 électrodes", ces dernières baignant dans l'électrolyte contenant le couple rédox.

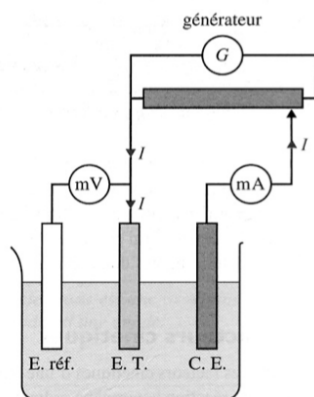


FIGURE 1 – Montage à 3 électrodes

Il comprend :

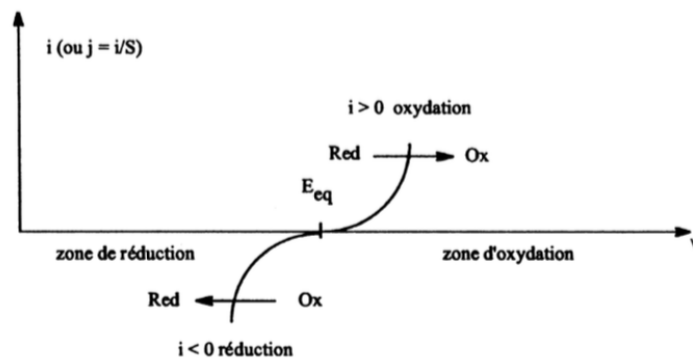
- Une électrode de travail (E.T.) qui est l'électrode étudiée et qui pourra jouer le rôle de cathode ou d'anode en fonction de la tension appliquée.
- Une contre électrode (C.E.) en métal inerte, dont le rôle est de permettre la circulation du courant électrique.
- Une électrode de référence (E. réf), qui doit être traversée par un courant d'intensité négligeable afin de fournir une référence des potentiels.

L'électrode de travail et la contre-électrode sont reliées via un générateur de tension réglable. Un ampèremètre est placé en série afin de déterminer l'intensité qui traverse l'électrode de travail.

L'électrode de travail est reliée à l'électrode de référence via un voltmètre de grande impédance afin que le courant entrant dans l'électrode de référence soit négligeable. On mesure ainsi le potentiel de l'électrode de travail.

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 (V , I), où V est le potentiel de l'électrode de travail.

On obtient une courbe ayant cette allure générale :



On constate que lorsque $V = E_{eq}$, avec E_{eq} le potentiel d'équilibre du couple donné par la relation de Nernst, le système est à l'équilibre et on a $i(E_{eq}) = 0$, puisqu'il n'y a aucune réaction.

Si $V > E_{eq}$, on a $i > 0$, c'est à dire que l'on a un courant positif dans l'électrode selon la convention adoptée, donc on force l'oxydation à

l'électrode, qui joue alors le rôle d'anode.

Si $V < E_{eq}$, on a $i < 0$ et donc cette fois-ci, on force la réduction à l'électrode, qui joue le rôle de cathode.

Transition : Cependant, il s'agit ici d'une allure générale. Nous allons maintenant voir les particularités que vont présenter ces courbes en fonction de la cinétique des réactions électrochimiques.

3.2 Systèmes rapides et systèmes lents

Tout d'abord, définissons le terme *surtension* pour un système électrochimique.

Définition : On définit la surtension d'un système électrochimique par

$$\eta = V - E_{eq}$$

avec V le potentiel de l'électrode et E_{eq} le potentiel de Nernst du couple rédox.

Si $\eta > 0$, on parle de surtension anodique η_a (car l'électrode joue le rôle d'anode), et inversement si $\eta < 0$, on parle de surtension cathodique η_c .

Maintenant, selon l'allure des courbes courant-potentiel, on va distinguer deux types de systèmes : les systèmes rapides, et les systèmes lents.

Pour un système rapide, on a $i = 0$ uniquement pour $V = E_{eq}$; c'est à dire que dès que $V \neq E_{eq}$, l'intensité traversant l'électrode sera non nulle, même si V est proche de E_{eq} : cela traduit la rapidité des échanges d'électrons au niveau de l'électrode.

Pour un système lent, on a $i = 0$ pour une plage de valeurs de V autour de E_{eq} ; cela signifie qu'il faut un potentiel V suffisamment éloigné de E_{eq} pour obtenir une intensité non nulle dans l'électrode : cela traduit la lenteur des échanges d'électrons au niveau de l'électrode.

On peut appeler *surtensions à vide* η_0 , les valeurs de η permettant d'obtenir une intensité non nulle et mesurable. Elles sont donc négligeables pour un système rapide, et ne le sont pas pour un système lent.

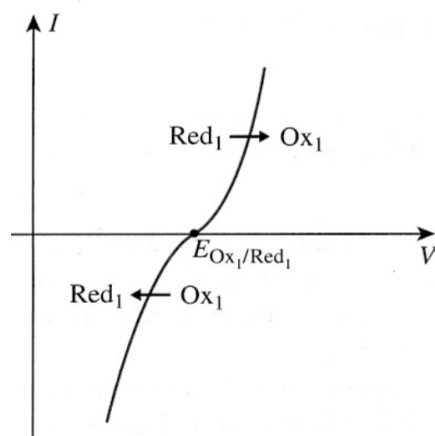


FIGURE 2 – Courbe courant-potentiel pour un système rapide

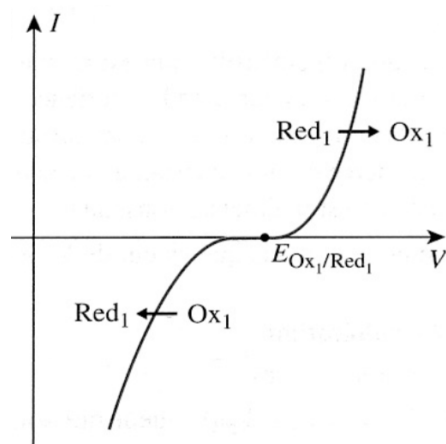


FIGURE 3 – Courbe courant-potentiel pour un système lent

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_3O^+/H_2 , les échanges d'électrons sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

Transition : Nous venons donc de voir l'influence de la cinétique du

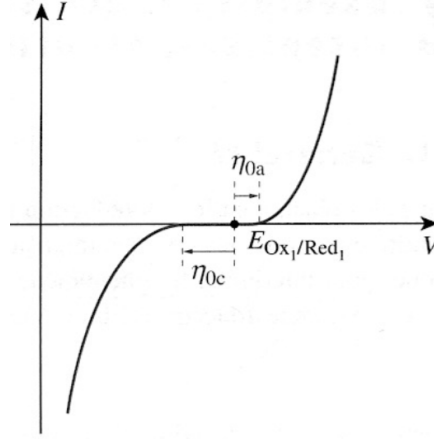


FIGURE 4 – Surtensions à vide anodique η_{0a} et cathodique η_{0c} pour un système lent

transfert d'électrons pendant une réaction électrochimique sur les courbes courant-potentiel, c'est à dire lorsque ce transfert électronique est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Si l'on considère alors que le potentiel V est très éloigné de E_{eq} , 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 courant-potentiel.

3.3 Palier de diffusion

On considère donc que V est suffisamment éloigné de E_{eq} pour que l'approche de l'espèce à l'électrode soit l'étape cinétiquement déterminante de la réaction électrochimique.

La vitesse de la réaction sera donc la vitesse d'arrivée de l'espèce à

l'électrode.

Or, cette arrivée se fait par un phénomène de diffusion, dû à la présence de gradient de concentration en espèces réagissant au voisinage de l'électrode. Cette vitesse d'approche de la matière ne dépend alors pas du potentiel à l'électrode : il en est donc de même pour le courant.

Ainsi, le courant dans l'électrode atteint une valeur limite indépendante du potentiel : la courbe courant-potentiel présente alors un palier de diffusion, et on peut montrer que le courant limite i_{lim} vérifie :

$$i_{lim} \propto n.S.[réactif] \quad (3)$$

où n est le nombre d'électrons échangés pendant la réaction, S est la surface de l'électrode et $[réactif]$ est la concentration du réactif dans la solution, c'est à dire du réducteur dans le cas d'une oxydation, ou de l'oxydant dans le cas d'une réduction.

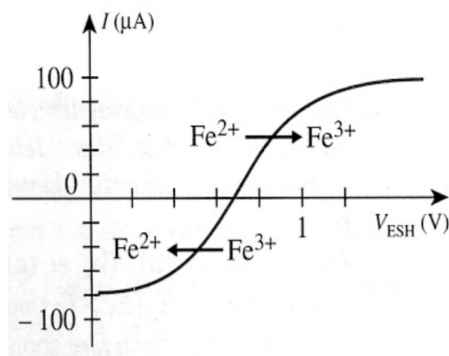


FIGURE 5 – Palier de diffusion pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} sur une électrode de platine

Il existe des cas où l'on n'observe pas de palier de diffusion, si l'espèce qui réagit est :

- L'électrode elle même.
- Ou le solvant.

En effet, dans ces 2 cas, l'approche de la matière ne peut pas être un processus limitant la vitesse de la réaction.

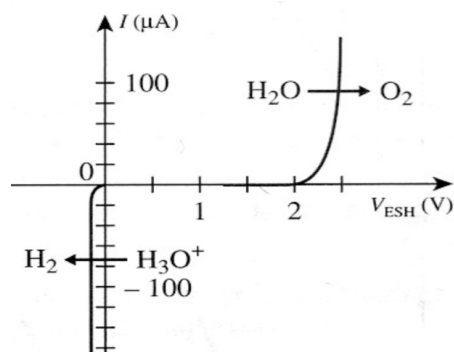


FIGURE 6 – Courbes courant-potentiel de l'oxydation de H_2O en O_2 , et de la réduction de H_3O^+ en H_2 : on n'observe pas de palier de diffusion

Transition : Nous venons donc de voir les courbes courant-potentiel et leurs particularités. Nous allons maintenant voir comment on les utilise pour comprendre la cinétique des réactions électrochimiques.

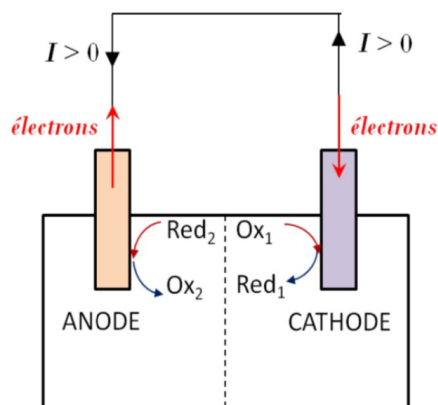
4 Utilisation des courbes courant-potentiel

4.1 Réaction spontanée : retour sur l'expérience introductive

Tout d'abors, voyons comment on utilise les courbes courant-potentiel pour comprendre la cinétique d'une réaction électrochimique spontanée quelconque.

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, comme montré ci-dessous.

Avec les courbes courant-potentiel, 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 (Figure 7).



Etant 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 :

$$I_{a2} = -I_{c1} \quad (4)$$

Il doit ainsi exister un potentiel, appelé *potentiel mixte*, assurant cette relation. Ainsi, on peut repérer sur le graphique où se trouve ce potentiel mixte, et ainsi visualiser les valeurs des courants vérifiant la condition précédente. Cela permet une visualisation de la vitesse de la réaction, celle-ci étant directement lié à l'intensité.

On va pouvoir utiliser cela pour comprendre l'expérience introductive.

On superpose sur un même graphique la courbes d'oxydation du plomb et celle de la réduction des ions H_3O^+ (Figure 8).

Pour expliquer le déblocage de la réaction, il faut considérer le couple H_3O^+/H_2 .

En effet, dans le cas où la réaction est bloquée, les ions H_3O^+ se réduisent sur le plomb.

Lorsque l'on met l'électrode de platine en contact avec le plomb, la réduction des ions H_3O^+ se fait alors sur le platine : le couple H_3O^+/H_2 est beaucoup plus rapide sur le platine que sur le plomb, ce qui se remarque en regardant les surtensions à vide sur les courbes de la figure 8 a).

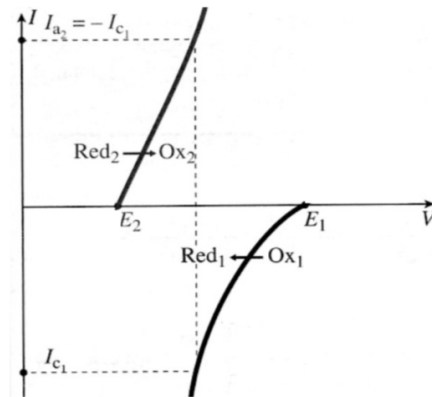
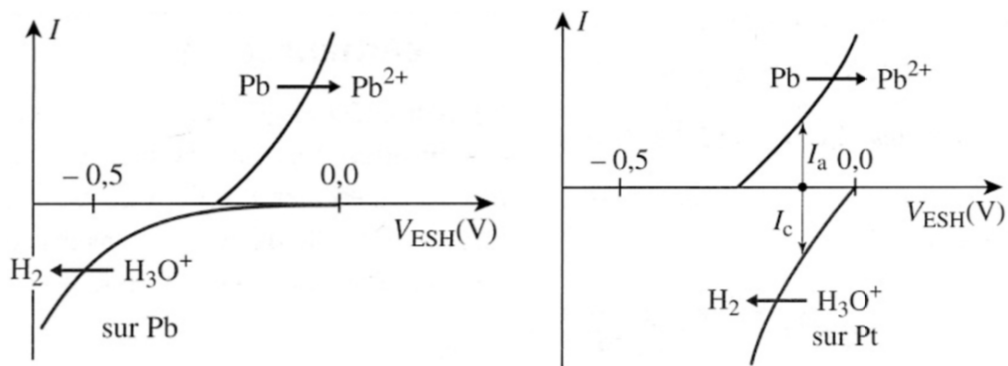


FIGURE 7 – Ici, les courants anodiques et cathodiques sont très important : la réaction est très rapide

Ainsi d'après les courbes courant-potentiel, lorsque le platine est mis en contact avec le plomb, 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 plomb dans la solution.



(a) Les ions H_3O^+ se réduisent sur le plomb : on a $I \approx 0$, il y a blocage cinétique
(b) Les ions H_3O^+ se réduisent sur l'électrode de platine : le courant devient non nul et la réaction démarre

FIGURE 8

Les courbes courant-potentiel nous ont donc permis d'expliquer l'observation constatée en introduction, à savoir qu'une réaction électrochimique

favorisée peut être bloquée cinétiquement, puis débloquée ensuite.

4.2 Réaction non spontanée : application à l'électrolyse

Nous allons maintenant utiliser les courbes courant-potentiel afin d'expliquer la cinétique d'une réaction électrochimique non spontanée : l'électrolyse.

L'expérience consiste à mettre dans un bécher une solution de NaCl à une concentration d'environ 5 mol/L, de volume $V = 200 \pm 2$ mL, dans laquelle on plonge 2 électrodes : une en graphite qui servira d'anode, et une 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.

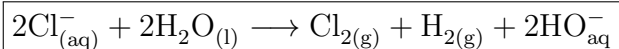
Grâce aux courbes courant-potentiel, nous pouvons connaître quelle réaction aura lieu.

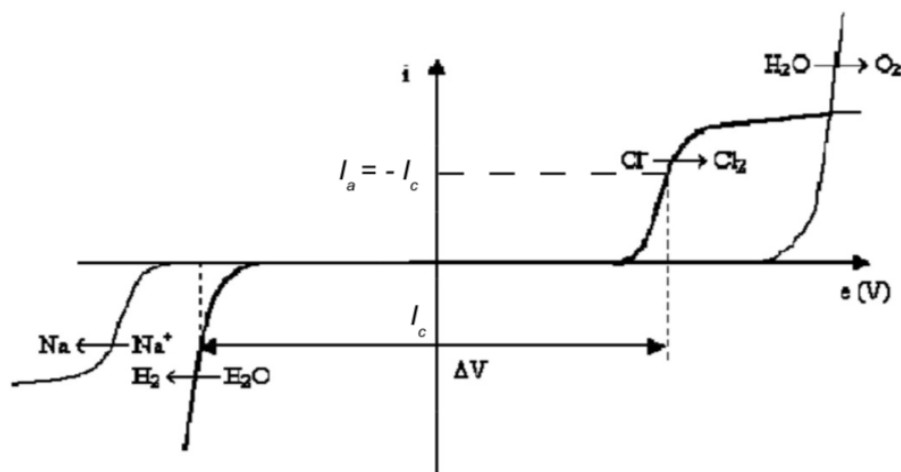
En effet, les espèces présentes dans le bécher sont : Na^+ et H_2O en tant qu'oxydant, et Cl^- et H_2O en tant que réducteur. Aucune réaction spontanée n'est alors possible, et la réaction la moins défavorisée est, d'après la thermodynamique, l'électrolyse de l'eau dont l'équation est : $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$.

Regardons maintenant les courbes courant-potentiel de toutes les réactions électrochimiques possibles :

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 (i.e 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 O_2/H_2O 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.

On définit alors le rendement faradique r ainsi :

$$r = \frac{q_u}{q_f} \quad (5)$$

où q_f correspond à la charge fournie pendant l'électrolyse, et q_u à la charge utilisée pour la réaction d'électrolyse.

On aura donc :

- $q_f = I \cdot \Delta T$, avec I le courant imposée dans les électrodes, et ΔT la durée de l'électrolyse

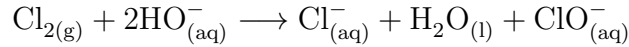
- $q_u = F \cdot n_e$, avec F la constante de Faraday, et n_e le nombre de mole d'électrons ayant réagi pendant l'électrolyse.

Sachant qu'une des 2 réactions électrochimiques est : $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$, alors $n_e = 2 \cdot n_{Cl_2}$: il faut donc déterminer la quantité de matière de dichlore Cl_2 produite pendant la réaction.

Pour cela, on va réaliser un titrage colorimétrique.

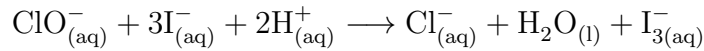
Tout d'abord, Cl_2 étant instable en milieu basique (cf. le diagramme potentiel-pH du chlore), des ions hypochlorites ClO^- sont produits selon la

réaction de dismutation suivante :



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 un volume $V_0 = 10 \pm 0,02$ 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 éthanique à 3 mol/L, on fait réagir, en milieu acide, les ions ClO^- de manière totale pour former des ions I_3^- , selon la réaction :



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 $C_b = 5.10^{-2}$ mol/L.



On repère l'équivalence par le fait que la solution est colorée initialement, puis devient incolore à l'équivalence. On ajoute une pointe de spatule de thiodène juste avant l'équivalence pour la repérer à la goutte près.

On mesure $V_{eq} = 20,4 \pm 0,08$ mL. Or, on a $n_{\text{I}_3^-} = n_{\text{ClO}^-_{\text{titré}}} = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{2}$. De plus, $n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{ClO}^-_{\text{titré}}} \cdot \frac{V}{V_0}$, ce qui nous amène finalement à :

$$r = \frac{C_b \cdot V_{eq} \cdot \frac{V}{V_0} \cdot F}{I \cdot \Delta T} \quad (6)$$

avec :

- $C_b = 5.10^{-2}$ mol/L
- $V_{eq} = 20,4 \pm 0,08$ mL
- $V = 200 \pm 2$ mL
- $V_0 = 10 \pm 0,02$ mL
- $I = 1,5 \pm 0,01$ A
- $\Delta T = 30 \pm 1$ min

Cela donne : $r = 72,9 \pm 2,6\%$

C'est un rendement classique pour ce genre de réaction.

5 Conclusion

On a ainsi vu comment on pouvait décrire la cinétique des réactions électrochimiques à l'aide des courbes courant-potentiel.

Ces courbes sont également utilisées, avec les diagrammes potentiel-pH, pour comprendre le phénomène de corrosion, et pour s'en prémunir.

6 Questions - Remarques

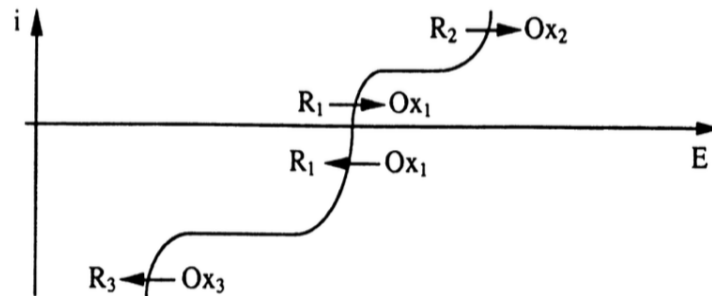
Questions :

- Quels sont les 3 modes de déplacement de la matière ?

Il y a la migration, la convection et la diffusion.

- Quelle est l'allure de la courbe courant-potentiel si il y a plusieurs couples redox en jeu ?

L'intensité est la somme des intensités associées à chacun des couples.



- Pourquoi un montage à 3 électrodes ?

Afin que l'électrode de référence soit parcouru par un courant négligeable

- 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 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 ?

Il y a la protection par passivation (le métal est oxydé en surface, ce qui protège le cœur de celui-ci) ; par anode sacrificielle (avec un métal ayant un potentiel d'oxydation inférieur, qui sera alors oxydé en premier) ou par une couche de peinture (comme la Tour Eiffel) : il en existe beaucoup d'autres

Remarques :

- Il faut détailler les explications, notamment pour le palier de diffusion (il faut en expliquer qualitativement la cause), et surtout il faut détailler le protocole et l'exploitation de l'expérience

- Il faut parler du montage à 3 électrodes dès le début de la seconde partie, et lancer une acquisition d'une courbe courant-potentiel en direct

- Pour le calcul du rendement faradique de l'électrolyse, il faut donner les valeurs des constantes d'équilibre des différentes réactions pour justifier qu'elles sont toutes quantitatives

- Pendant la leçon, il faut utiliser la valeur de V_{eq} mesurée en direct pour calculer le rendement, et non la valeur obtenue en préparation

7 Bibliographie

- *Chimie 2e année PC-PC**, HPrépa
- *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*, F. Lemaître et Y. Verchier
- *Des expériences de la famille redox*, D. Cachau-Herreillat