

LC28 : Cinétique électrochimique

Prérequis :

- Diagramme E-pH
- Cinétique homogène
- Réactions d'oxydoréduction

Niveau : CPGE

Bibliographie :

☞ *Cours de Vincent*

[1]

Rapports de jury :

2017 : *Extrait rapports*

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| 1 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction | 2 |
| 1.1 Réaction électrochimique | 2 |
| 1.2 Vitesse de réaction | 3 |
| 2 Courbes courant-potentiel | 4 |
| 2.1 Tracé des courbes courant-potentiel | 4 |
| 2.2 Limitations par transfert de charges | 5 |
| 2.3 Influence du transfert de matière | 6 |
| 3 Utilisation des courbes courant-potentiel/Application | 8 |
| 3.1 Prévision de la réactivité | 8 |
| 3.2 Les piles électrochimiques | 9 |
| 4 Idées de manipulations : | 11 |
| 4.1 Blocage cinétique | 11 |
| 4.2 Tracé des courbes courant-potentiel | 11 |
| 5 Remarques et questions | 11 |

Introduction

En électrochimie, jusque là on a vu l'aspect thermodynamique des réactions.

Considérons tout de suite une manipulation :

Diapo : Diagramme E-pH zinc et eau

Manip : Zn dans HCl

On voit que la thermodynamique prévoit qu'il y ait un dégagement gazeux, mais il n'y en a pas.

Maintenant si on ajoute un fil de Platine, il y a un dégagement gazeux.

Tout cela ne peut donc pas être expliqué par la thermodynamique, il faut donc faire intervenir la cinétique. Toutefois, contrairement à la cinétique que l'on a déjà étudié cela va être de la cinétique hétérogène.

La cinétique électrochimique va faire intervenir le courant, ainsi en introduisant les courbes courant-potentiel, nous allons pouvoir justifier l'évolution de la vitesse d'une réaction d'oxydoréduction et expliquer certains phénomènes.

Problématique : comment expliquer la manipulation introductive ?

Proposition de plan :

1 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

1.1 Réaction électrochimique

★ **Réaction électrochimique :** Réaction qui consiste en un échange d'électrons à la surface d'une électrode (oxydation ou réduction).

★ On parle alors de cinétique hétérogène.

Lors d'un réaction électrochimique, on peut distinguer plusieurs étapes :

- le réactif (s'il est en solution) doit atteindre la surface de l'électrode
- le transfert d'électrons doit se produire
- le produit(s'il est en solution) doit s'éloigner de la surface de l'électrode

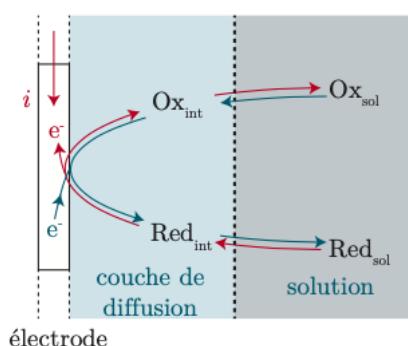


FIGURE 1 – Dessiner cette image au tableau, et dire ce qui précède à l'oral.

La contrainte est donc plus forte qu'en cinétique homogène car la réaction a lieu dans une zone très localisée de l'espace.

Il y a donc deux phénomènes :

- le **transport de matière** : entre la solution et l'électrode
- le **transport de charge** : à l'interface entre l'électrode et la solution

☆ *On ajoute les termes transfert de charge et de matière sur le schéma.*

☆ Pour le transfert de matière : il faut un bien électrolyte et agiter pour faciliter la convection. (cf page 4 [1])

Transition : Maintenant que l'on a identifié le fonctionnement des réactions électrochimiques, que la cinétique qui les concerne est hétérogène, on va devoir définir une vitesse à présent pour travailler sur la cinétique.

1.2 Vitesse de réaction

En cours de cinétique homogène, on a introduit une vitesse volumique, mais ici comme les échanges d'électrons se font à la surface d'une électrode, il est plus pertinent d'introduire une vitesse volumique.

On va donc considérer par la suite la réaction (écrite dans le sens de l'oxydation)

☆ $\alpha Red = \beta Ox + n.e^-$

☆ pour définir une vitesse surfacique :

$$v_{Ox} = \frac{1}{S} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

en notant S la surface immergée de l'électrode et ξ l'avancement de la réaction. Au cours d'une durée dt élémentaire, correspondant à un avancement $d\xi$, une charge élémentaire $\delta q = neN_A d\xi$ est échangée entre l'électrode et le reste du circuit. Ainsi le courant arrivant à l'électrode possède une intensité :

$$i = \frac{\delta q}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt} = nF S v \iff v = \frac{i}{nF S} \quad (6.2)$$

FIGURE 2 – Penser à mettre des indices qui représentent le fait que l'on étudie la réaction d'oxydation.

☆ On va également devoir introduire une convention : on prend $i > 0$ lorsque le courant va de l'électrode vers la solution. Ainsi, $i_A > 0$, et donc dans le cas inverse, pour le courant cathodique, on a $i_C < 0$. Dans ce cas, on va donc devoir définir la vitesse cathodique de la manière suivante (pour avoir une vitesse positive) :

☆

$$v_{Red} = -\frac{i_C}{n.F.S}$$

Ainsi en relevant le courant, on peut remonter à la vitesse.

On peut donc résumer ces informations sur une **courbe intensité potentiel** :

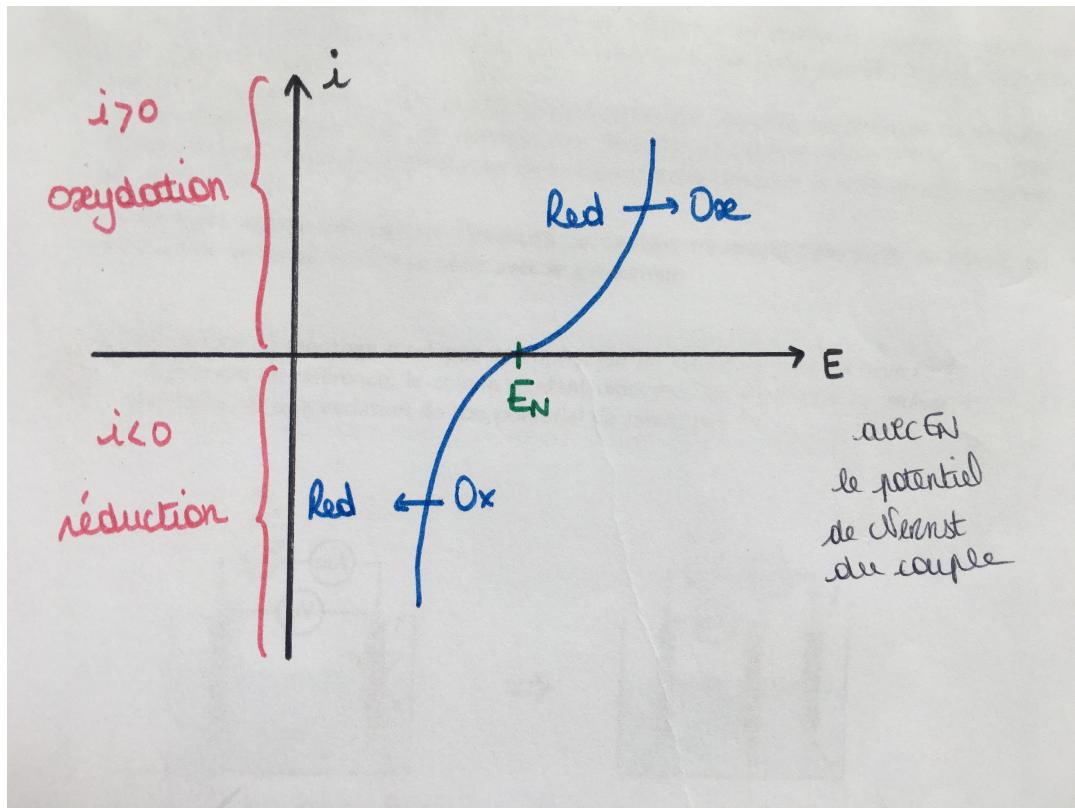


FIGURE 3 – Dessiner cette image au tableau, et dire ce qui précède à l'oral.

Transition : Comment obtenir et étudier les courbes intensité-potentiel ?

2 Courbes courant-potentiel

2.1 Tracé des courbes courant-potentiel

On cherche à tracer la courbe reliant le potentiel de l'électrode au niveau de laquelle on étudie la réaction : \star électrode de travail ; et le courant la traversant.

On va donc avoir besoin de :

- une \star électrode de référence (de potentiel constant E_{ref} car on ne sait que mesurer des différences de potentiel. *Exemple* : Electrode au calomel saturé).
- un ampèremètre pour mesurer le courant qui traverse l'électrode de travail.

On pourrait placer un ampèrmètre directement en série avec le générateur.

Diapo : Montage 2 électrodes

Mais ce montage n'est pas approprié (à mettre sur le diapo) car en faisant circuler du courant dans l'électrode de référence le couple ox-red qui s'y trouve va évoluer et donc son potentiel va évoluer !

On va donc ajouter un troisième électrode :

☆ **contre-électrode** : assure la circulation du courant (sans passer dans l'électrode de référence).

Diapo : Montage 3 électrodes

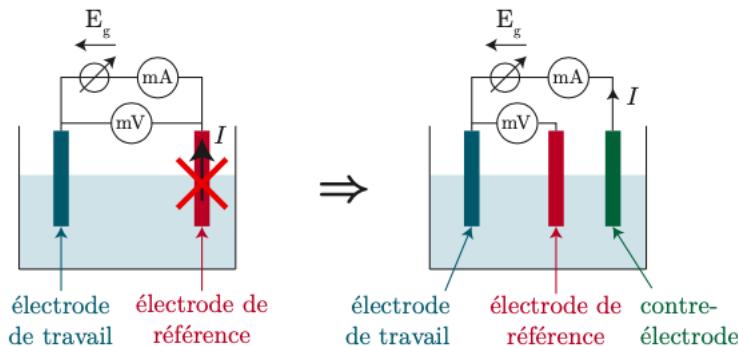


FIGURE 4 – Images à mettre sur le diapo.

Diapo : Principe de la manipulation

Manip : Réalisation d'une courbe i-E du fer

Exploitation de la courbe i-E :

On voit la vague d'oxydation et de réduction mais aussi les courbes i-E du solvant (eau ici).

Transition : Quels types de courbes peut-on rencontrer ? Comment expliquer l'allure des courbes i-E avec les limitations du transfert de charges et de matière qui vont influencer la vitesse ? On va distinguer des systèmes lents et rapides.

2.2 Limitations par transfert de charges

Mais que définit-on comme un système électrochimique ?

☆ **Système électrochimique** : ensemble du couple Red/Ox et électrode sur laquelle a lieu la réaction.

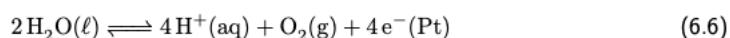
☆ *Exemple* : $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$ sur électrode de Platine.

☆ Lorsque le transfert de charge limite le courant (et pas le transfert de matière, donc pas de problème pour apporter les réactifs au niveau de l'électrode), on parle de **système lent**.

Cela a pour conséquence sur les courbes i-E, qu'on ait $i=0$ pour une plage de potentiels.

☆ *Exemple* :

Prenons l'exemple de la formation de l'oxydant de l'eau sur un électrode de platine, de réaction :



Pour une pression en dioxygène de 1 bar à $\text{pH} = 1,0$, un calcul de potentiel de Nernst conduit à $E_N = 1,17 \text{ V}$.

FIGURE 5 – L'exemple à écrire au tableau.

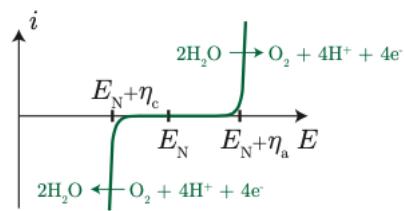


FIGURE 6 – A faire au tableau ?

Pour résumer :



Système lent

Dans le cas d'un couple d'oxydo-réduction qualifié de système lent, le potentiel à appliquer à l'électrode afin de détecter un courant et réaliser une réaction est très différent du potentiel de Nernst E_N :

- * ▪ soit au minimum $E_N + \eta_a$ pour obtenir une oxydation (surtensoñ anodique η_a) ;
- soit au maximum $E_N + \eta_c$ pour obtenir la réduction (surtensoñ cathodique η_c) .

Les surtensions anodiques et cathodiques dépendent évidemment des couples mis en jeu, mais également de l'électrode et de son état de surface. Il s'agit de paramètres cinétiques.

FIGURE 7 – A écrire au tableau. Parler plutôt de surtensions à vide ($i=0$).

(Retour sur les courbes $i-E$, faites en manipulation)

Retour sur les courbes $i-E$:

$$E_N (O_2 | H_2O) = 1,23V$$

On relève : $\mu = 1,5V$ ou $E_{ref} = 0,22V \Rightarrow \mu + E_{ref} = 1,77V$

$$\Rightarrow \eta = |E_N - 1,77V| = \underline{0,54V}$$

$\eta_{\text{eau}}^{\text{th}} = 0,5V$

FIGURE 8 – Extrait de la leçon de Juliette.

Transition : On a vu qu'il y avait aussi du transport de matière qui intervenait dans la vitesse d'une réaction électrochimique.

2.3 Influence du transfert de matière

☆ Un système pour lequel il n'y a qu'une limitation par transport de matière est qualifié de **système rapide**.

Cela a pour conséquence sur les courbes $i-E$:



Système limité par le transport de matière

* La courbe intensité-potentiel d'un système contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple et limité par le transport de matière ne présente pas de plateau à courant nul et coupe l'axe des abscisses à la valeur du potentiel de Nernst du couple. On parle de système rapide.

FIGURE 9 – A écrire au tableau.

☆ Exemple :

Considérons une solution contenant des ions Fe^{2+} . En augmentant progressivement le potentiel de l'électrode plongeant dans la solution, on observe à partir d'une certaine valeur la formation d'ions Fe^{3+} , par la réaction :



FIGURE 10 – Exemple.

(Faire un schéma rapide des courbes $i-E$ dans ce cas.)

☆ Retour sur les courbes $i-E$:

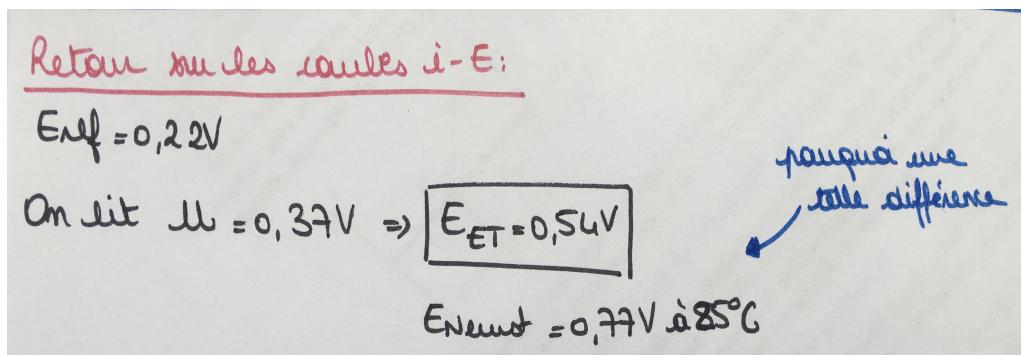


FIGURE 11 – Extrait de la leçon de Juliette.

Mais le transport de matière a d'autres conséquences.

En effet, si on augmente le potentiel, le courant (anodique par exemple) augmente, donc la vitesse augmente, donc le réducteur est de plus en plus consommé, mais au bout d'un moment, proche de l'électrode il y a un manque de réducteur. Il existe donc un courant limite.

☆ On voit l'apparition de **paliers de diffusion** (= la cinétique de diffusion a atteint sa limite).

Mais quelles sont les dépendances en les paramètres du problème du courant limite ?

- La surface immergée
- Le nombre d'électrons échangés
- La concentration en réactif

☆ On a donc : $i_{lim} \propto n.S.C$

Diapo : Présentation de la manipulation

Manip : Mesure de la hauteur du palier de diffusion.

Diapo : Exploitation et tracé d'une droite.



Notons que le transport de matière n'est pas limité dans le cas où le solvant ou l'électrode elle-même constituent le réactif.

FIGURE 12 – A écrire au tableau.

☆ Ainsi dans le cas du solvant, on parle de **mur du solvant**.

(Cas où il n'y a pas d'agitation : chute brutale ?)

Transition : Maintenant que l'on a détaillé des éléments théoriques de cinétique électrochimique, on va pouvoir expliquer l'expérience introductory, et de manière générale les applications possibles de la cinétique électrochimique.

3 Utilisation des courbes courant-potentiel/Application

3.1 Prévision de la réactivité

Considérons le mélange d'un oxydant Ox_1 (potentiel d'équilibre E_1) et d'un réducteur Red_2 (potentiel d'équilibre E_2) dans une même cellule électrolytique. Leur réactivité est basée sur deux faits :

- la quantité d'électrons reçue par l'oxydant est à chaque instant égale à celle fournie par le réducteur. En pratique, cela se traduit par le fait que l'intensité du courant anodique est à chaque instant opposée à l'intensité du courant cathodique :

*

$$i_a = -i_c \quad (6.10)$$

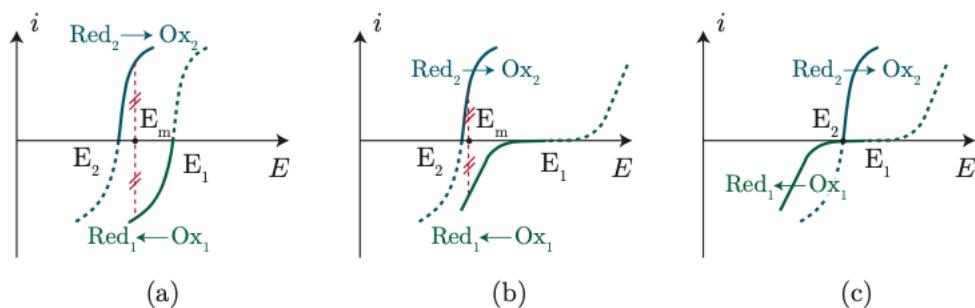
- étant placés au sein d'un même mélange, les différentes espèces sont soumises au même potentiel, appelé **potentiel mixte**, ou **potentiel d'abandon**.

Ainsi, pour le cas thermodynamiquement favorable où $E_1 > E_2$, on cherche à prévoir la cinétique de la réaction



En superposant les deux courbes intensité-potentiel des couples mis en jeu, on recherche donc le potentiel mixte E_m vérifiant $i_a = -i_c$:

FIGURE 13 – Ecrire au tableau ce qui est marqué d'une étoile.



* On observe sur la figure ci-dessus que la réaction peut se produire dans les deux premiers cas de figure (a) et (b), où le courant anodique et cathodiques sont non nuls. On constate également l'apport de l'étude cinétique : on aurait été tenté de dire, d'un point de vue purement thermodynamique avec les valeurs de potentiel E_1 et E_2 que la réaction dans le cas (b) était plus favorable que dans le cas (a) ! Or, ce n'est pas nécessairement le cas, en particulier lorsque des surtensions anodiques ou cathodiques sont présentes.

Enfin, le cas (c) présente un cas de **blocage cinétique** : la réaction est thermodynamiquement favorable, mais est bloquée cinétiquement, le courant est très faible (donc la vitesse de réaction est très petite).

FIGURE 14 – A écrire au tableau.

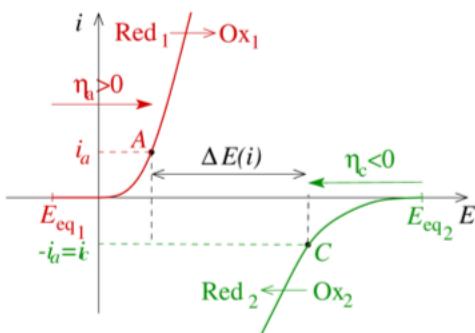
Diapo : courbes i-E précédentes

Diapo : courbes i-E dans le cas de l'expérience introductory

Transition : Etude des transformations spontanées. Une des principales transformations spontanées en électrochimie sont les piles.

3.2 Les piles électrochimiques

(Ceci est une partie tampon, on peut imaginer ne pas la traiter si on n'a pas le temps.)
S'inspirer de la leçon LC26 ?



La tension aux bornes de la pile vaut alors :

$$U = E_1 - E_2 - ri = \underbrace{(E_{\text{eq},1} - E_{\text{eq},2})}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}} \quad (6.15)$$

FIGURE 15 – A mettre sur diapo.

Conclusion :

La cinétique électrochimique est donc une branche de la cinétique chimique particulière car elle est hétérogène et concerne donc des réactions qui se produisent à la surface d'une électrode. Toutes les informations sont résumées sur des courbes courant-potentiel, que l'on peut tracer expérimentalement.

Sur ces courbes, on y voit les manifestations des facteurs d'influence de la vitesse : les transferts de charge et de matière.

Finalement la cinétique électrochimique est essentielle pour traiter de nombreuses applications, que ce soit les réactions spontanées (que l'on a traité ici) ou les réactions forcées (exemple : électrolyse).

4 Idées de manipulations :

4.1 Blocage cinétique

Objectif : Montrer le phénomène de blocage cinétique.

| Produits | Matériel |
|------------------------------|----------------|
| acide chlorhydrique à 1mol/L | lame de Zinc |
| | fil de platine |

En préparation :

- ✓ On prépare de l'acide chlorhydrique à 0,5mol/L ?
- ✓ On teste la manip ?

En direct :

- ✓ On met la lame dans l'acide : pas de dégagement gazeux
- ✓ On ajoute le fil : dégagement gazeux

4.2 Tracé des courbes courant-potentiel

Objectif : Montrer comment on trace une courbe intensité potentiel et montrer le palier de diffusion en fonction de la concentration

| Produits | Matériel |
|------------------------------|--------------------------------|
| Solution de fer II 0,1mol/L | Potentiostat |
| Solution de Fer III 0,1mol/L | carte Latis Pro |
| | électrode Platine x2 |
| | Électrode de référence Ag/AgCl |

En préparation :

- ✓ On prépare des solutions de fer II et fer III de 0,1mol/L à 0,001mol/L.
- ✓ On les mélange (ça change la concentration ? OUI)
- ✓ On trace les courbes i-E et on trace la hauteur du palier de diffusion en fonction de la concentration.

En direct :

- ✓ On fait une courbe et une mesure de hauteur du palier.

5 Remarques et questions

Remarques :

Questions :