

Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE (MP)

Prérequis : thermodynamique de l'oxydoréduction, cinétique chimique

Biblio : compétences prépa PC, tout-en-un MP, Cachau, techniques expérimentales

Expériences : clou en fer dans acide sulfurique 1 mol.L⁻¹ avec plaque/fil Pt, courbe i-E du fer (Cachau), synthèse de l'eau de Javel (Cachau)

Intro : on a déjà décrit la thermo des réactions d'oxydoréduction, on sait prévoir si une réaction est thermodynamiquement favorisée ou non. Manip fer et **slide**. Réaction thermodynamiquement favorable mais n'a pas lieu, blocage cinétique ? Platine qui touche le clou : bulles de H₂. Cinétique de l'oxydoréduction ? Mouvement des électrons... Courant !

I – Vitesse de réaction électrochimique

1) Vitesse et intensité

Réaction électrochimique (rappel) : réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique (les électrons formés lui appartiennent). Vitesse de réaction (non-volumique pour la réduction du proton $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$) : $v = d\xi/dt = -1/2 \text{d}n_{\text{e}^-}/dt$. Intensité du courant traversant l'électrode : $i = dq/dt = d(ne - Na(-e))/dt = 2Fv$ ($F=96485\text{C.mol}^{-1}$). En général pour n électrons échangés : $i = nFv$. Convention algébrique : l'intensité à travers l'interface électrode-solution est comptée positivement dans le sens électrode vers solution. Anode (oxydation) : électrons captés par l'électrode donc courant vers solution $i>0$. Cathode (réduction) : $i<0$. Une réaction a donc lieu lorsque $v\neq 0$ donc $i\neq 0$, facteurs cinétiques : T , concentrations, surface/nature électrode, mais aussi ddp entre électrode et solution E .

2) Intensité et potentiel

Vitesse \leftrightarrow intensité \leftrightarrow E . Influence du potentiel sur le courant ? Montage à 3 électrodes **slide**. On fait varier E et on étudie les variations de i . On mesure le potentiel entre électrode de travail et électrode de référence (ECS, potentiel connu). Problème : si un courant traverse l'ECS, variation de E donc on met une contre électrode qui ferme le circuit et i ne traverse pas l'ECS (impédance voltmètre). Selon le signe de la tension, anode ou cathode. Courbe **courant-potentiel** pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On étudie simultanément ET et CE (oxydation et réduction). Qu'est ce que ces courbes peuvent nous aider à comprendre ?

II – Allure des courbes i-E

1) Transfert de charge

Transfert d'électrons à l'interface. En théorie si on applique un potentiel plus grand que le potentiel de Nernst on a oxydation, mais parfois il ne se passe rien sur une plage de potentiel (cinétique lente !) donc il faut appliquer une grande ddp pour obtenir un courant : surtension seuil **slide**. Surtension $\eta = E' - E_{\text{eq}}$ (E' appliqué, E_{eq} à courant nul), η_a et η_c . Dans le cas du fer, point d'inflexion (pas de surtension seuil). Cinétique rapide **slide** (différence de structure), dépendance électrode **slide**, **système électrochimique**. Plateaux : transfert de matière.

2) Transfert de matière

Apport réactifs, éloignement produits. Migration (effet du champ électrique sur les espèces chargées), convection (mouvement du solvant), diffusion (gradient de concentration). Fer : lorsque le potentiel augmente, on forme Fe^{3+} donc la réaction accélère mais transport des ions à une vitesse finie donc concentration nulle à l'électrode. Palier de diffusion (limitante), convection à longue distance, migration dominée par l'électrolyte. Analyser tous les éléments sur **slide**. Mur du solvant. Nouvel outil, tout ne se limite pas à la cinétique, applications pratiques ?

III – Applications

1) Oxydation du fer

Retour expérience introductive, courbes i-E des 2 systèmes **slides**, clou : anode et cathode. Electrons émis lors de l'oxydation et consommés lors de la réduction $i_a = i_c$, presque nuls donc blocage cinétique. Pt : réduction de l'eau rapide (surtension faible), courbe décalée, courant et donc vitesse non négligeable.

2) Electrolyse : synthèse de l'eau de Javel

Lancer électrolyse (définir), **slides**. 2 électrodes : oxydation et réduction, on va forcer une réaction en imposant une ddp. Agitation Cl_2 et soude : dismutation du dichlore $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Thermodynamiquement, oxydation de l'eau à l'anode mais très lente (graphite) oxydation du dichlore car surtension, par contre réduction de l'eau à la cathode (fer), donc équation globale $\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$. Identification Javel (ions hypochlorite). Surtension et cinétique lente parfois utiles !

Conclusion : Les courbes courant-potentiel sont un outil d'étude de la cinétique des réactions électrochimiques, prédiction de réaction (surtensions), électrosynthèse, corrosion (oxydation par l'eau, exemple du clou).

Questions : migration, absence de palier, électrolyte support, convection, ECS, tension, degrés d'oxydation, facteurs d'influence de l'intensité limite, constantes de vitesse, dosage, Nernst.