

LC28 : Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Blabla

REFERENCES :

[1] Réactions d'oxydoréduction

[2] Relation de Nernst

[3] Cinétique de réaction

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction : Raconter l'expérience suivante.

Montrer slide 2

- On dispose d'un clou en fer que l'on met dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 1 mol.L^{-1} . On a donc une solution de pH autour de 0.

Explication manip : (Corrosion accélérée en présence de platine)

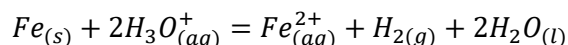
- Voir corps du texte et slide 2.

EXPERIENCE 1

- On n'observe rien de particulier.

- On met alors un fil de platine en contact avec le clou de fer et là on observe un dégagement gazeux.

- La réaction ayant lieu met en jeu les couples oxydant/réducteur Fe^{2+}/Fe et H_3O^+/H_2 et est la suivante :



- Le dégagement gazeux était du dihydrogène. Le constante d'équilibre de cette réaction est de $K^0(298 \text{ K}) = 10^{8,2}$, ce qui traduit une réaction favorable thermodynamiquement. De plus, cette équation bilan ne fait pas intervenir le platine.

- Pourquoi avons-nous vu une différence de vitesse de réaction avant et après contact avec un fil de platine ? Visiblement, la thermodynamique n'est pas suffisante pour décrire tous les aspects des relations d'oxydo-réduction, il faut également prendre en compte la cinétique des réactions.

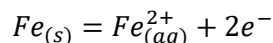
- C'est l'aspect cinétique des réactions qui sera étudié dans cette leçon au moyen des diagrammes intensité-potentiel.

I. Autour de la vitesse de réaction

a) Lien entre intensité et vitesse de réaction

- Reconsidérons la réaction d'oxydo-réduction de l'expérience introductive.

- La demi équation traduisant l'**oxydation** du fer s'écrit :



- Nous rappelons que l'électrode sur laquelle a lieu l'oxydation est appelée l'**anode** et que l'électrode sur laquelle a lieu la réduction est appelée la **cathode**.

- Nous allons définir la vitesse de cette réaction comme :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

avec ξ l'avancement associé à l'oxydation exprimé en mole

- On note dq la charge qui traverse l'électrode en un temps dt . Comme la réaction produit des électrons, cette charge peut être reliée à l'avancement infinitésimal $d\xi$ de la manière suivante :

$$dq = 2 \times e \times N_a \times d\xi = 2Fd\xi$$

avec $F = e \times N_a$, la constante de Faraday égale à $96\,485,3329 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Ici le "2" traduit le nombre d'électrons produit par la réaction d'oxydation.

- Finalement, étant donné que le courant circulant dans l'électrode vaut $i = \frac{dq}{dt}$, on en déduit la relation suivante entre intensité et vitesse :

$$i = 2Fv$$

- Il apparaît ainsi que la mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode est en réalité une mesure de la vitesse d'oxydoréduction se déroulant à l'électrode.

- De la même manière il est possible de relier intensité et vitesse sur une cathode (réduction). **Par convention**, le courant à l'anode est positif et le courant à la cathode est négatif.

- De manière générale, pour un couple oxydant/réducteur échangeant n électrons, on a :

$$i = nFv$$

- En faisant attention au signe selon que l'on est à l'anode ou à la cathode.

Transition : On a déjà mentionné dans d'autres leçons l'électrolyse, qui est une manière de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique afin de réaliser des réactions thermodynamiquement défavorables. Entre autres, cela se faisait par application d'une différence de potentiels aux électrodes sièges de la réaction d'oxydoréduction. On voit donc qu'il est possible de varier l'intensité traversant une électrode en modifiant son potentiel E . Dans la prochaine partie nous allons montrer comment on trace des courbes $i - E$.

b) Tracé de courbe i-E

- Pour tracer des courbes $i = f(E)$ on utilise ce qu'on appelle un **montage à trois électrodes**.

Montrer slide 3

- Le montage est constitué de trois électrodes. On mesure à l'aide d'un voltmètre la différence de potentiel entre l'électrode que l'on veut caractériser (**électrode de travail**) et l'**électrode de référence** (par exemple électrode au calomel saturée). Etant donné que le potentiel de l'électrode de référence est constant et connu, on en déduit la valeur du potentiel de l'électrode de travail.

- Afin de varier la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, on applique une différence de tension entre l'électrode de travail et une autre électrode appelée **contre-électrode**. C'est sur cette contre-électrode que va avoir lieu l'autre réaction d'oxydoréduction. On peut alors mesurer à l'aide d'un ampèremètre le courant traversant le circuit reliant l'électrode de travail et la contre-électrode.

- L'intérêt d'un tel montage est que l'électrode de référence n'est parcourue que par un courant très faible (du fait de la grande impédance du voltmètre). Si cela n'était pas le cas, son potentiel varierait puisqu'elle serait siège d'une réaction électrochimique, ce qui l'endommagerait...

Remarque : Le potentiostat est un dispositif permettant par rétroaction, en fixant la tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode, de fixer la valeur du potentiel de l'électrode de travail à la valeur souhaitée.

- On se propose de réaliser un tel montage afin de mesurer la courbe du couple $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ sur le platine en utilisant une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence (potentiel égal à 0,25 V à 25 °C) et une électrode de platine comme contre-électrode.

Explication manip : (Allure des courbes $i = f(E)$ du couple $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ sur le platine en utilisant une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence)

- Voir slide 4 et corps du texte

EXPERIENCE 2

- Lorsque le courant est nul c'est que l'on est à l'équilibre et le potentiel de l'électrode est donnée par le potentiel de Nernst :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}}\right)$$

$$\text{avec } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,68 \text{ V}$$

Montrer slide 4

- Dans l'expérience que nous allons présenter, on trace des courbes $i = f(E)$ pour plusieurs solutions dont la concentration $[Fe^{2+}]_{eq}$ varie beaucoup et la concentration $[Fe^{3+}]_{eq}$ est à peu près constantes.

- On observe plusieurs choses :

- La valeur du potentiel en $i = 0$ varie mais peu (c'est ce qui est attendu selon la relation de Nernst) et l'électrode au calomel saturée utilisée.
- On observe des paliers à voltages suffisamment élevés et il semble que la hauteur des paliers à l'anode est d'autant plus grande que la concentration en réducteur $[Fe^{2+}]_{eq}$ est grande.
- On observe à des voltages encore plus élevés des « murs » où l'intensité semble augmenter en flèche avec le potentiel.

Transition : Tous les aspects des courbes intensité-potentiel cités un peu plus haut pourront être expliqués par des phénomènes de transferts de charge où de matière vers l'électrode de travail considérée.

II. Allure des courbes i-E

- La réaction qui se déroule à la surface de l'électrode :

- Est accompagnée d'un **transfert d'électrons** à l'interface
- Nécessite un **échange de matière** entre la solution et la surface de l'électrode

- Ce sont ces deux processus qui sont responsables de la valeur du courant mesurée pour un potentiel fixé.

a) Limite par transfert de charge (couples lents/rapides)

- L'oxydation ou la réduction ayant lieu sur une électrode est un processus qui se déroule à vitesse finie.

- C'est un processus qui engendre un transfert d'électrons mais parfois un réarrangement structural (intrinsèquement plus lent).

- Notons également que la vitesse à laquelle se fait la réaction à l'électrode est aussi fonction de la nature (composition) de l'électrode. On peut en effet penser à la réduction des ions oxonium en dihydrogène.

Montrer slide 5 et introduire la notion de surtension

- On voit qu'il faut appliquer un potentiel plus grand (en valeur absolue) sur l'électrode de fer que sur l'électrode de platine pour commencer à observer un courant non nul. En se fixant arbitrairement une valeur d'intensité, ceci nous permet d'introduire la notion de surtension qui indique l'écart entre le potentiel qu'il faut atteindre pour observer cette tension et le potentiel à l'équilibre.

- Le potentiel à atteindre est noté E'_a si on est sur l'anode et E'_c si on est sur la cathode. On définit alors ce qu'on appelle les surtensions anodique et cathodique comme :

$$\eta_a = E'_a - E_{eq} > 0$$

$$\eta_c = E'_c - E_{eq} < 0$$

Montrer slide 6

- On introduit alors la notion de couples oxydant/réducteur sur une électrode lents et rapides. Notons que pour un même couple (comme H_3O^+/H_2) en appliquant le même potentiel à deux électrodes, l'une de fer et l'autre de platine on a un courant élevé pour l'électrode de platine et faible pour l'électrode de fer. Comme le courant est relié à la vitesse de réaction, on dit que H_3O^+/H_2 est un couple lent sur le fer et rapide sur la platine. On peut aussi d'autres exemples grâce au slide 7.

b) Limite par transfert de matière (diffusion)

- L'expérience montre qu'il existe bien souvent une valeur limite du courant d'oxydation et du courant de réduction (n'augmentent pas indéfiniment avec le potentiel).

- Ce phénomène est lié à la vitesse finie du transport de matière de la solution vers l'électrode et de l'électrode vers la solution.

- Les différents processus responsables de cet effet sont :

- La **convection**, due à un mouvement macroscopique du solvant.
- La **diffusion**, due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution.
- La **migration**, due à l'existence d'un champ électrique et s'appliquant aux espèces chargées.

- En pratique on peut supprimer deux parmi trois de ces effets :

- La convection peut être supprimée de deux façons :
 - On laisse la solution sans agitation, au repos mécanique.
 - Si en revanche on agite la solution, le phénomène de convection pourra être négligé dans une zone de faible épaisseur au voisinage de l'électrode (environ $20\ \mu m$ et appelée couche de diffusion) car la vitesse normale du fluide par rapport à l'électrode est nulle (le fluide ne traverse pas l'objet).
- La migration peut être supprimée en ajoutant au milieu un **électrolyte spectateur appelé électrolyte support** en concentration beaucoup plus élevée que les espèces électroactives. Son rôle est d'assurer la bonne conduite du courant dans la solution.

- L'étape cinétiquement déterminante devient alors l'étape de diffusion de matière.

- Le courant est alors (loi de Fick) proportionnel au gradient de la concentration en l'espèce diffusante ($\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$).

- *Ne pas le dire mais si questions : si on suppose un profil linéaire dans la couche δ justement appelée couche de diffusion alors on arrive à l'existence d'un courant limite.*

- C'est cette étape qui impose la vitesse de la réaction et donc l'intensité mesurée, qui est constante et proportionnelle à la concentration en solution de réducteur pour une oxydation et en oxydant pour une réduction.

- On comprend alors les paliers observée dans le seconde expérience et aussi le fait que l'intensité anodique mesurée semblait d'autant plus grande que la concentration en Fe^{2+} (réducteur) était grande.

Transition : Mais alors qu'en est-il des « murs » ?

c) Exemples : Cas du solvant et/ou cas de plusieurs espèces électroactives

- On n'observe pas toujours l'existence d'un courant limite de diffusion. Ces situations correspondent aux cas où la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode n'est pas un facteur limitant. Les cas les plus courants sont :

- L'électrode métallique elle-même participe au couple d'oxydoréduction et est un réactif. C'est notamment le cas de l'oxydation d'une électrode d'argent (dessiner au tableau le schéma suivant :
- Le solvant est l'espèce électroactive : sa présence en quantité considérable au voisinage de l'électrode en comparaison des autres espèces électroactives se traduit par des densités de courant beaucoup plus élevées que pour les autres espèces électroactives.

Montrer slide 7 et réinterpréter les « murs » en tant que murs du solvants (oxydation eau, réduction eau)

- On voit également à travers cet exemple que lorsque plusieurs espèces électroactives sont en présence, la courbe intensité-potentiel mesurée est la somme des courbes intensités-potentiels de chaque couple. Montrer slide 8

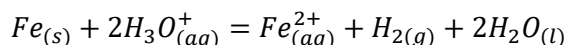
- On remarque également sur le slide 8 qu'il existe ce qu'on appelle un domaine d'inertie électrochimique pour le solvant (égal à 1,23 V pour l'eau). On dit alors qu'une espèce est électroactive dans l'eau si sa vague d'oxydation ou de réduction est comprise dans le domaine d'inertie de l'eau délimité par les « murs » du solvant.

Transition : Nous allons voir dans la dernière partie comment on peut utiliser en pratique la donnée des courbes intensité-potentiel.

III. Applications

a) Retour sur l'expérience introductive

- Nous rappelons que la réaction qui avait lieu dans l'expérience introductive mettait en jeu les couples oxydant/réducteur Fe^{2+}/Fe et H_3O^+/H_2 :



- Nous avons vu que le couple H_3O^+/H_2 était un couple lent sur le fer et rapide sur le platine.

- De plus, par conservation de la charge, le courant anodique doit être égal à l'opposé du courant cathodique.

Montrer slide 9

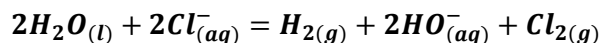
- On en déduit que la réaction sur le fer conduit à un faible courant (donc une vitesse de réaction peu élevée) alors que celle sur la platine conduit à un courant plus fort (et donc à une vitesse de réaction plus grande). On comprend alors pourquoi on a vu un dégagement gazeux lorsque l'on a mis en contact le clou de fer avec un fil de platine (en parler ? : le potentiel pris par le métal est appelé potentiel mixte).

Transition : Dans la prochaine partie nous allons voir comment on peut appliquer les courbes intensités-potentiel quand une réaction chimique n'est pas favorable thermodynamiquement.

b) Synthèse de l'eau de Javel

Définition (électrolyse) : Une **électrolyse** est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique (application d'une tension).

- Donner l'exemple de la synthèse du dichlore :

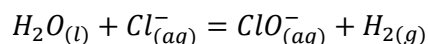


Expliquer grâce au slide 10 pourquoi cette réaction n'est pas favorable thermodynamiquement. Il n'existe pas de potentiel pour lequel on peut avoir une intensité non nulle pour les deux couples mis en jeu à la fois ! Il faut appliquer une différence de potentiel pour forcer la réaction à se faire ($i_a = -i_c$)

- Ici on se propose de réaliser la synthèse de l'eau de Javel. Le montage est représenté slide 11. Le HO^- et le Cl_2 produits vont pouvoir réagir ensemble par la réaction : $Cl_{2(aq)} + 2HO_{(aq)}^- = Cl_{(aq)}^- + ClO_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$. **ClO^- sont les ions hypochlorites**. Ce sont les solutions aqueuses contenant ClO^- , Na^+ , Cl^- et HO^- que l'on appelle « eaux de Javel ».

Explication manip :

-L'expérience aura été lancée en début de leçon (voir ref en tout début leçon). On n'oublie pas de se placer sous hotte. On se propose de faire une **mesure quantitative en dosant les ions hypochlorites**.
-Si nous supposons que l'on a suivi le protocole de [1], alors on a initialement introduit $V_0 = 100$ mL de solution de chlorure de sodium ($NaCl$) à $C_0 = 5$ mol/L alors cela correspond à une quantité de matière initiale en Cl^- de $n_{Cl^-} = 0,5$ mol. En supposant la dismutation du dichlore comme totale alors on a :

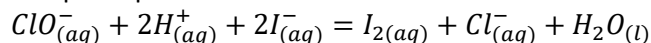


Théoriquement, comme il circule un courant i , que l'électrolyse a duré un temps Δt et que $n = 2$ électrons sont échangés par réaction, on a $n_{el,ech} = 2n_{Cl_2,th,f} = 2n_{ClO^-,th,f}$.

$$\text{Or } e \times N_A \times n_{el,ech} = F \times n_{el,ech} = i\Delta t$$

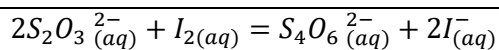
$$\text{Ainsi : } n_{ClO^-,th,f} = \frac{i\Delta t}{2F}$$

Il s'agit de comparer cette valeur théorique à celle de l'expérience. Du fait de la quantité initiale en ions chlorure, on a $n_{ClO^-,f,max} = n_{Cl^-} = 0,5$ mol. On prélève 10 mL de la solution après réaction, il y a donc dans cette solution au maximum 0,05 mol de ClO^- . On applique alors le protocole de [1] p.391 pour doser ClO^- par iodométrie. On met les 10 mL prélevés en présence **dans un premier temps** de 10 mL de solution de KI à 15% **puis** de 5 mL de solution à 3 mol/L d'acide éthanóïque. Ces concentrations sont élevées pour que ClO^- soit le réactif limitant dans la réaction :



$$\text{Ainsi } n_{I_2,f} = n_{ClO^-,f}$$

On dose ensuite (ref [1] p.391) par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) à $C = 0,05$ mol/L. La réaction de dosage est :



Lorsque V_{eq} est atteint, la solution devient **incolore**. Ainsi, à l'équivalence : $2n_{I_2,f} = CV_{eq}$

On a donc : $n_{ClO^-,f} = \frac{CV_{eq}}{2}$

En enfin on peut calculer le rendement faradique : $r = \frac{n_{ClO^-,f}}{n_{ClO^-,th,f}} = \frac{CV_{eq}F}{i\Delta t}$

EXPERIENCE 3

Conclusion : La cinétique est primordiale pour utiliser les réactions Réd-Ox. Les courbes intensités potentiel permettent entre autre de comprendre quel solvant utiliser pour telle réaction pour éviter les réactions avec le solvant. Les courbes intensité potentiels permettent aussi de comprendre en détail le fonctionnement des piles mais aussi la corrosion.