

## LC 28 - Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE (MP-PSI)

Prérequis :

- Réactions d'oxydoréduction, thermodynamique (Nernst, diagramme potentiel pH)
- Cinétique chimique
- Piles, accumulateurs

Bibliographie :

- [1] HPrépa Chimie MP-PT, Hachette, Durupthy et al.
- [2] J'assure au concours, Physique-Chimie MP, Dunod, Bauduin et al.
- [3] Chimie tout-en-un PC-PC\*, Dunod, Fosset et al.
- [4] L'oxydoréduction – Concepts et expérience, Sarrazin et Verdaguer

Plan :

Introduction

1. Cinétique des réactions électrochimiques
  - a. Vitesse de réaction et intensité
  - b. Relevé des courbes courant-potentiel
2. Interprétation des courbes courant-potentiel
  - a. Systèmes rapides, systèmes lents
  - b. Courant limite de diffusion
  - c. Plusieurs espèces électroactives en présence
3. Applications
  - a. Electrolyse
  - b. Retour sur l'expérience introductive

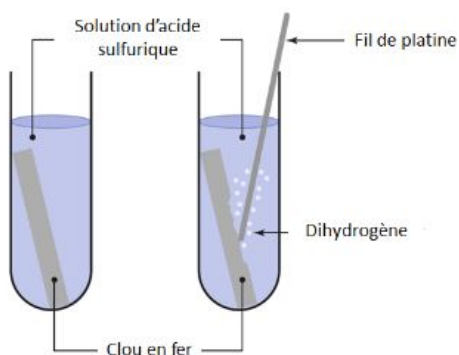
Conclusion

## NOTES

Introduction

Réactions d'oxydo/Réduction → Échange d'électrons

- Expérience introductive :  $\text{Fe}_{(s)} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- Clou dans acide sulfurique



Dans un premier temps on n'observe rien, mais quand on approche un fil de patine, on observe un dégagement gazeux (allumette pour vérifier dihydrogène).

Calcul de la constante d'équilibre :

$$E^0(Fe^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 V$$

$$\text{A } 298 K, \log(K) = \frac{2}{0,06} \left( E^0_{H_3O^+/H_2} - E^0_{Fe^{2+}/Fe} \right)$$

$$K = 4,6. 10^{14}$$

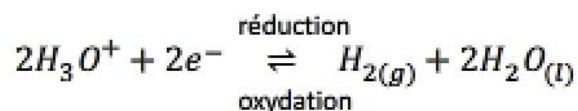
- la réaction entre le métal et les ions  $H_3O^+$  est thermodynamiquement favorisée mais ne se produit pas (ou très lentement) : il y a un blocage cinétique

## 1. Cinétique des réactions électrochimiques

### a. Vitesse de réaction et intensité

Couple de l'eau en milieu acide

- Couple  $H_3O^+/H_{2(g)}$



Vitesse de réaction :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = v_{red} - v_{ox}$$

- Pendant  $dt$ , la quantité d'électrons mise en jeu est  $n. d\xi$  (ici,  $n = 2$ ). La charge correspondante est :

$$dq = n. d\xi. N_A. (-e)$$

$$dq = -n. \mathcal{F}. d\xi$$

On obtient une relation entre intensité et vitesse de réaction :

$$i = \frac{dq}{dt} = -n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt}$$

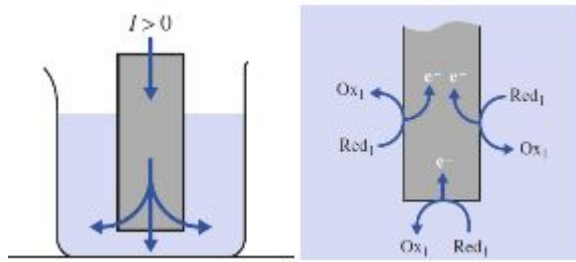
$$i = -n\mathcal{F}v$$

6

\* Signe du courant :  $i = -n\mathcal{F}v = n. \mathcal{F} (v_{ox} - v_{red})$

- A l'anode, il y a oxydation : les électrons sont captés par l'électrode, le courant est positif.
- A la cathode, il y a réduction : les électrons sont cédés par l'anode, le courant est négatif.

Électrons : Négatif vers positif, Cathode  $\rightarrow$  Anode



Lorsque les deux réactions se produisent à la même électrode,

$$i = i_a + i_c$$

$$i_a = nFv_{ox} \text{ et } i_c = -nFv_{red}$$

- Remarque : utilisation de l'intensité  $i$  et de la densité de courant  $j$  :  $j = i/S$

On remplace une grandeur extensive par une grandeur intensive.

- Facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique :

- Concentrations des espèces dissoutes
- Température
- Nature de l'électrode
- Aire de l'électrode, son état de surface
- Potentiel électrique de l'électrode

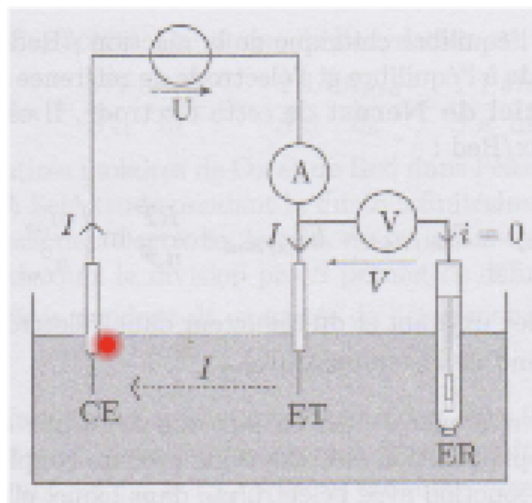
b. Relevé des courbes courant-potentiel

- Courbes courant-potentiel :  $i(E)$  ou  $j(E)$

En pratique :

- Intensité : circulation des électrons dans un montage extérieur fermé
- Potentiel : on ne mesure que des différences de potentiels (d.d.p.)

Montage à trois électrodes :



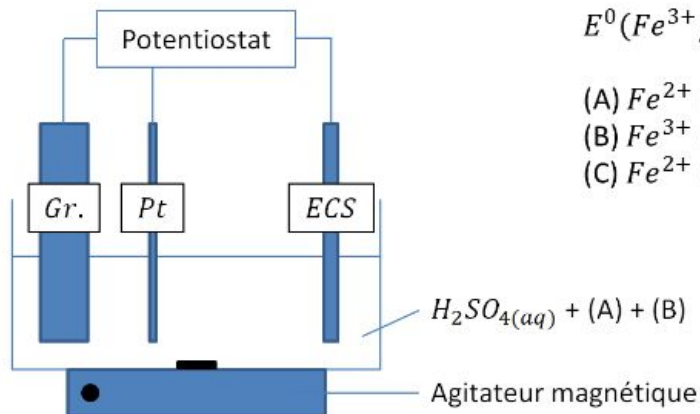
- Electrode de travail (ET) : électrode d'étude, cathode ou anode
- Contre électrode (CE) : permet la circulation du courant (circuit fermé)
- Electrode de référence (ER) : référence de potentiels (électrode au calomel saturée..)

ET → Aire de surface est plus petite que sur la CE donc c'est elle qui fixe le courant.

Voltmètre avec une grande résistance interne.

$$E = V + E_{\text{ref}}$$

Expérience - tracé de la courbe courant-potential du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur une électrode de Platine



$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

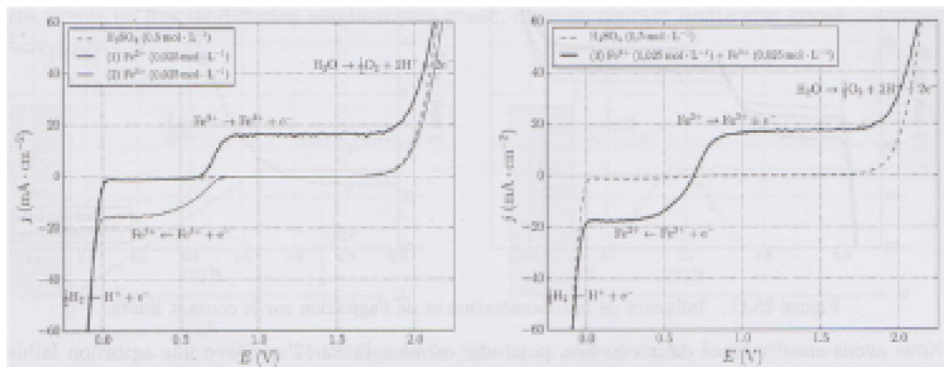
(A)  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,025 \text{ mol. L}^{-1}$ )

(B)  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,025 \text{ mol. L}^{-1}$ )

(C)  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

Les solutions (A), (B) sont dans l'acide sulfurique

### Résultats :



- A l'équilibre,  $i = 0$

$$E_{eq} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right) \quad \text{Ici, } E_{eq} = 0,68 \text{ V}$$

- Comparaison des courbes (1), (2) et (3) :  $i_{(3)} = i_{(1)} + i_{(2)}$ .
- Courant limite, couple de l'eau

potentiel à l'équilibre différent de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ V}$

Ions ??sucrés?? qui modifie le potentiel du couple des ions Fer.

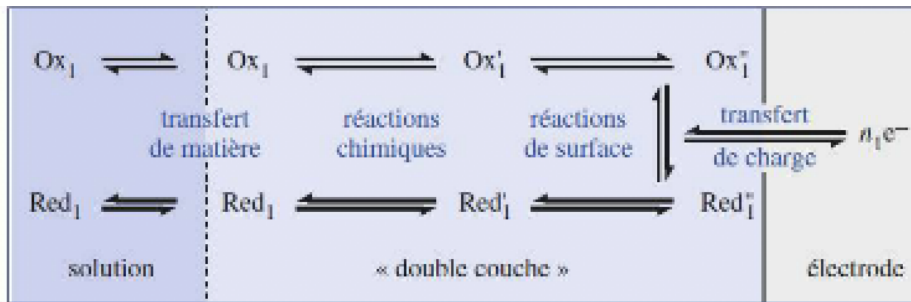
Courbe de droite :

Palier de diffusion autour de 0,3 V, courant anodique 18 mA et courant anodique -18 mA

On remarque que les couples de l'eau interviennent

oxydation de l'eau du côté anodique et réduction du côté cathodique

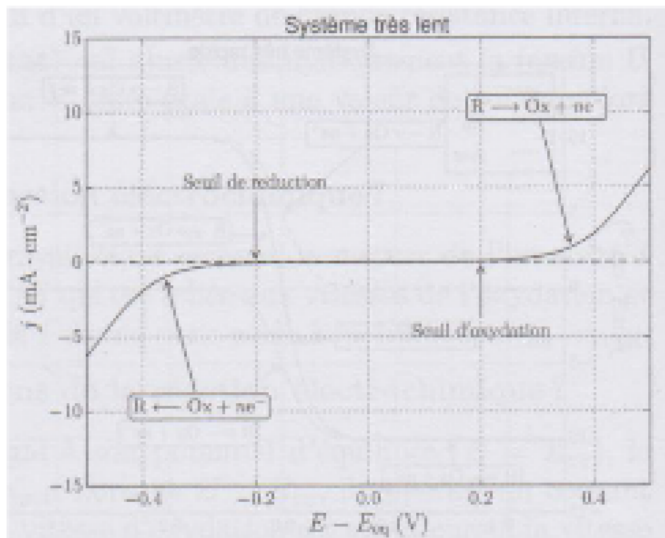
## 2. Interprétation des courbes courant-potential



- 1) Approche des réactifs des électrodes
- 2) Transformation localisée dans la double couche : si ? Transfert de charge (2nd étape)
- 3) Eloignement des réactifs de la solution ?

a. Systèmes rapides, systèmes lents

- Système lent :

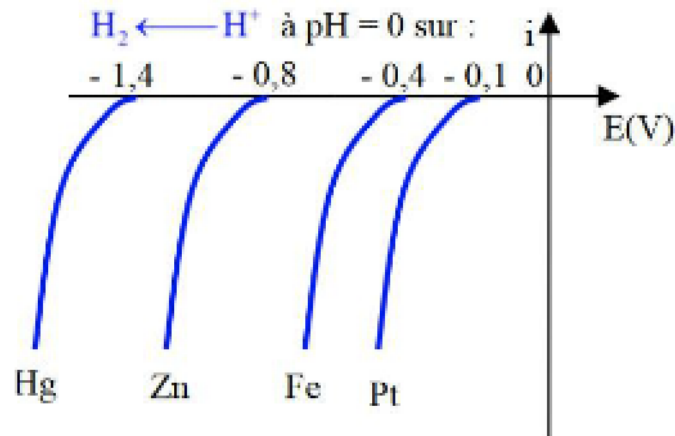


- **Système lent : le courant augmente très lentement avec la surtension**  
 Seuil de surtension: valeurs extrêmes de  $\eta$  permettant d'obtenir une intensité mesurable.  
 Ex :  $O_2/H_2O$  quelle que soit l'électrode

- Dépend de l'électrode de travail :

Ex du couple  $H^+/H_{2(g)}$

$$E^0(H^+/H_{2(g)}) = 0,0 V$$



Surtension seuil de plus en plus grande.

b. Courant limite de diffusion

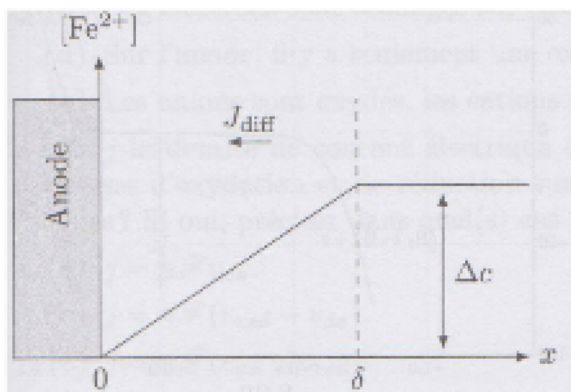
- Transfert de matière ; par migration (déplacement des ions sous l'action d'un champ électrique dû à la différence de potentiel des électrolytes), convection ou diffusion (sous l'effet d'un gradient de concentration)

Agitation → transfert de matière par convection ne soit pas limitant.

Cinétiquement limitant → diffusion

- Diffusion : dans la double couche d'épaisseur delta, obéit à la loi de Fick

$$J_{diff} = D N_A \frac{c_{sol} - c_{el}}{\delta}$$



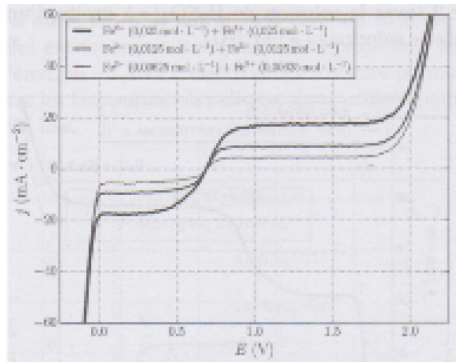
Csol : concentration solution, Cel : concentration électrique

- Courant électrique de diffusion :  $j = neJ_{diff}$

$$i = n F S \Delta c / \delta$$

- Quand on atteint la limite de diffusion,  $c_{el} = 0$

$$i_{lim} \propto nFSc_{sol}$$



- Dans l'expérience en 1.b, on a les mêmes valeurs pour  $i_{lim,c}$  et  $i_{lim,a}$  car les concentrations en solutions sont les mêmes au départ.

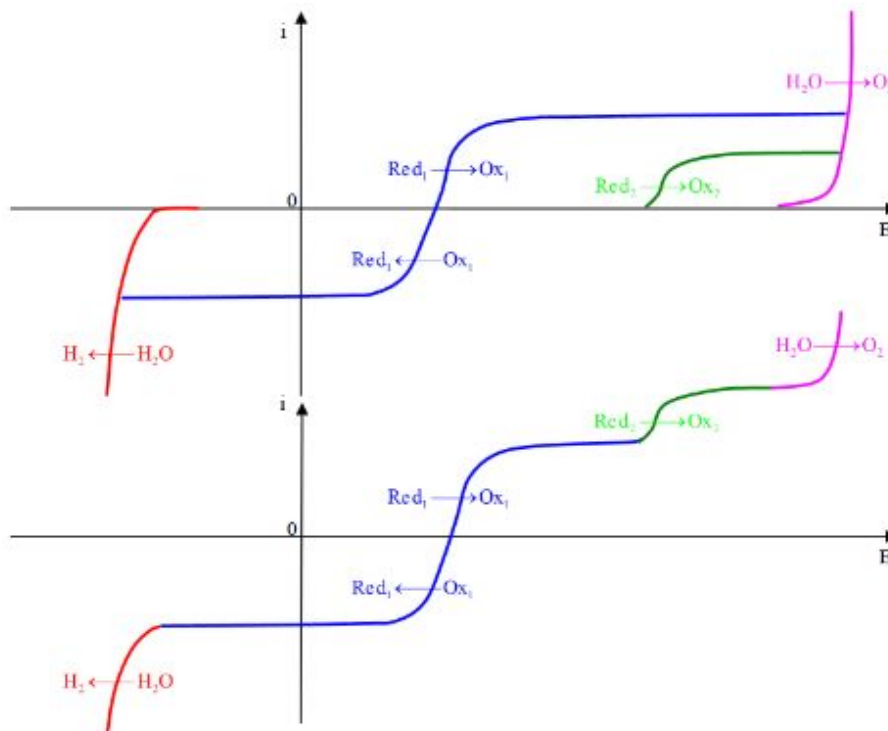
Cas particulier : lorsque le transfert de matière n'est pas limitant :

- électrode métallique participant au couple redox (pas d'apport de matière par diffusion car la matière est déjà là)
- solvant

c. Plusieurs espèces électroactives en présence

- Additivité des intensités

L'intensité totale est la somme des intensités des différents couples.

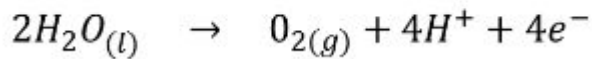
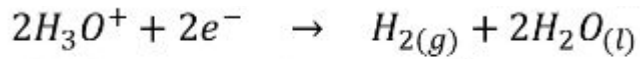


Courbe obtenue en présence de tous ces couples (courbe 2)

Réaction de l'eau qui limite ce sont les extrema de la courbes intensité-potentiels.

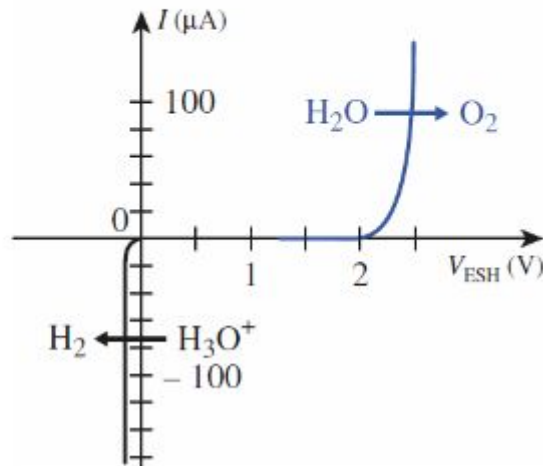
- Domaine d'électroactivité du solvant :
  - Concentration très élevée : le T.M. n'est jamais limitant
  - Murs du solvant

- Exemple de l'eau ( en milieu acide pH=0)



$$E_{H_3O^+/H_{2(g)}} = 0 V$$

$$E_{O_{2(g)}/H_2O} = 1,23 V$$



en solution aqueuse, aucune espèce ne peut être réduite, au delà du potentiel de  $H_2/H_3O^+$

Oxydation de l'eau : mur de solvant du côté de l'anode

En basique décalage de la courbe vers la gauche.

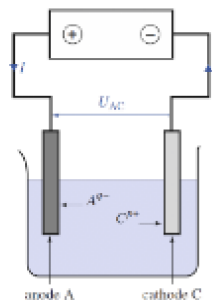
En fonction du pH les murs de solvants ne sont pas au même endroit.

### 3. Applications

#### a. Electrolyse

- Rappels sur l'électrolyseur :

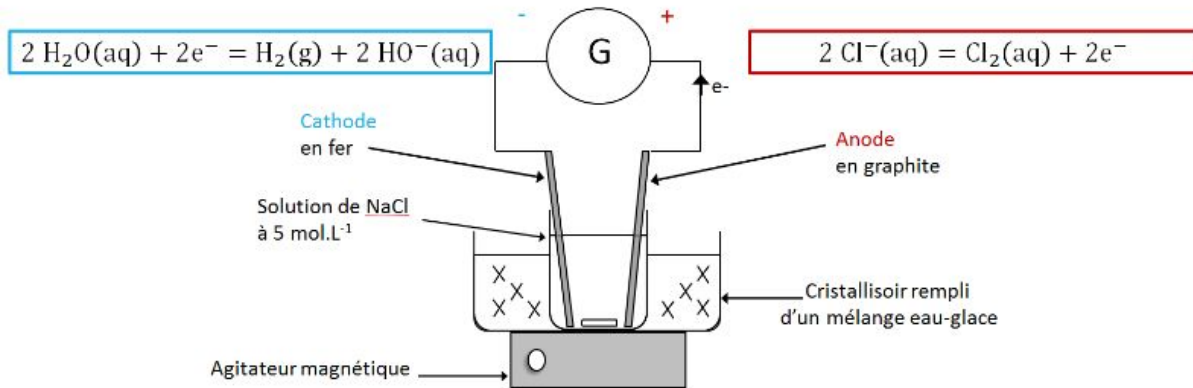
- système électrochimique constitué de deux électrodes plongées dans une solution conductrice.
- dipôle passif : pour observer un courant, on le connecte à un générateur qui impose le sens du courant et la tension aux bornes des électrodes



- Synthèse de l'eau de Javel :

- couples redox en jeu :  $O_2/H_2O$  ;  $H_2O/H_2$  ;  $Cl_2/Cl^-$ .
- Montage :



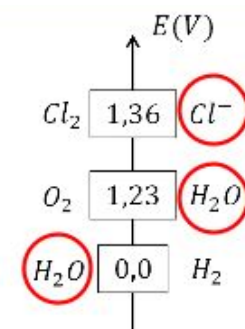


réduction de l'eau à la cathode  
oxydation des ions chlorures à l'anode

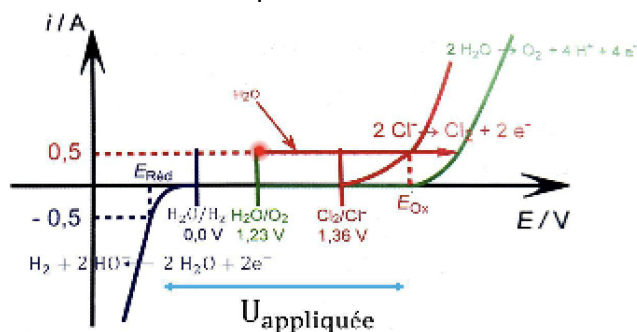
- Thermodynamique :

Cathode : thermodynamique et cinétique en accord

Anode : Thermodynamiquement, oxydation de l'eau devrait être privilégiée or c'est l'oxydation des ions chlorures qui prédominent. Oxydation de l'eau devrait être privilégié devant celle du chlore or ce n'est pas ce qui se passe.



- Courbe courant-potentiel :



Le mur du solvant va être de l'autre côté car il y a une surtension anodique pour l'eau.

$U_{\text{appliquée}} > E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$

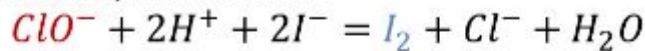
Donc oxydation des ions chlorures privilégiée.

- Réactions des produits formés :

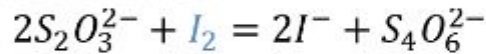
Dismutation du dichlore :  $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

- Dosage indirect des ions hypochlorite par colorimétrie :

Ajout de iodure de potassium  $KI$



Ajout de thiosulfate de sodium



On dose le  $\text{I}_2$  restant par colorimétrie. A l'équivalence,

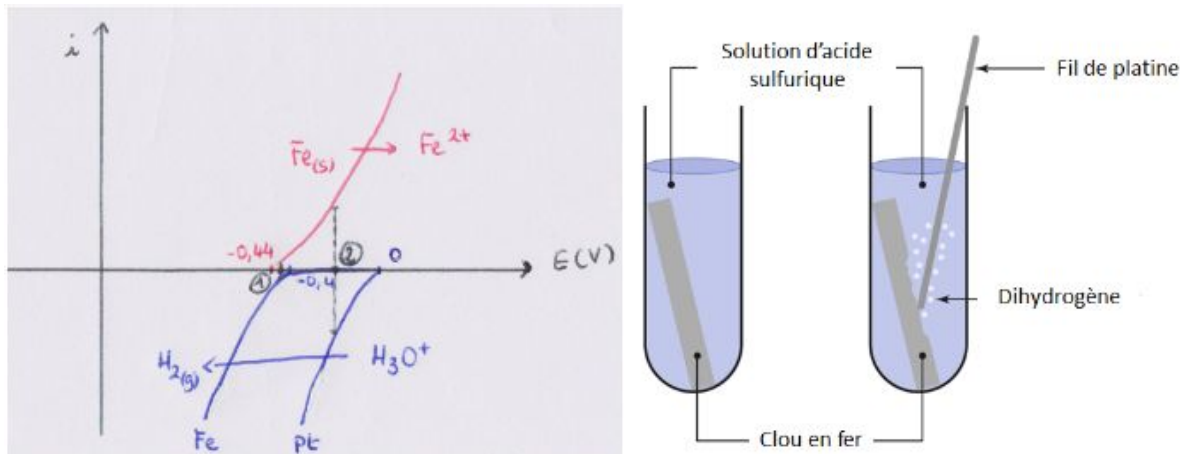
$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = n(\text{ClO}^-)$$

Calcul du rendement :

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} \quad \text{avec} \quad n_{\text{th}} = \frac{i \cdot \Delta t}{2F}$$

b. Retour sur l'expérience introductive

- Courbe courant potentiel :



La réaction se fait sur l'électrode de Fe, mais à vitesse très faible.

Sur celle en Pt, la réaction est beaucoup plus rapide → courant plus grand.

point de fonctionnement 1, plus faible, vitesse de réaction petite

point de fonc 2 : plus fort, vitesse de réaction plus rapide

Voilà pq on observe la réaction quand on met un fil de platine (expérience introductive)

Conclusion

- Dans cette leçon, nous avons pu comprendre l'importance de prendre en compte la cinétique en plus de la thermodynamique pour les réactions électrochimiques.
- On l'étudie grâce aux courbes courant-potential qui traduisent les mécanismes cinétiquement importants au cours de la réaction.
- Ces courbes sont particulièrement utiles pour prédire les réactions :
  - pour les procédés industriels
  - de corrosion des métaux, sa prévention

Remarques :

Définir le pt de fonctionnement au moment de la synthèse de l'eau de javel  
bonne expérience introductive

Questions :

- Qu'est ce qu'un point de fonctionnement ?

Courant anodique = - courant cathodique pour avoir neutralité.

Correspond à l'équilibre.

- Lien entre courant électrique et densité de courant ?
- Où se passe la réaction chimique ?

Réaction électrochimique se passe à la surface des électrodes.

Important lorsqu'on parle de transfert de matière.

- Migration ? Différence avec la diffusion ?

Différence de potentiel dans l'électrolyte → les ions se déplacent dans la solution à cause de cette différence.

La diffusion est dû à un gradient de concentration.

- Dans les exemples donnés, y a t il une différence de potentiel chimique ? (courant limite de diffusion)

- ordre de grandeur de la double couche delta ?

Quelques microns voir plus petite

dépend de la force ionique de la solution.

- De quoi dépend le gradient de concentration ?

Ce qui déf la densité → le gradient ?

vient du fait qu'il y a une consommation de l'espèce au niveau de l'électrode, donc ça va créer des différences de concentration.

- Courant max est fixé par quoi ?

ce qui limite c'est la diffusion →  $i_{lim}$ .

Réaction rapide → pas de surtension → limitation par le transfert de matière

- Montage à trois électrodes, pourquoi potentiel fixe sur une électrode au calomel ?

Pourquoi choisir cette électrode comme référence ?

électrode de réf à toujours son potentiel fixe.

- Electrode au graphite, peu de réaction. Quel est le comportement du graphite ?

Matériau inerte.

Dire platine est inerte électrochimiquement plutôt que dire "peu de réactions"

- Si on augmente la tension, est ce qu'on va gagner en synthèse d'eau de javel, avoir plus de rendement ?

On gagne en rapidité de réaction. Et oui on gagne en rendement.

Si le courant est plus grand est ce qu'on forme plus d'eau de Javel?

Plus on forme de  $\text{Cl}_2$ , plus on forme de  $\text{ClO}^-$

Courant proportionnel à la concentration ? oui

- + augmente  $u$ , + augmente  $i$ , donc plus on forme de dichlore

- On aurait intérêt à appliquer une plus grande tension mais pourtant on le fait pas pourquoi?

Compétition entre l'oxydation de l'eau et des ions chlorures.

nécessite de trouver un compromis

plus on augmente  $U$  plus on augmente la part d'une réaction parasite

Problème compétition avec le solvant et point de fonctionnement à rajouter dans la leçon

- Est ce qu'il est nécessaire de placer l'électrode de référence dans la solution dans la manip à trois électrodes, comme on ne fait pas passer de courant dedans?

On veut la protéger des interactions, on l'isole des autres électrodes.

Ce qui est important c'est que son potentiel soit fixe.

Tant que l'électrode est relié avec l'électrode de travail par le circuit extérieur elle n'a pas besoin d'être dans la même solution.