Cinétique électrochimique

**Niveau :** CPGE (PC, MP, PT)

**Prérequis :** Thermodynamique de l’oxydoréduction, piles, diagramme E-pH, cinétique chimique

**[1]** Jean BOTTIN, Jean-Claude MALLET et Roger FOURNIÉ. Cours de chimie 2ème année. Dunod, 1991.

**[2]** Danielle CACHAU-HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. deboeck, 2007.

**[3]** André DURUPTHY et al. Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\*-PT-PT\*. Hachette, 2004.

**[4]** Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC-PC\*. Dunod,2014.

**[5]** Tristan RIBEYRE. Chimie PC. deboeck,2014

**[6]** <http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf>

**[7]** Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard et al.

1. Vitesse de réaction électrochimique
2. Influence du milieu sur l’allure des courbes
3. Applications

**[6]**

Intro : Expérience intro : Clou en fer dans eau acide et aérée(O2(aq) ) :

* Immerger totalement un clou en fer (préalablement décapé) dans un tube à essai contenant de l’eau, de l’acide sulfurique à 1mol/L , de l’hexacyanoferrate (III) et de la phénophtaléine.
* Coloration bleue apparait : Fe2+ + hexacyanoferrate (III) 🡪 bleu de Prusse 🡪 zone anodique
* Coloration rose apparait : HO- + phénophtaléine 🡪 rose 🡪 zone anodique
* On peut observer un chapelet de bulle (pas sûre que ce soit visible)

Slide : introduction

On voit qu’il y a une réaction d’oxydoréduction sur le clou :

* **Oxydation du fer : Fe(s) = Fe2+(aq) + 2e-**
* **Réduction de l’eau : 2H2O(l) +2e- = H2(g) +2 HO- (aq)**

Diagramme potentiel-pH 🡪 réaction Fe(s)/O2(g) thermodynamiquement possible mais la coloration rose met en présence HO- 🡪 réaction H2O/ Fe et non Fe(s)/O2(g) 🡪 blocage cinétique de la réaction Fe(s)/O2(g).

Les courbes intensité-potentiel permettent de comprendre cela.

1. Vitesse de réaction électrochimique
2. Définition

**[5]p304**

**Réaction électrochimique : réaction d’oxydoréduction se déroulant à la surface d’une électrode métallique et où les électrons formés appartiennent à cette dernière.**

Les réactions se déroulant à la surface d’une électrode, nous aurons affaire à des vitesse surfacique **vs =**  de réaction.

Par analogie avec la cinétique chimique, on définit la vitesse anodique surfacique comme étant la vitesse surfacique d’oxydation du fer ici et la vitesse cathodique surfacique comme étant la vitesse surfacique de réduction de l’eau.

Diapo : cinétique du fer dans l’eau

* e- chargés, variation de courant = variation de charge : dqa=|qe|NAdn(e-) = Fdn(e-)
* ia/c intensité anodique / cathodique
* ja/c = courant surfacique anodique / cathodique

La réaction d’oxydoréduction est : **2H2O(l) + Fe(s) = H2(g) +2 HO- (aq) + Fe2+(aq)**

et la vitesse de réaction surfacique associée :

**vs = va – vc =(ia-ic)** **= i**

où i reflète la vitesse de réaction électrochimique.

Par convention :

* ia est positive

**i = 0 🡪 oxydation et réduction vont à la même vitesse 🡪 équilibre chimique**

* ic est négative

Rq : dans le cas général d’une réaction électrochimique : vs= i où n est le nb d’e- échangé lors de la réaction redox.

Transition : Les électrons étant donnés au métal, ce transfert de charge va limiter la vitesse de réaction. Or la vitesse de transfert de charge dépend du potentiel à l’électrode. On va donc tracer le lien entre le potentiel à l’électrode et la vitesse de réaction, c’est-à-dire l’intensité électrique.

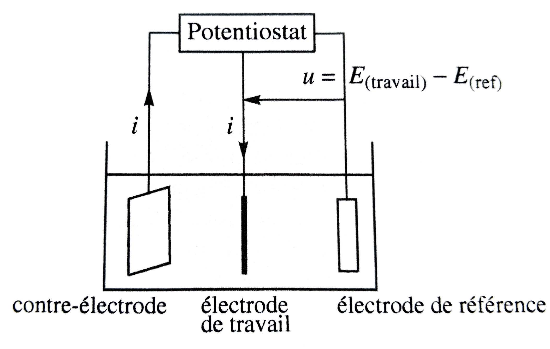
1. Tracé des courbes intensité-potentiel

Diapo : Montage 3 électrodes

Nécessité d’un montage à 3 électrodes :

* A chaque valeur de l’intensité imposée, mesure de la ddp entre l’électrode de travail et électrode de référence à potentiel connu et constant.
* Si un courant traverse l’électrode de ref, son potentiel varie (car dépendant de i )
* pour que le courant issue de l’électrode de travail circule tout de même , on ferme le circuit avec une contre-électrode
* Le voltmètre mesure la ddp Travail-Ref tout en bloquant le courant (impédance d’entré très grande)
* le générateur impose la ddp Contre-électrode – Travail et l’ampèremètre mesure le courant.

**[5]p310**

Rq : il existe une variante avec un potentiostat, qui ajuste automatiquement la ddp pr que la valeur du potentiel de travail mesuré soit égale à une valeur prédéfinie. Il ajuste en permanence la ddp à appliquer (tps de réponse de la boucle de rétroaction ~microseconde). Le potentiostat joue à la fois le rôle de générateur et d’opérateur qui ajuste la ddp appliquée par le générateur en fonction de l’indication lue sur le millivoltmètre.

On va tracer la courbe intensité potentiel pour le couple redox (Fe3+/Fe2+) :

**[2]**

Expérience 1 : Obtention de la courbe i-E pour le couple (Fe3+/Fe2+) (électrode de platine)

* On utilise un potentiostat pour faire l’acquisition automatique, dire quelque mots sur le potentiostat (permet d’imposer la ddp sans faire varier le potentiel à l’électrode de ref, qui est ici l’ECS )
* Devant le jury : Faire la courbe par acquisition automatique avec Synchronie. Si ça ne fonctionne pas, prendre une dizaine de points

Tracer l’allure de la courbe i-E **au tableau**

* Devant le jury : déterminer E(i=0), Eeqexp = 0,437 ± 0,005 mV, à comparer à

E0th = 0,68 − 0,244 = 0,436mV

**i > 0 🡪 ia-ic > 0 🡪 ia>ic 🡪 réaction d’oxydation 🡪 écrire réaction**

**[3]p196**

sur la courbe

**i<0 🡪 réaction de réduction 🡪 écrire réaction**

Rq : Si surtension, la définir (cf II-1) )

Transition : On repère plusieurs tendances pour la courbe i-E, on va comprendre dans la suite quels sont les phénomènes en cause à chaque fois.

**[2]p264 et [7]p65**

Expérience 2 : Lancer la synthèse de l’eau de javel sous hotte (démarrer le chronomètre ~10 min de réaction)

* Mettre dans un bécher V0= 100mL de NaCl à [Cl-]= 5mol/L et une électrode de graphite(anode) et une de fer (cathode). Le tout placé sous agitation magnétique
* Appliquer une tension de 5 à 6 V (0,5 A)

1. Influence du milieu sur l’allure des courbes
2. Transfert de charge

Comme nous l’avons dit plus tôt, la réaction électrochimique impliquant un transfert d’électron avec un métal, la cinétique de ce transfert va influencer l’allure de la courbe i-E.

Diapo Transfert de charge (courbe : [l[ien](http://pohon.free.fr/lecture_membre.php?file=ech_c1_courbes_intensite_potentiel)])

On défini :

**[5]p312**

**Surtension anodique / cathodique : tension ηa/c = Ea/c – E(i=0) à appliquer pour avoir un courant détectable.**

Ce seuil de détection n’est généralement pas donné.

On constat qu’il existe des cas où **il n’y a pas de surtension** : une seule valeur de E pour laquelle i=0, comme c’était le cas pour le couple **{(Fe3+/Fe2+) ; électrode de platine}.**

On dit que c’est un **système rapide.**

Lorsqu’il existe une **surtension élevée (**appelée **seuil), le système {couple redox ; électrode} est lent.** C’est généralement lié à un grand changement de structure, lorsque le transfert d’e- est compliqué. Il faut forcer la réaction en imposant une grande ddp.

Le caractère lent ou rapide d’un système, la valeur des surtensions, dépend de l’électrode utilisé ! Diapo Transfert de charge (tableau [5]p313)

Transition : On a expliqué l’allure des courbes près de i= 0, maintenant on va expliquer d’où vient les plateaux constatés dans le cas du fer.

1. Transport de matière

La réaction électrochimique se passant à la surface de l’électrode, un des phénomène limitant la vitesse de réaction est le transport des réactifs à l’électrodes.

Plusieurs phénomènes peuvent alors jouer :

Diapo : Transport de matière

**[5]p308**

* **Diffusion (effet de l’hétérogénéité du potentiel chimique)**
* **Migration (effet du champ EM sur les particules chargées)**
* **Convection (effet d’un mouvement d’ensemble du fluide)**

Cependant :

* Sous agitation on voit apparaitre une couche immobile de solution près de l’électrode, appelée couche de Nernst, à cause de la viscosité de l’eau
* On ajoute des espèces conductrices inertes (qui ne réagissent pas comme KCl, KNO3) qui vont bouger sous l’action du champ 🡪 électrolyte support. Le champ alors ressenti par les réactifs est trop faible pour expliquer l’apport de ces derniers à l’électrode.

**DONC : Dans la couche de Nernst, seulement de la diffusion régit par me loi de Fick :**

**où jm :** vecteur densité volumique molaire de courant de matière

**[4]p317**

D : coefficient de diffusion de l’espèce (dépend de sa taille)

C : Concentration volumique molaire de l’espèce

Diapo : diffusion

* Or **i =**  et si le profil de concentration est linéaire dans la couche de Nernst δ :

**i = = -**

**Pour l’oxydation, i doit être > 0, or oxydation :**

* **Formation de l’oxydant à l’électrode :**

**i > 0**

* **Consommation du réducteur à l’électrode :**

Lorsque la concentration de l’espèce est nulle à l’électrode, on voit l’apparition d’un courant limite anodique ou cathodique constant 🡪 **palier de diffusion**

Diapo : diffusion

**Il existe deux cas particuliers où on n’observe pas de palier de diffusion :**

* **Électrode métallique participant au couple**
* **Solvant participant au couple**

Transition : Que se passe-t-il si plusieurs espèces Redox sont présentes ? (Tjs le cas sans une solution acqueuse)

1. Cas de plusieurs espèces électroactives

**[5]p319 -321**

Expérimentalement le courant mesuré est la somme des contributions dues à chacune des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler.

Prenons le cas de la courbe i-E du titrage de NO3-(aq) par Fe2+(aq) juste avant l’équivalence.

Diapo : courbe i-E du titrage de NO3-(aq) par Fe2+(aq) juste avant l’équivalence

Paramètre important : **domaine d’inertie électrochimique du solvant** (le montrer pour le cas de l’eau)

Si la variation du potentiel est trop important, on va oxyder l’eau ou réduire les ions H+ , les autres réactions redox seront alors très lente : **En dehors des murs du solvant , les intensité des réactions électrochimiques sont indétectables.**

Ce domaine dépend des électrodes car elle dépend des surtensions pour le solvant.

On dit :

**Espèce électroactives : sa vague d’oxydation ou de réduction est comprise entre les deux murs du solvant.**

Transition : Nous avons appris à lire es courbe i-E, appliquons-les maintenant à des situations concrètes.

1. Applications
2. Retour sur l’expérience introductive

Diapo : i=f(E) du fer dans l’eau

Dans la configuration vu au début de la leçon, le clou en fer joue le rôle de la cathode et de l’anode car les réaction d’oxydation et de réduction se fond à sa surface. Dans ce cas **ia=|ic|** lors de la réaction électrochimique.

**On peut donc dire qu’il y a une réaction électrochimique entre deux espèces si et seulement s’il existe un potentiel telle que i=0, ce potentiel est appelé potentiel mixte.**

Lorsque l’on regarde la courbe i-E du fer dans l’eau, on remarque qu’un tel potentiel existe pour l’oxydation du fer par l’eau **🡪 potentiel mixte = potentiel de corrosion**

Mais pour l’oxydation du fer par le dioxygène, il existe toute une plage de potentiel pour laquelle i=0, le potentiel mixte n’est donc pas défini 🡪 pas d’oxydation du fer par le dioxygène dans cette configuration 🡪 **blocage cinétique**.

Transition : un ajoutant une autre électrode et en imposant une ddp suffisante, on peut forcer la réaction 🡪 électrolyse

1. Electrolyse, courbe i=f(E) à deux électrodes

**[5]p327**

Lorsqu’il y a deux électrodes en solution, l’oxydation et la réduction se font sur des électrodes différentes, le transfert d’électrons se fait à travers un circuit électrique reliant ces deux dernières. Comme il n’y a pas d’accumulation de charge dans le circuit, les e- doivent être produits et consommés à la même vitesse 🡪 **ia=|ic|.**

**Electrolyse préparative : électrolyse permettant de former des espèces chimiques**

Méthode utilisée industriellement pour former du dichlore ou de l’eau de Javel (ClO-(aq))

Diapo : nécessité d’une électrolyse

**[2]p264 et [7]p65**

Expérience 2 : Lancer la synthèse de l’eau de javel sous hotte (démarrer le chronomètre ~10 min de réaction)

* Éteindre le générateur et noter le temps de réaction Δt

Diapo : synthèse de l’eau de javel

Lors de l’électrolyse, le passage d’un courant de 0,5A permet de synthétiser du dichlore Cl2, ce diclore peut être directement récupéré pour d’autres synthèse ou alors laissé dans le milieu qui est basique. Or en milieu basique il se dismute suivant :

**Cl2(aq) + 2HO-(aq) = H2O(l) + Cl-(aq) + ClO-(aq)**

Formant ainsi de l’eau de Javel ClO-(aq).

Lors de l’électrosynthèse, la circulation d’électrons a donc permis la synthèse de ClO-(aq), mais tous les électrons n’ont pas contribué à cette tâche. Pour connaitre le taux d’électrons qui ont effectivement servit à la synthèse, on définit :

**Rendement faradique :**

**or , et lors de la dismutation nformé(ClO-)=nconsommé(Cl2) = .**

**Donc :**

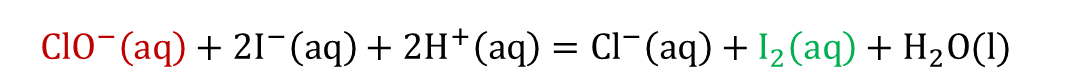
On va déterminer la quantité de matière d’ion hypochlorites formés grâce à un titrage indirect :

**[1]p292**

Diapo : dosage de l’eau de javel

Expérience 3 : dosage de l’eau de javel

* Mettre V1 = 5 mL de la javel synthétisée, 10 mL de KI à 15% (ou 5%) et en dernier 5mL d’acide éthanoïque à 3mol/L



n(I2) = n(ClO-)

* Titrer avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol/L ( Faire en préparation et ajuster la concentration pour avoir une équivalence vers 10mL) puis faire devant le jury **Veq = ?**

**Donc [ClO-] = = et** au finale la quantité de matière de Javel formée est :

**nexp(ClO-) = [ClO-]\* V0**

Rq =

Rq : connaitre les procédés industriels [[lien](https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/)]

CCL : Les courbes i-E ont mis en évidence le phénomène de corrosion : oxydation d’un métal par l’eau. L’électrolyse permet d’éviter cette dernière en déposant une couche protectrice sur l’électrode corrodable : méthode d’électrozingage