

# LC29 – CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

29 novembre 2016

Jérémy Sautel & Alexandre Michel

*Remplaçant de prof de Chimie!*  
PETER PAN INSULTANT RUFFIO

## Niveau : L2

## Commentaires du jury

Rien dans le book, mais le rapport 2016 indique que la notion de courbe intensité/potentiel est globalement mal maîtrisée.

## Bibliographie

✦ *Expériences Red-Ox*, Cachau

→ Plusieurs protocoles sur le tracé de courbes  $i(E)$  et les différents paramètres qu'ils permettent d'étudier.

✦ *HPrépa Chimie MP*, Durupthy

→ Chapitre rigoureux sur l'électrochimie et les mécanismes qu'elle met en jeu.

✦ *Tout en un Chimie MP*, Mesplède, Mathevet

→ Très clair sur le formalisme de la cinétique électrochimique.

## Prérequis

- Oxydoréduction.
- Diagrammes potentiel-pH.
- Notions d'électricité.

## Expériences

- ✦ Attaques comparées du fer et du zinc par  $H^+$ .
- ✦ Courbe de polarisation du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .
- ✦ Anode sacrificielle.

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Cinétique électrochimique</b>	<b>2</b>
1.1	Vitesse de réaction et intensité . . . . .	2
1.2	Mécanismes de la réaction électrochimique . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Courbes intensité/potentiel</b>	<b>3</b>
2.1	Principe . . . . .	3
2.2	Paliers de diffusion . . . . .	4
2.3	Influence du transfert de charges . . . . .	5
2.4	Mur du solvant . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Principales applications</b>	<b>6</b>
3.1	Pile ou électrolyse? . . . . .	6
3.2	Anode sacrificielle . . . . .	7

## Introduction

Lorsque l'on trempe une plaque de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un fort dégagement gazeux correspondant à la réduction de  $H^+$  en  $H_2$ , tandis que Zn est oxydé en  $Zn^{2+}$ . Si on réédite la même expérience avec du fer à la place du zinc, on observe un dégagement gazeux beaucoup plus faible. Pourtant l'étude du diagramme E-pH du fer suggère que thermodynamiquement, son oxydation en  $Fe^{2+}$  devrait se produire. On en déduit que c'est en fait la cinétique qui contrôle la réaction, et c'est pourquoi on se propose d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques, afin de justifier et préciser l'argument de contrôle cinétique dans le cas présent.

## 1 Cinétique électrochimique

### 1.1 Vitesse de réaction et intensité

➤ Mesplède, Mathevet

Généralement, pour une réaction chimique, on définit la vitesse de réaction  $v$  comme la dérivée de l'avancement  $\xi$  de la réaction étudiée :

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} \quad (1)$$

Ici, on s'intéresse à une réaction d'oxydo-réduction et on prend comme convention pour un demi-couple donné :

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_{Red}}{dt} = -\frac{dn_{Ox}}{dt} \quad (2)$$

Par ailleurs, on se propose d'écrire l'intensité  $i$  du courant circulant de l'anode (lieu de l'oxydation) vers la cathode (lieu de la réduction). C'est la convention que nous choisissons.

$$i(t) = \frac{dq}{dt} \quad (3)$$

Ce courant est du aux électrons, qui vont toujours de l'anode vers la cathode. Donc la charge  $dq$  allant de l'anode vers la cathode durant  $dt$  correspond à  $dq = -e dN$  où  $dN$  est le nombre d'électrons circulant durant  $dt$ . Ce nombre s'exprime simplement et vérifie  $dN = \mathcal{N}_A n d\xi$  où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro,  $n$  le nombre de moles d'électrons impliquées pour un avancement d'une mole, et  $d\xi$  l'avancement de la réaction durant  $dt$ . D'où

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{-e \mathcal{N}_A n d\xi}{dt} = -e \mathcal{N}_A n \frac{d\xi}{dt} = -n \mathcal{F} v(t) \quad (4)$$

$\mathcal{F}$  est le Faraday : charge absolue portée par une mole d'électrons, il vaut  $\mathcal{F} = e \mathcal{N}_A = 96500$  C/mol.

Vu que  $i$  a été pris de l'anode vers la cathode, le courant  $i_a$  entrant sur l'anode vaut  $i_a = -i = +n \mathcal{F} v(t)$ , et le courant  $i_c$  entrant sur la cathode vaut  $i_c = +i = -n \mathcal{F} v(t)$ .

C'est pourquoi la convention de tracé des courbes intensité/potentiel, que nous allons étudier par la suite, prévoit un courant positif à l'anode et négatif à la cathode.

Maintenant, nous sommes munis d'un lien simple entre la vitesse de réaction, grandeur qui nous intéresse, et l'intensité du courant, grandeur que nous pouvons facilement mesurer. Mais avant de se lancer dans les mesures, il est important de réfléchir aux paramètres susceptibles d'influer sur la vitesse, et qui constitueront donc nos paramètres d'étude.

### 1.2 Mécanismes de la réaction électrochimique

➤ HPrépa p. 377

On considère une réaction électrochimique dont on a localisé l'oxydation et la réduction à l'aide de deux électrodes reliées par un conducteur externe à la solution. Au voisinage d'une électrode, il existe une couche intermédiaire dans laquelle oxydants et réducteurs présents dans la solution peuvent échanger des charges avec l'électrode.

Remarquons que le transfert de charges sera d'autant plus rapide que la surface de la couche intermédiaire, c'est-à-dire la surface d'électrode accessible, sera grande. En effet, les caractéristiques microscopiques propres à l'électrode

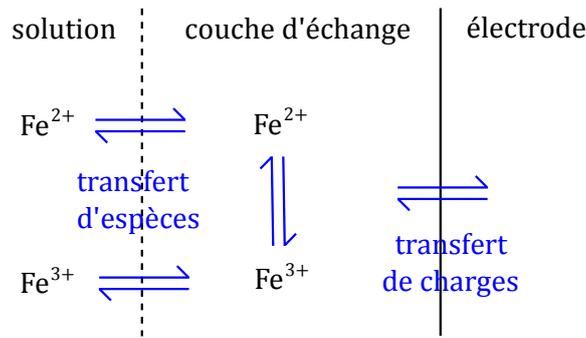


FIGURE 1 – Modélisation du mécanisme électrochimique au voisinage d'une électrode, ici avec l'exemple du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

et aux espèces chimiques en jeu vont déterminer un transfert de charge maximal par unité de temps et par unité de surface.

### Influence de la surface des électrodes sur la vitesse de la réaction

⚡ JMV

⊖ 1 min

On remplit deux boîtes de Pétri avec une solution d'acide chlorhydrique. Dans l'une on trempe une plaque de fer et dans l'autre de la limaille (poudre) de fer. Le dégagement gazeux est plus important dans celle où on a mis la limaille, puisque la surface d'échange est plus importante. Ceci confirme, qualitativement, le bien fondé de notre modélisation du mécanisme électrochimique.

On va s'intéresser maintenant de façon quantitative aux deux étapes de ce mécanisme qui impliquent des transferts de particules, donc des mouvements, et qui sont donc extrêmement influentes sur la cinétique de la réaction. Il s'agit du transfert de matière (piloté par la diffusion des espèces chimiques dans le solvant) d'une part, et du transfert de charge entre les espèces et l'électrode, d'autre part. La question cruciale sera de savoir lequel de ces deux transferts est cinétiquement déterminant...

## 2 Courbes intensité/potentiel

### 2.1 Principe

Il va s'agir ici d'imposer une différence de potentiel  $E$  entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (on a bien sûr  $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$  à l'anode et  $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$  à la cathode). Il y a donc un générateur de tension entre ces deux électrodes. On branche en série de ce générateur un ampèremètre permettant de mesurer le courant  $i_{exp}$  circulant entre les deux électrodes. Peu importe son orientation, car la convention de tracé vue précédemment nous indique  $i_a = |i_{exp}|$  et  $i_c = -|i_{exp}|$ . La mesure de ces courants va nous permettre d'étudier la cinétique de la réaction. C'est bien, mais on voudrait tracer  $i_a$  en fonction du potentiel  $E_a$  de l'anode et  $i_c$  en fonction du potentiel  $E_c$  de la cathode. Pour ce faire on immerge une électrode au calomel saturé (ECS) dans la solution, en guise de référence de potentiel. Ne reste alors qu'à brancher deux voltmètres : l'un entre l'ECS et la cathode, qui nous donne  $E_c - E_{ECS}$  et l'autre entre l'ECS et l'anode, qui nous donne  $E_a - E_{ECS}$ . Signalons que pour être dans les conditions standard, l'ECS ne doit être parcourue par aucun courant. Remarquons enfin que si on étudiait séparément l'anode  $i_C = f(E_c)$  et la cathode  $i_a = f(E_a)$ , on aurait les **courbes de demi-vague** du système.

### Tracé des courbes $i(E)$ pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

⚡ Cachau, p. 256

⊖ 10 min

On monte donc l'expérience suivant les prescriptions qui viennent d'être décrites : montage à trois électrodes dans un mélange d'une solution de sel de Mohr (pourvoyeuse d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) et d'une solution de trichlorure de fer (pourvoyeuse

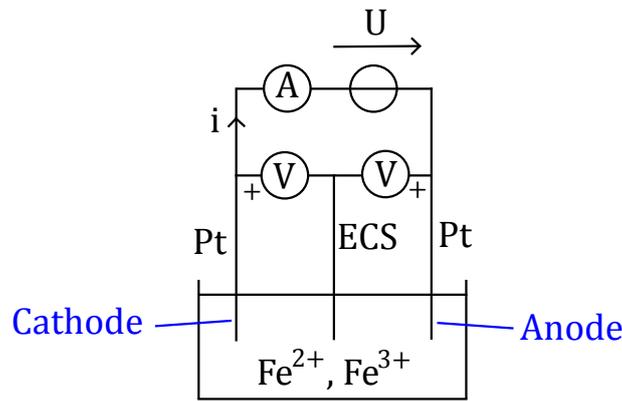
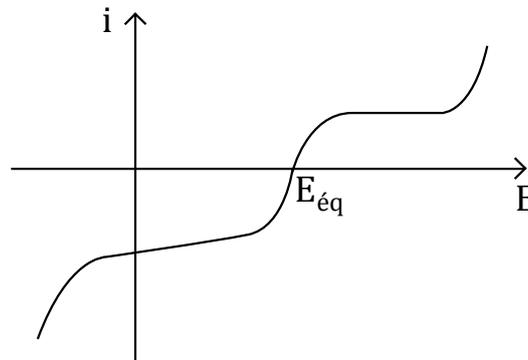


FIGURE 2 – Principe du montage à trois électrodes.

d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ ), toutes deux à 0,1 mol/L et introduites à raison de  $V = 20$  mL. Vu qu'une mole de sel de Mohr fournit une mole de  $\text{Fe}^{2+}$  et qu'une mole de trichlorure de fer fournit une mole de  $\text{Fe}^{3+}$ , le mélange d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi obtenu est équimolaire. Précisons enfin que la cathode et l'anode sont des électrodes de platine.

- On a effectué en préparation le relevé des potentiels et des courants anodiques et cathodiques pour plusieurs tensions délivrées par le générateur. Remarquons que notre système fonctionne en électrolyse.
- On reprend ici quelques points pour compléter la courbe.
- Remarque importante : les potentiels  $E_a$  et  $E_c$  étant mesurés par rapport à l'ECS, il faut les augmenter de  $E_{ECS} = 0,244$  V si on entend les tracer dans le cadre de la référence usuelle de potentiel  $E_{ESH} = 0$  V.

FIGURE 3 – Allure de la courbe de polarisation du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur électrodes de platine.

La courbe globale obtenue est la **courbe de polarisation** du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  est légèrement en deça du potentiel de référence du couple  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$  V. On voit que dès que l'on s'écarte du potentiel d'équilibre, le courant augmente. En vertu de la proportionnalité entre  $i$  et  $v$ , c'est le signe d'une vitesse de réaction importante : on en conclut que le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est **rapide sur électrode de platine**. Par ailleurs, la tension imposée par le générateur se traduira selon cette courbe par des potentiels  $E_a$  et  $E_c$  de part et d'autre de  $E_{eq}$ , de sorte que  $i_a = -i_c$ . On met ici le doigt sur la notion de point de fonctionnement du système électrochimique.

On note toutefois que l'intensité ne semble pas poursuivre sa croissance de façon régulière lorsqu'on s'éloigne trop du potentiel d'équilibre. L'allure de la courbe indique même l'existence de paliers... Comment expliquer ceci ?

## 2.2 Paliers de diffusion

On avait évoqué tout à l'heure l'influence du transfert d'espèces entre la solution et la couche d'échanges avec l'électrode. Pour un système rapide, c'est-à-dire analogue à celui que nous venons d'étudier, l'échange de charges avec

l'électrode ne pose aucun problème d'un point de vue cinétique. Mais encore faut-il disposer d'espèces présentes dans la couche d'échange... Aussi on peut supposer que la diffusion des espèces dissoutes, de et vers l'électrode, va finir par devenir l'étape cinétiquement déterminante. En effet, considérons que dès que  $\text{Fe}^{2+}$  atteint la couche d'échange avec le platine de l'anode, il cède un électron et devient  $\text{Fe}^{3+}$ . Alors, à partir d'un certain courant  $i$ , on consomme une quantité  $n_0$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en un temps suffisamment petit pour être du même ordre que celui que cette quantité  $n_0$  met à arriver à l'électrode. La concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  aura donc le profil suivant au voisinage de l'anode :

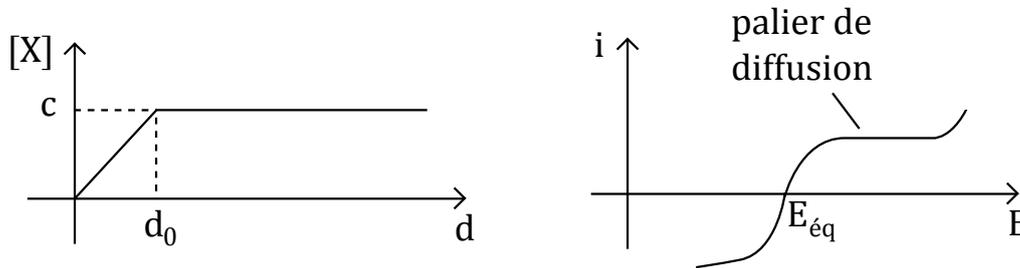


FIGURE 4 – A gauche : profil de la concentration en réactif (par exemple,  $\text{Fe}^{2+}$  au voisinage de l'anode) en fonction de la distance à l'électrode, lorsque la diffusion est l'étape cinétiquement déterminante. A droite : palier de diffusion.

On ne peut alors plus augmenter le courant puisque la vitesse de diffusion des espèces en solution le limite : c'est le **palier de diffusion**. On a la même chose avec la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  au voisinage de la cathode, ce qui explique l'existence de paliers de diffusion de part et d'autre du potentiel d'équilibre. Néanmoins, puisqu'on a toujours  $i_a = -i_c$ , c'est l'espèce diffusant le moins vite qui va imposer une même valeur absolue du courant  $i$  pour les deux paliers de diffusion.

↓ On a donc bien cerné l'allure de la courbe de polarisation dans le cas d'un couple rapide sur les électrodes utilisées (on peut parler de système rapide), tel que celui qui a été étudié ici. Qu'en est-il dans le cas d'un système lent ?

### 2.3 Influence du transfert de charges

Dans le cas d'un système lent, la courbe de polarisation est en fait différente. La lenteur du système signifie en effet que l'on peut s'éloigner du potentiel d'équilibre sans que la vitesse de réaction n'augmente. Celle-ci reste nulle sur une certaine plage de potentiel, et ce en raison d'une barrière d'énergie à franchir pour que les espèces dissoutes échangent des électrons avec les électrodes. On retrouve alors l'idée que la rapidité d'un couple n'est pas intrinsèque à celui-ci, mais dépend éminemment des électrodes utilisées. Par ailleurs, la gamme de potentiel sur laquelle le courant est nul peut être appelée surtension anodique ou cathodique à vide, suivant l'électrode sur laquelle le transfert de charges est le plus lent, qui est donc cinétiquement déterminante.

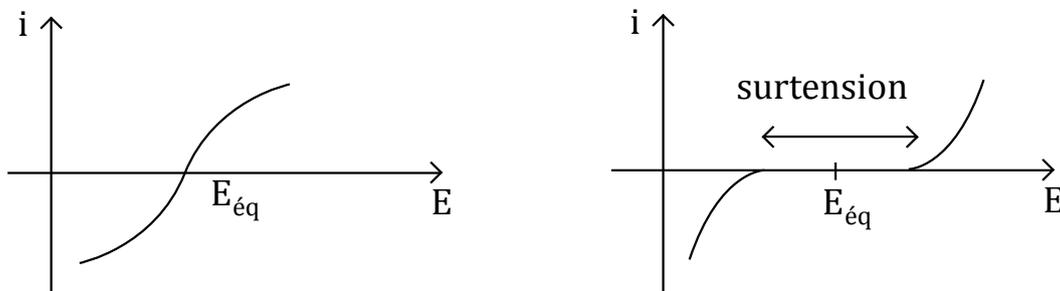


FIGURE 5 – Allure de la courbe de polarisation pour un système rapide (à gauche) et pour un système lent (à droite).

Il faut donc vaincre ces surtensions à vide, par la différence de potentiel imposée, pour voir apparaître des courants non négligeables. L'analyse menée sur la vitesse de diffusion étant toujours valide, les courbes obtenues pour un système lent finiront à leur tour par être limitées par la diffusion...

Mais le palier de diffusion est-il une fatalité? Gageons que non (puisqu'après tout, nous n'en avons aucune preuve), et poursuivons nos investigations : que se passe-t-il alors si on continue à augmenter la différence de potentiel entre l'anode et la cathode?

## 2.4 Mur du solvant

Revenons ici, pour plus de simplicité, au cas étudié expérimentalement du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur électrodes de platine. On a vu qu'on arrivait, à partir d'une certaine tension imposée par le générateur, aux paliers de diffusion. Néanmoins,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  n'est pas le seul couple Red-Ox présent. Notre solvant (l'eau, pour info) appartient lui-même à deux couples Red-Ox, de sorte que si on impose une différence de potentiel suffisamment élevée, on va réaliser l'électrolyse de l'eau (hydrolyse). On va ainsi obtenir une nouvelle contribution au courant circulant entre les électrodes : on parle de vagues successives. Les courbes  $i(E)$  s'envolent alors de leurs paliers de diffusion pour repartir à la hausse. Leur aspect conduit à appeler ce phénomène le **mur du solvant**. Rappelons que dans le cas de l'eau, celui-ci apparaît pour  $U > 1,23 \text{ V}$ , modulo les éventuelles surtensions (car on n'oublie pas ce qu'on a vu à la section précédente, à savoir la possibilité d'un contrôle cinétique par le transfert de charges au niveau des électrodes) :

- anodique due au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur électrode de platine ;
- cathodique due au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  sur électrode de platine.

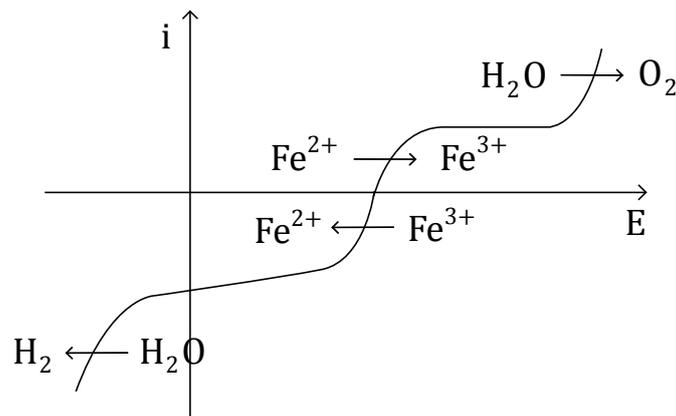


FIGURE 6 – Interprétation de la courbe de polarisation en fonction des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu.

Maintenant que nous avons brossé cette étude de la cinétique électrochimique, avec notamment la mise en évidence du contrôle cinétique soit par la diffusion, soit par le transfert de charges, il semble important de dégager quelques unes de ses applications. En effet, nous pouvons maintenant analyser les phénomènes électrochimiques à la lumière des courbes  $i(E)$ .

## 3 Principales applications

### 3.1 Pile ou électrolyse ?

Si on est en présence de deux couples Red-Ox en solution, avec deux électrodes reliées par un fil conducteur, on peut légitimement se poser la question de savoir si un courant va circuler spontanément dans le fil ou non. Bien sûr, il faut que la réaction entre les deux couples soit thermodynamiquement permise : une analyse en à l'aide des potentiels-standards nous informe sur ce point. Mais cela ne suffit pas pour conclure : on a besoin de la connaissance des courbes  $i(E)$  des couples étudiés, sur les électrodes utilisées. Deux cas se présentent :

- il existe un point de fonctionnement à  $i \neq 0$ , c'est-à-dire un potentiel commun aux deux électrodes qui donne un courant anodique et un courant cathodique non nuls et exactement opposés. On a alors réalisé une pile, et on peut remplacer le fil conducteur par l'impédance de notre choix... Et ça peut être beaucoup de choses, comme par exemple un circuit  $RC$  dans le cas d'un flash d'appareil photo. Mais il faut alors mettre beaucoup de piles en série puisqu'on veut charger le condensateur sous environ 300 V!
- pour tout potentiel commun aux deux électrodes, on a soit  $i_c = 0$ , soit  $i_a = 0$ . Pour trouver un point de fonctionnement à  $i \neq 0$ , il faut donc imposer entre les deux électrodes une différence de potentiel  $U$  permettant de vaincre la surtension inhérente au système. On réalise alors une électrolyse. Là, les applications industrielles sont nombreuses...

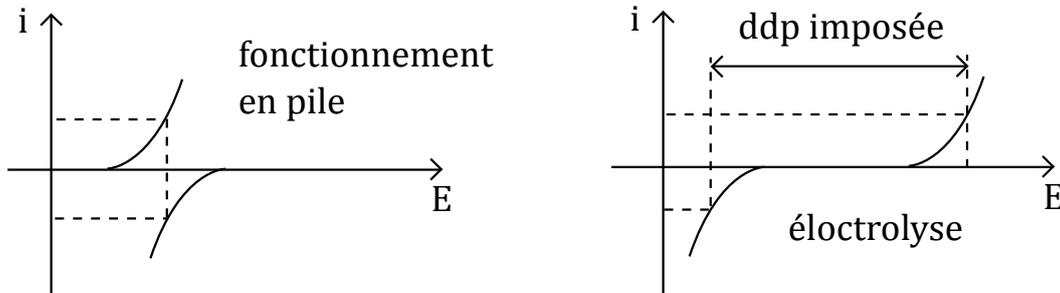


FIGURE 7 – Représentation des deux cas décrits. À gauche la pile et à droite l'électrolyse.

A noter que toutes choses étant égales par ailleurs, un simple changement des électrodes (par exemple, électrodes d'argent au lieu d'électrodes de platine) est susceptible de faire passer le système d'un cas à l'autre. C'est ici l'influence de la cinétique de l'échange de charges entre les ions et l'électrode qui joue. En cela, l'étude de la cinétique électrochimique d'un système est essentielle pour décider de son fonctionnement en pile ou en électrolyse.

La goutte d'Evans (goutte d'eau sur plaque de fer) constitue une pile de concentration où la cathode se situe sur les bords de la goutte : c'est là que l'oxygène est réduit en  $\text{HO}^-$  du fait d'une meilleure aération. L'anode se situe au centre de la goutte : c'est là que le fer est oxydé. Cet exemple est particulièrement intéressant car il permet de mettre en évidence le fait qu'une réaction électrochimique peut bien sûr être catalysée, notamment par des électrolytes. Ainsi, si on ajoute du sel  $\text{NaCl}$  à la goutte d'Evans, les échanges de charges se feront plus rapidement entre la cathode et l'anode. On a réduit la résistance interne de notre pile de concentration. Ainsi donc, le sel marin  $\text{NaCl}$  catalyse la corrosion du fer : c'est pourquoi la passerelle Eiffel de Biarritz rouille bien plus vite que la tour Eiffel... Heureusement, sa surface est bien moins grande, ça limite les frais de peinture!

Remarquons enfin que l'on peut créer des systèmes pouvant fonctionner en pile mais que l'on peut également soumettre à l'électrolyse pour les recharger : c'est le cas de l'accumulateur au plomb.

### 3.2 Anode sacrificielle

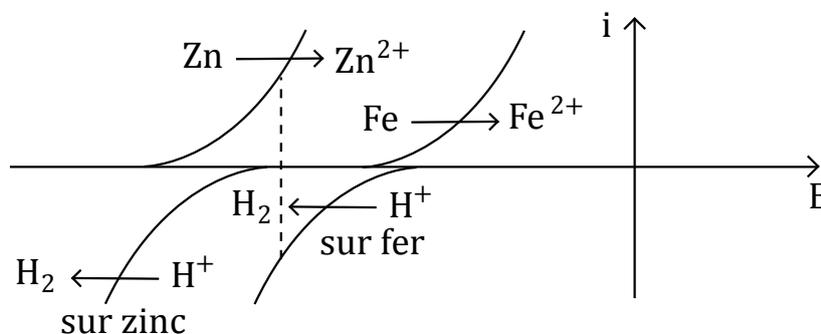


FIGURE 8 – Courbes  $i(E)$  d'oxydation du zinc, d'oxydation du fer, de réduction du proton sur électrode de zinc et sur électrode de fer.

Considérons ici connues les courbes  $i(E)$  des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (sur électrode de zinc, donc),  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  (sur électrode de fer, de même),  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur électrode de zinc et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur électrode de fer. On observe d'ores et déjà l'importance de la nature de l'électrode puisque les deux dernières courbes citées sont loin d'être confondues! On retrouve une fois

encore l'importance de la cinétique de l'échange de charges avec les électrodes, vue plus haut.

Les courbes présentées ici vont régir la cinétique de réaction dans le cas d'une électrode de zinc et d'une électrode de fer reliées par un fil conducteur et plongées dans une solution d'acide chlorhydrique. En effet, on voit que la réaction la plus rapide, obtenue par le point de fonctionnement donnant le courant le plus élevé, est celle de l'oxydation du zinc accompagnée de la réduction de  $H^+$  sur l'électrode de fer. Puisque nous avons admis le tracé de ces courbes, vérifions au moins qualitativement nos conclusions.



### Anode sacrificielle



⊖ 1 min

On trempe une électrode de fer et une électrode de zinc, reliées par un fil conducteur, dans une solution d'acide chlorhydrique : on observe un fort dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer, mais c'est l'électrode de zinc qui se dissout. On peut le prouver en versant de la soude dans la solution : à partir d'un certain volume, nécessaire pour consommer les  $H^+$  présents, on aura un précipité blanc. Ce test est caractéristique de la présence d'ions  $Zn^{2+}$ . En conclusion, on a protégé le fer de la corrosion.

Enfin, revenons sur l'expérience introductive : on voit que si seul le zinc est présent, le courant de fonctionnement est bien plus fort que si seul le fer est présent. Ceci implique que la vitesse de réaction est beaucoup plus importante dans le cas du zinc, et par là même, explique l'importance supérieure du dégagement gazeux pour le zinc. En quelque sorte, la boucle est bouclée!

## Conclusion

On a donc au cours de cette leçon, dessiné le cadre théorique élémentaire permettant l'étude de la cinétique électrochimique. Ensuite, par des considérations physiques élémentaires, on a pu commenter l'étude expérimentale de la cinétique d'un système rapide :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur électrode de platine. Les comportements ainsi dégagés et justifiés nous ont enfin permis d'expliquer quelques phénomènes majeurs mettant en jeu l'électrochimie, et notamment d'expliquer notre expérience introductive à la lumière de tous les tenants et aboutissants du sujet.

**Ouverture :** Toutes les notions vues s'appliquent bien sûr à la cinétique des corrosions humides, et ont également de nombreuses applications dans le domaine industriel : hydrométallurgie du zinc par exemple.