

# LC30 - CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

27 novembre 2015

””

Marianne Berland & Karen Monneret

..

**Niveau : CPGE**

**Commentaires du jury**

*Cette leçon est arrivée l'année dernière mais je n'ai pas trouvé de commentaires sur cette leçon.*

**Bibliographie**

- *Chimie tout-en-un, MP-PT, B. Fosset* → Cours.
- *Chimie MP-PT, Grécias* → Cours.
- *De l'oxydoréduction à l'électrochimie, Vauchier* → Cours.
- *La Chimie expérimentale 1, JFLM* → Manipulations.
- *Des expériences de la famille Réd-Ox - CAPES, Cachau* → Manipulations.

**Prérequis**

- cinétique homogène ;
- électrocinétique ;
- thermodynamique réactions d'oxydoréduction ;
- phénomène des transport de matière.

**Table des matières**

<b>1 Cinétique de l'oxydoréduction</b>	<b>2</b>
1.1 Lien entre vitesse de réaction et intensité . . . . .	3
1.2 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique : courbe $i=f(E)$ . . . . .	3
1.3 Montage à trois électrodes . . . . .	4
<b>2 Allure des courbes intensité potentiel</b>	<b>5</b>
2.1 Transfert de charge limitant . . . . .	5
2.2 Transfert de matière limitant . . . . .	6
<b>3 Deux types de réactions</b>	<b>8</b>
3.1 Réaction forcée : électrolyse . . . . .	8
3.2 Réaction spontanée : phénomène de corrosion . . . . .	8

## Introduction

**cf. Gréças p.241** Nous avons vu dans une précédente leçon que nous pouvions prévoir la thermodynamique des réactions. On va partir de ce que l'on sait là-dessus pour étudier la réaction d'électrolyse de l'eau. Le but de cette expérience est de produire du dihydrogène.  $H_2$  est utile dans les piles à combustibles : on produit de l'électricité. De plus, c'est bien pour l'environnement : on parle de "pile propre" car elle ne produit que de l'eau et de l'électricité. 4% de la production mondiale de  $H_2$  est produit par électrolyse.

Comment produire du  $H_2$ ? L'eau intervient dans deux couples d'oxydoréduction :

–  $O_2/H_2O$  de demi-équation  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$  (oxydation - anode)

–  $H_2O/H_2$  ou  $H^+/H_2$  de demi-équation  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (réduction - cathode)

L'électrolyse de l'eau est donnée alors par :  $2H_2O(l) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

Par la règle du gamma en figure 1, il faut appliquer une ddp de 1.23 V pour que cette réaction ait lieu.

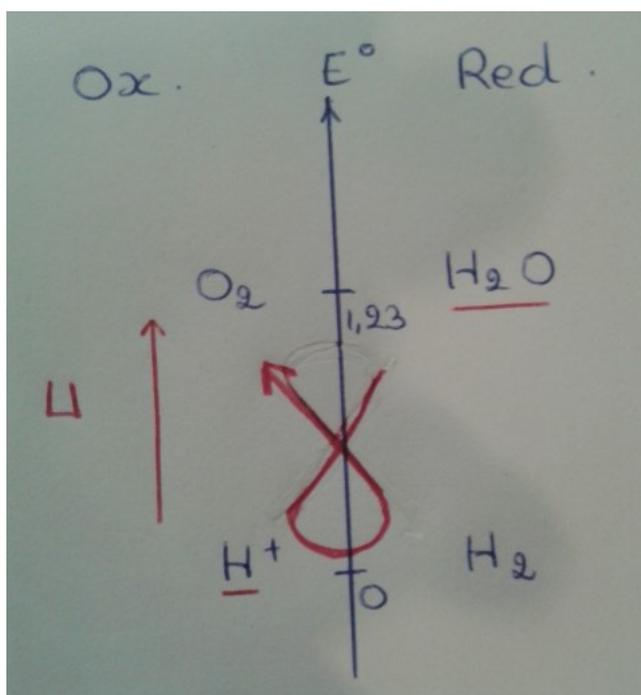


FIGURE 1 – Règle du gamma.

**EXPERIENCE** : Electrolyse de l'eau *Bordas TS spé p.54-55*

On met  $E=1.23$  V de tension. La réaction n'a pas lieu. Pourquoi? Il y a un autre aspect (autre que thermodynamique) à prendre en compte : c'est l'aspect cinétique des réactions électrochimiques.

## 1 Cinétique de l'oxydoréduction

**cf. Gréças p. 183**

réaction chimique : réaction d'oxydoréduction directement en solution aqueuse, les électrons n'existent pas à l'état libre. ( $\rightarrow$  cinétique homogène, déjà vu)

réaction électrochimique : les électrons sont échangés entre une électrode (conducteur métallique solide) et les corps en solution. Elle se déroule à la surface d'un solide. ( $\rightarrow$  cinétique électrochimique)

## 1.1 Lien entre vitesse de réaction et intensité

cf. Fosset p.234

On s'intéresse à la réaction d'oxydation de l'eau :  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ .

La vitesse de réaction est définie par :

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

La charge des électrons est donnée par  $dq = -nFd\zeta = -4Fd\zeta$ , avec F la constante de Faraday (charge par mole d'électrons), n le nombre d'électrons échangés et on définit le transfert des électrons pendant dt par le courant compté positivement :

$$i = -\frac{dq}{dt} = 4F\frac{d\zeta}{dt} = 4Fv$$

On généralise à :  $i = nFv$

- si la réaction à l'électrode est une oxydation alors  $i = i_a > 0$  (courant anodique).
- si la réaction à l'électrode est une réduction alors  $i = i_c < 0$  (courant cathodique).

On peut également définir une vitesse surfacique  $v_s$  telle que :  $i = nFSv_s$  avec S la surface de l'électrode.

Ainsi, le courant à l'électrode sera d'autant plus grand que :

- que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction est grand.
- que la surface de l'électrode est grande.
- que la vitesse de réaction est grande.

Pour s'affranchir de la surface de l'électrode, on peut faire des études avec la densité de courant :  $j = \frac{i}{S}$ .

## 1.2 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique : courbe $i=f(E)$

cf. Verchier p.198

On a vu que  $i \propto v$ .

Nous allons maintenant voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.

- A l'équilibre  $i=0$ ,  $E = E_e = E_{Nernst}$ .
- Si  $E_{appliquée} > E_e$  alors, d'après Nernst, la concentration en oxydant [Ox] augmente. On a donc oxydation (cf. Figure 2).
- Si  $E_{appliquée} < E_e$  alors la concentration en réducteur [Red] augmente. On a donc réduction.

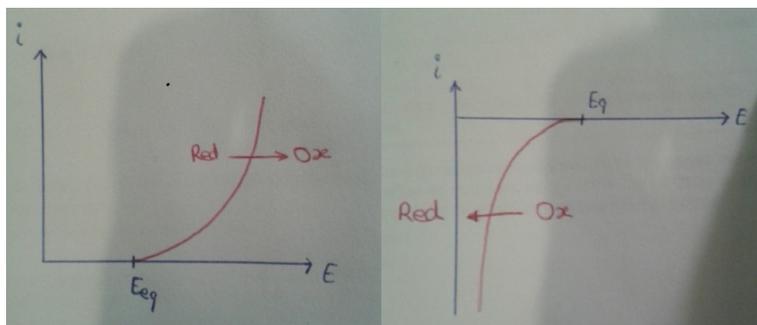


FIGURE 2 – Courbes  $i(E)$  de l'oxydation (à gauche) et de la réduction (à droite).

Mais comment trace-t-on ces courbes  $i=f(E)$  ?

### 1.3 Montage à trois électrodes

cf. Fosset p.235

- Afin de pouvoir tracer la courbe  $i(E)$  de l'électrolyse de l'eau, nous utilisons un montage à trois électrodes.
- l'électrode de travail est l'électrode dont on établit la courbe intensité-potentiel.
  - l'électrode de référence permet de mesurer la différence de potentiel de la réduction ou de l'oxydation ayant lieu sur l'électrode de travail. Le courant ne doit pas passer dans celle-ci car son potentiel doit rester constant.
  - Ainsi, on utilise une troisième électrode : l'électrode de contre-réaction, où se déroule la réaction complémentaire de l'électrode de travail. On mesure également son potentiel.

**EXPERIENCE** : Tracé des courbes  $i=f(E)$  pour l'électrolyse de l'eau - Cachau p.222-223 et Grécias p.243

Le schéma représentant l'électrolyse de l'eau est présenté en figure 3. Il est composé de deux électrodes de platine et d'une ECS. Deux voltmètres sont placés sur le montage, un pour mesurer la ddp anodique relié en parallèle à la borne + de l'électrolyseur et à l'ECS à la borne com et un pour la borne - de l'électrolyseur et l'ECS pour la ddp cathodique. Un ampèremètre est placé dans le montage pour mesurer le courant circulant dans l'électrolyseur.

Pour différentes valeur de courant, on relève les potentiels  $E_c$  et  $E_a$  ainsi que les courants  $i_a = i$  et  $i_c = -i$ ,  $i$  étant le courant mesuré par l'ampèremètre (cf. 3).

Expérimentalement, on vérifie que que :  $\Delta E = U_{min} + \eta_a - \eta_c + ri$ .

- Graphiquement, on peut mesurer une surtension anodique.
- On peut mettre en évidence les gaz formés à chaque électrode et ainsi valider les équations REDOX aux électrodes.

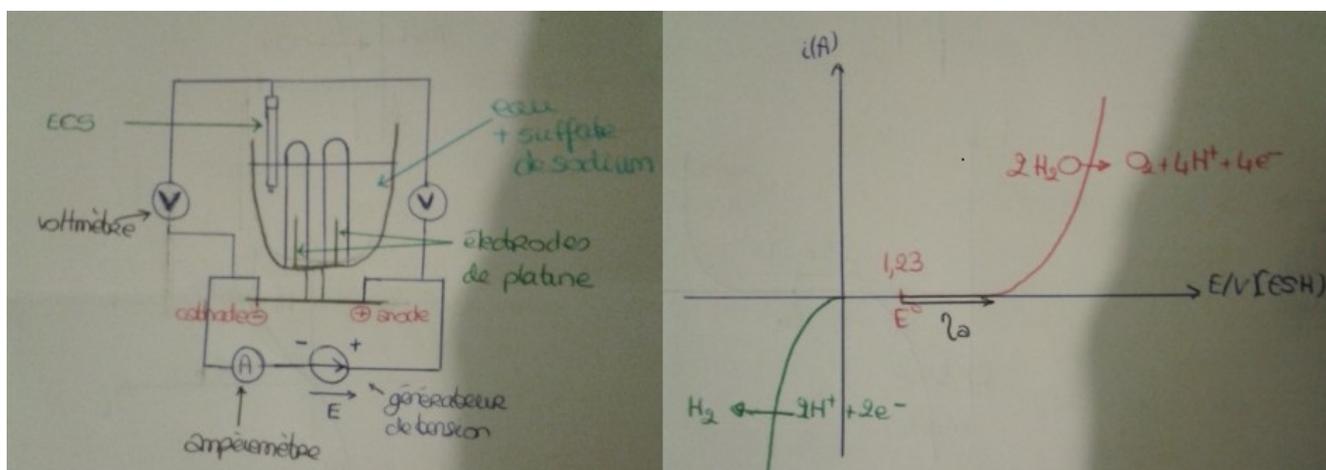


FIGURE 3 – Montage à trois électrode pour l'électrolyse de l'eau (à gauche). Courbe  $i(E)$  de l'électrolyse de l'eau (à droite).

→ Toutes les courbes  $i(E)$  n'ont pas cette allure là. On observe lors de certaines expériences des paliers, des surtensions, etc... On va dans la prochaine partie, expliquer l'allure de ces courbes. Pour cela, il faut se ramener à ce qu'il se passe microscopiquement près de l'électrode.

## 2 Allure des courbes intensité potentiel

cf. Grécias p. 186

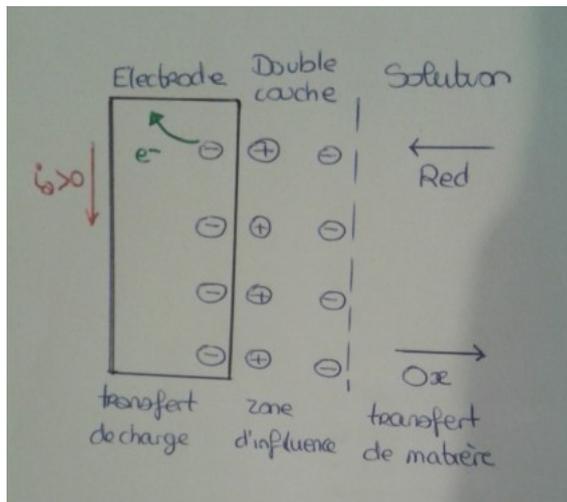


FIGURE 4 – Réaction électrochimique au bord d’une électrode.

Sur la figure 4, est représentée la réaction électrochimique d’oxydation. Le réducteur s’approche de l’anode, qui subit alors une oxydation. Les électrons sont collectés par l’électrode qui devient chargée négativement. Elle attire donc des cations qui eux-mêmes attirent des anions : on parle de double couche. Pendant ce temps l’oxydant s’éloigne de l’électrode. Nous allons voir que ce transfert électronique est limité par différents facteurs.

### 2.1 Transfert de charge limitant

Hypothèse : l’ECD est le transfert électronique au niveau de l’électrode.

En figure 5, est présenté les courbes  $i(E)$  des deux couples étudiés lors de l’électrolyse de l’eau. On rappelle que les électrodes sont en platine.

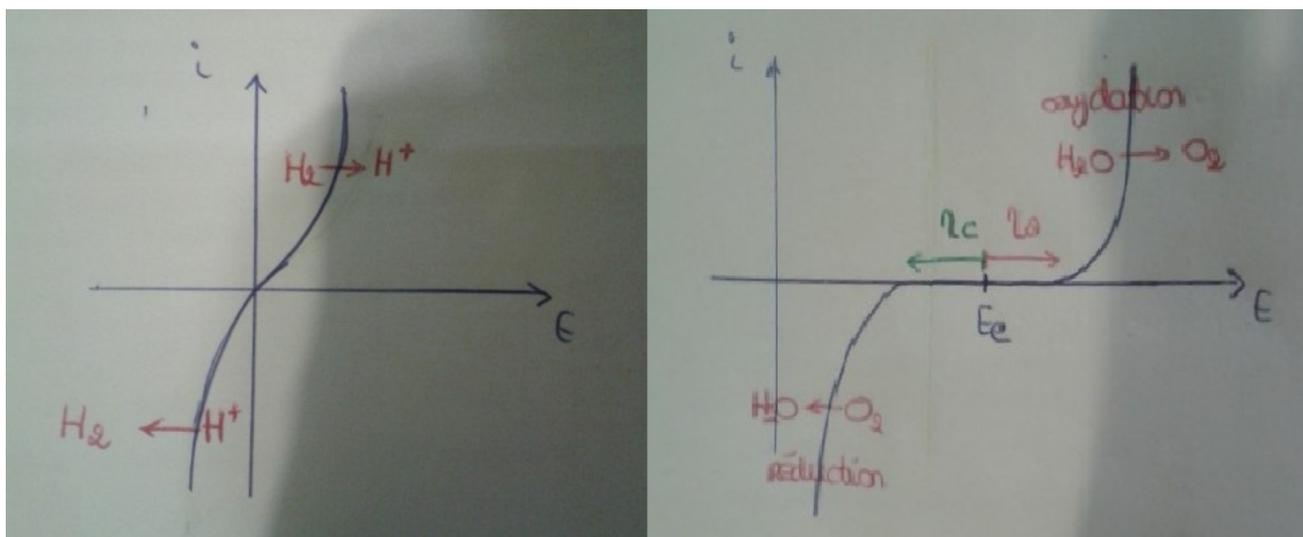


FIGURE 5 – Courbes  $i(E)$  d’un couple lent et rapide.

**Système rapide :**

A l'aide du montage des 3 électrodes, on peut étudier la courbe  $i(E)$  du couple  $H^+/H_2$ .

A  $i=0$  A, on a  $E = E_e$ , le potentiel par rapport à l'ESH. Donc  $E=0$  V.

Si  $E \neq E_e$ , l'intensité  $i$  prend des valeurs importantes et  $\frac{di}{dE}$  est très grand.

Si  $E > E_e$ , la vitesse d'oxydation est supérieure à la vitesse de réduction est l'on observe l'oxydation : on parle de vague d'oxydation.

Si  $E < E_e$ , la vitesse de réduction domine et l'on observe la réduction : on parle de vague de réduction.

Si l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs de  $E$  voisine de  $E_e$ , on dit alors que le système est rapide.

Pour ces systèmes, on a un faible changement de structure entre oxydant et réducteur : ce n'est "qu'un simple" transfert d'électrons.

**Système lent :**

Voyons la courbe  $i(E)$  du couple  $O_2/H_2O$ . On observe que  $i$  ne s'annule pas que pour la valeur  $E_e$ .  $\frac{di}{dE}$  est nul ou très faible sur une grande plage de  $E$  : c'est pour cela qu'on parle de système lent.

Ce système est défini par l'existence de surtensions autour de la valeur du potentiel standard  $E_e=1.23$  V. Pour  $E > E_e$ , on a un courant non nul à partir de la valeur  $E_a$ . On définit ainsi la surtension anodique  $\eta = E_a - E_e$ . Elle représente l'excès de tension qu'il faut, en plus du potentiel standard, pour que l'oxydation ait lieu. De même pour des valeurs de  $E < E_e$ , on définit une surtension cathodique  $\eta_c = E_e - E_c$  avec  $E_c$  la tension à partir de laquelle la réduction a lieu.

Le transfert de charge dépend de la complexité de la réaction (rupture/formation de liaisons chimiques) et également du matériau de l'électrode (type de métal et état de sa surface).

**2.2 Transfert de matière limitant**

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, l'électrode est appauvrie en l'espèce réagissante. Pour une oxydation anodique,  $i_{anode}$  dépend de la vitesse de réapprovisionnement de l'électrode, cad de la vitesse de diffusion du réducteur. Tant que les densités de courant sont faibles, la vitesse de diffusion est suffisante et ne limite pas la réduction. Mais pour des densités plus élevées, la concentration du réducteur tend à s'annuler et la réaction est limitée par la diffusion.

→ l'intensité atteint alors un palier, dit de diffusion. Ce phénomène est expliqué par la loi de Fick.

On considère une couche d'épaisseur  $\delta$  au voisinage de l'électrode (placé en 0 sur la figure 6). Au delà de  $\delta$ , la concentration du réducteur est celle de la solution, noté  $[Red]_{sol}$ . Nous prenons une modélisation simple unidimensionnelle : le mouvement de Red se fait dans le sens des  $x$  décroissant selon  $(-u_x)$ .

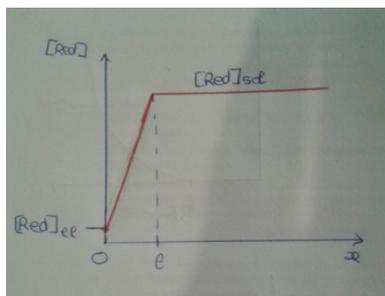


FIGURE 6 – Diffusion au bord d'une électrode.

La loi de Fick est :  $\vec{j}_D = -D_{red} \text{grad}[Red]$ .

On a alors :  $j_D = +D_{Red} \frac{[Red]}{dx} u_x = cte$  en régime stationnaire.

En intégrant de 0 à  $\delta$  on obtient :  $j_D = D_{Red} \frac{[Red]_{sol} - [Red]_{el}}{\delta}$ .

Lorsque l'on atteint le palier de diffusion, on a  $[red]_{el} \approx 0$  et on a que le courant anodique limité par la diffusion,  $i_{Da}$  est égale à :

$$i_{Da} = jS = j_D FS = nFSD_{Red} \frac{[Red]_{sol}}{\delta}$$

$j = \frac{i}{S}$  est une densité de courant électrique (charge par unité de temps et de surface) alors que  $j_D$  est une densité molaire de courant diffusif de matière (quantité de Red par unité de temps et de surface traversée).

L'intensité du courant limite de diffusion est proportionnelle à :

- la surface de l'électrode ;
- la concentration en solution de l'espèce qui rejoint l'électrode (ici Red) ;
- le nombre d'électrons échangés - la formule générale reliant  $j$  et  $j_D$  est  $\frac{j}{nF} = \frac{j_D}{\beta}$  avec  $\beta$  le coefficient stoechiométrique de Red.

### cas particuliers

- si l'électrode métallique elle-même participe au couple redox et est une réactif.
- si c'est le solvant lui même (présence en quantité considérable près de l'électrode).

définition : murs du solvant ; espèces électroactives

### 3 Deux types de réactions

#### 3.1 Réaction forcée : électrolyse

Les ions sulfates et les ions sodium ne sont pas électroactifs ils n'interviennent pas dans les réactions se produisant aux électrodes (cf. Figure 7).

Explication : cf. Gréças p.196

Point de fonctionnement à  $i = i_a = i_c$ .

Rendement : cf. Randon p.155

Théorique :  $I = \frac{dq}{dt} = n_e - Fv = 2Fv = 2F \frac{\delta\zeta}{\delta t}$

$d\zeta = n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_m} \rightarrow I\Delta t = 2F \frac{V_{H_2}}{V_m}$

D'où  $V_{H_2-th} = \frac{V_m I \Delta t}{2F}$

Expérimentalement :  $V_{H_2-exp} = \pi * R^2 h$  avec h la hauteur du tube à essai et R le rayon de ce tube.

On s'attend à avoir un rendement de 80%.

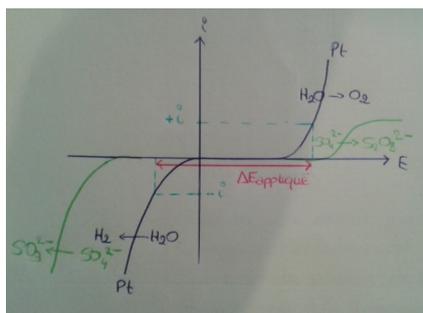


FIGURE 7 – Courbes  $i(E)$  des espèces présentes.

#### 3.2 Réaction spontanée : phénomène de corrosion

But : protection du fer des bateaux.

EXPERIENCE : JFLM 1 p.218-219 et Gréças p.197

Que se passe-t-il quand on met du fer dans de l'acide ?

Ce que prévoit la thermodynamique (cf. Figure 8) :  $Fe_{(s)} + 2H_{aq}^+ \rightarrow Fe_{aq}^{2+} + H_{2(g)}$  (oxydation du fer)

→ on observe des bulles autour du clou :  $H_2$ . De plus, on est en présence d'ions  $Fe^{2+}$  montrés avec des ions ferricyanure (formation d'un complexe de couleur bleue).

Le point de fonctionnement  $i_c = -i_a$  nous permet d'en déduire le potentiel mixte  $E_m$ .

Même expérience pour du zinc dans l'acide. Thermodynamiquement, on s'attend à l'oxydation du Zn :  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ . On observe des bulles (présence de  $H_2$ ) et par l'ajout de soude, on obtient un précipité blanc prouvant la présence de  $Zn^{2+}$ .

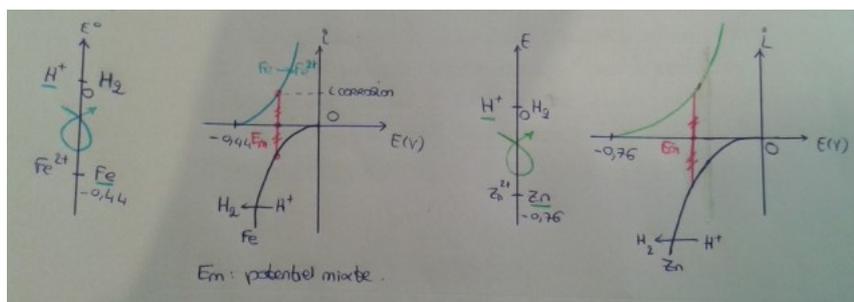


FIGURE 8 – Règle du gamma et courbe  $i(E)$  de l'oxydation du fer (gauche). Règle du gamma et courbe  $i(E)$  de l'oxydation du zinc (droite).

Que se passe-t-il si on met les deux métaux en contact dans de l'acide ? (cf. Figure 9)

Thermodynamiquement : les deux devraient s'oxyder.

Observation : On observe des bulles uniquement sur le fer.

Explication cinétique :  $Zn + 2H^+_{\text{au contact du fer}} \longrightarrow Zn^{2+} + H_{2\text{-au contact du fer}}$ .

On appelle cela une anode sacrificielle : le fer est protégé par le zinc qui va s'oxyder à sa place.

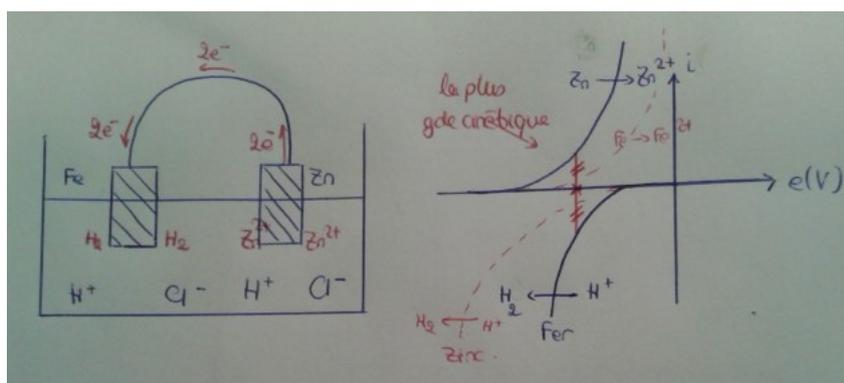


FIGURE 9 – Schéma du montage et courbe  $i(E)$  de l'expérience.

## Conclusion

On a vu au cours de cette leçon qu'en plus de l'aspect thermodynamique des réactions d'oxydoréduction, il faut prendre en compte l'aspect cinétique pour les comprendre entièrement. En effet, il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement. Nous avons introduit des notions de cinétiques électrochimiques par l'intermédiaire de courbes intensité potentiel et avons utilisé ces courbes pour expliquer deux types de réactions : les réactions forcées avec l'électrolyse et les réactions spontanées avec le phénomène de corrosion. Nous avons vu que des protections contre la corrosion sont possibles, notamment grâce aux procédés à anode soluble. Il existe d'autres procédés de protection tel que le revêtement, la passivation ou encore la protection électrochimique par courant imposé.