

LC30 : Cinétique électrochimique

Alexandre Koessler

Niveau : PT

Élément imposé

Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.

Prérequis

- thermodynamique chimique
- oxydoréduction
- diagramme E -pH
- cinétique chimique
- diffusion

Expériences

- ☞ oxydations de différents métaux
- ☞ courbe i - E du fer
- ☞ dosage du sel de Mohr

Références

- [1] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2e édition. édition, 2011.
- [2] Tristan Ribeyre. *Chimie : PC-PC*, 2e année un accompagnement au quotidien tout-en-un cours, exercices corrigés, approches documentaires conforme aux nouveaux programmes 2014*. Prépas Scientifiques. De Boeck, Louvain-la-Neuve, 2014.
- [3] [Cours de Martin Vérot](#)

Plan

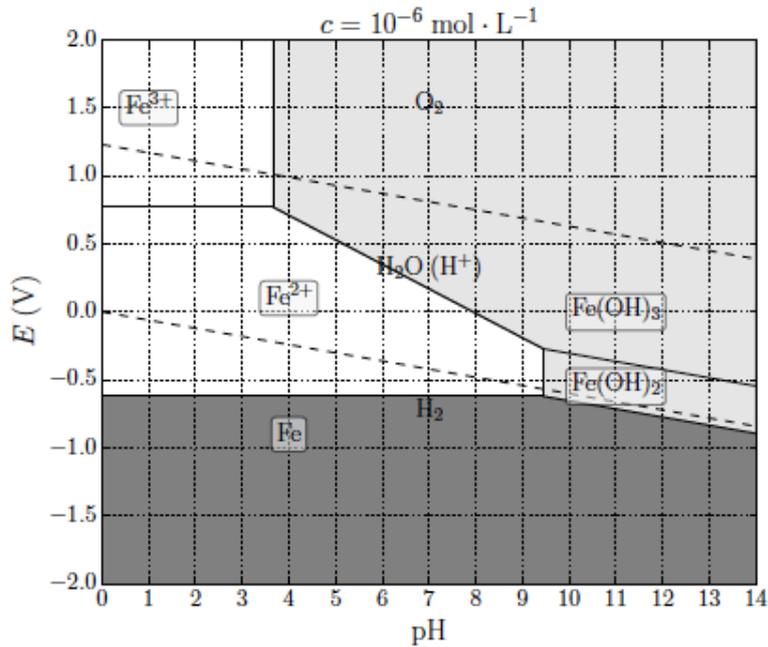
1	Vitesse de réaction en électrochimie	3
1.1	Lien avec l'intensité	3
1.2	Importance de la surface	4
1.3	Montage à trois électrodes	5
2	Courbes Intensité-Potentiel	6
2.1	Mesure expérimentale	6
2.2	Palier de diffusion	6
2.3	Transfert de charges	8
3	Applications	10
3.1	Superposition de courbes i - E	10
3.2	Titration potentiométrique	10

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
Surtension.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
Allure des courbes intensité-potentiel ou densité de courant-potentiel : <ul style="list-style-type: none"> • systèmes rapides et systèmes lents ; • nature de l'électrode ; • courant limite de diffusion ; • vagues successives ; • domaine d'inertie électrochimique du solvant. 	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes intensité-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions. Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes intensité-potentiel.
2. Phénomènes de corrosion humide	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel.
Potentiel de corrosion, intensité de courant de corrosion, densité de courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes intensité-potentiel.
Protection contre la corrosion : <ul style="list-style-type: none"> • revêtement ; • anode sacrificielle ; • protection électrochimique par courant imposé. 	Exploiter des tracés de courbes intensité-potentiel pour expliquer qualitativement : <ul style="list-style-type: none"> • la qualité de la protection par un revêtement métallique ; • le fonctionnement d'une anode sacrificielle. Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Introduction

On a vu dans une leçon précédente (*c.f.* LC25) les diagrammes potentiel-pH, regardons celui du fer : on voit que le fer s'oxyde dans l'eau.



Mais on sait que la rouille met longtemps à se former il y a donc un aspect cinétique.

Expérience

Oxydations de différents métaux - Yolo

Mettre différents métaux dans HCl à 1 M (mettre des gants et lunettes). Certains font des bulles pas d'autres (typiquement le plomb, ou alors le fer comparé à du zinc ou de l'argent). Puis on met en contact le fer et le zinc : les bulles sont sur le fer. Rien de tout cela ne s'explique thermodynamiquement.

1 Vitesse de réaction en électrochimie

Définition

Réaction électrochimique :

On appelle réaction électrochimique la réaction d'échange d'électrons entre un conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.

1.1 Lien avec l'intensité

Prenons l'exemple du fer (III) :



On a une réaction d'oxydoréduction ayant lieu sur un conducteur de platine par exemple. On veut quantifier la vitesse de la réaction que l'on écrit de façon habituelle :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = + \frac{dn(\text{Fe}^{3+})}{dt} = + \frac{dn(e^-)}{dt} \tag{2}$$

Comme la réaction met en jeu un transfert d'électrons nous avons l'idée que regarder l'intensité qui traverse le système peut nous donner une information : c'est ce que nous allons quantifier.

On peut relier facilement la quantité de matière d'électrons échangés à la charge échangée q grâce à la constante de Faraday $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$

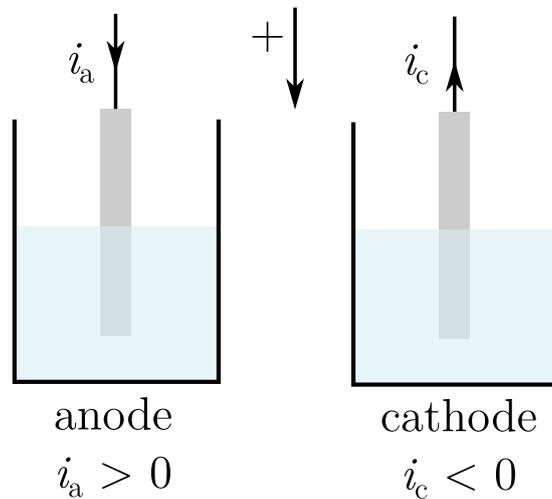
$$q = \mathcal{F} n(e^-) \quad \text{soit} \quad \left| \frac{dq}{dt} \right| = \mathcal{F} \left| \frac{dn(e^-)}{dt} \right| \quad (3)$$

On sait alors que le courant s'écrit en valeur absolue

$$i = \left| \frac{dq}{dt} \right| \quad \text{d'où} \quad i = \mathcal{F} |v| \quad (4)$$

L'intensité est le reflet de la cinétique électrochimique.

Par convention, l'intensité est définie positive pour une oxydation et négative pour une réduction.



On a alors de manière générale lorsque N électrons sont échangés pendant la réaction d'oxydoréduction :

$$\begin{cases} i_a = +N \mathcal{F} v_a \\ i_c = -N \mathcal{F} v_c \end{cases} \quad (5)$$

avec v_a la vitesse anodique et v_c la vitesse cathodique.

Pour une réaction électrochimique la vitesse globale de réaction s'écrit alors :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{N \mathcal{F}} = -\frac{i}{N \mathcal{F}} \quad (6)$$

1.2 Importance de la surface

👤 Expérience

Importance de la surface de contact - Yolo

Dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L, sont plongés un clou et de la limaille de fer (même masse à peu près). Ça marche vachement mieux avec la limaille parce que la surface de contact est beaucoup plus grande.

Il vaudrait mieux travailler avec des grandeurs surfaciques. Finalement c'est logique puisque dans notre définition on a dit que la réaction se passait en surface. On normalise alors par la surface A et on note les courants surfacique anodique j_a et cathodique j_c :

$$\begin{cases} j_a = +\frac{N\mathcal{F}}{A} v_a \\ j_c = -\frac{N\mathcal{F}}{A} v_c \end{cases} \quad (7)$$

On en déduit alors le lien entre la vitesse surfacique globale de la réaction $v_s = \frac{v}{A}$ et le courant surfacique global $j = \frac{i}{A}$:

$$v_s = -\frac{j}{N\mathcal{F}} \quad (8)$$

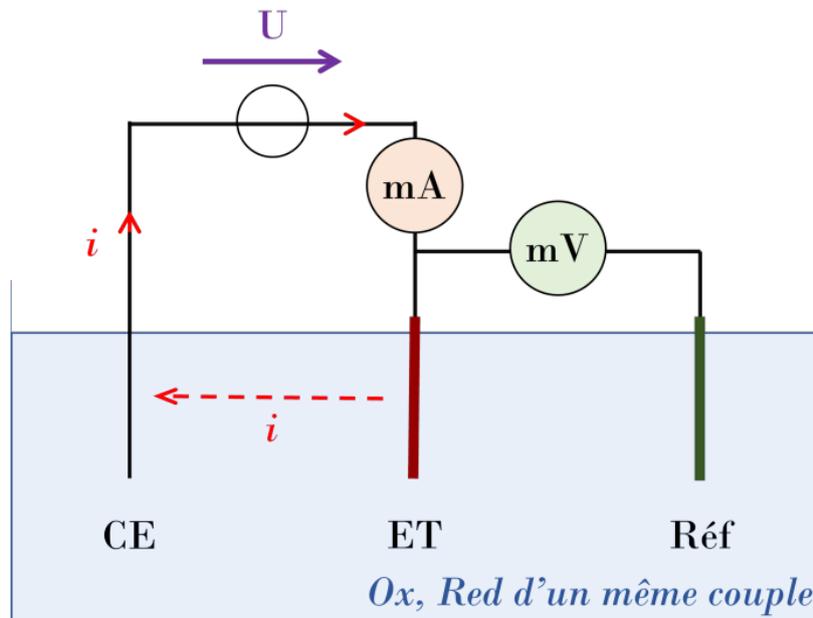
↓ Transition

On voit que la mesure courant va nous permettre d'évaluer la cinétique. Or la vitesse de réaction est aussi contrôlée par l'application d'une tension. Il faut mesurer les deux en même temps pour voir la dépendance en potentiel.

1.3 Montage à trois électrodes

Pour mesurer les deux, on pourrait penser à simplement utiliser une électrode de référence : montage à deux électrodes. Faire le schéma au tableau. Or on voit que le montage ne permet d'accéder simultanément au potentiel d'électrode appliqué E et au courant i : la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entraîne le passage d'un courant dans l'électrode de référence et ça peut modifier son comportement, sa composition. Du coup son potentiel ne sera plus celui de référence.

Pour remédier à ça, on fait plutôt un montage à 3 électrodes.



En fait on rajoute une contre électrode pour être le siège de la réaction opposée à celle ayant lieu à l'électrode de travail : assure le passage du courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé (il faut que sa surface soit largement plus grande pour qu'il n'y ait pas de limitation en courant).

↓ Transition

On va le faire pour les couples du fer.

2 Courbes Intensité-Potentiel

2.1 Mesure expérimentale

☞ Expérience

Tracé des courbes $i-E$ des ions fer II et III - [1]-p.226

Bien penser à agiter la solution et à vérifier que l'ECS est en bon état. Automatiser avec **Latis-Pro** (*c.f.* protocole iE).

Suivre exactement en descendant un peu plus bas à -10 pour la rampe. Retrancher la valeur du potentiel de l'ECS (0.244 V).

Si on trouve pas le potentiel de Nernst attendu (0.77 V paraît-il), c'est à cause des corrections de type Debye-Hückel qu'il faut apporter aux activités.

Dessiner au tableau au fur et à mesure que l'on explique pour retrouver finalement la courbe expérimentale.

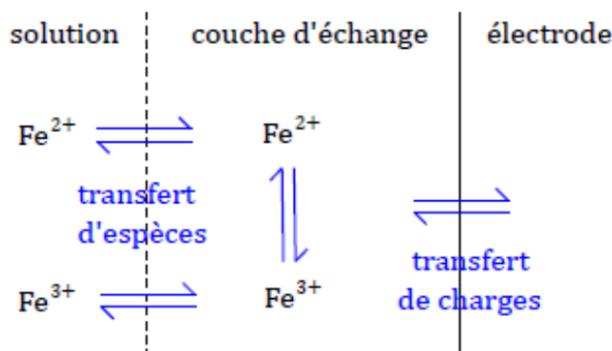
Lorsque que l'on se place à courant nul, on est à l'équilibre thermodynamique et le potentiel de l'électrode est donc donné par le potentiel d'équilibre thermodynamique de Nernst. On augmente alors doucement le potentiel de l'électrode et on voit apparaître un courant positif : on a oxydation des ions fer II en ions fer III (faire la flèche). De la même manière, si l'on diminue le potentiel à partir du potentiel d'équilibre on observe l'apparition d'un courant négatif : on a réduction des ions fer III en ions fer II. Si on continue d'augmenter ou de diminue le potentiel, on voit que le courant *i.e.* la vitesse de la réaction cesse d'augmenter et on atteint alors un palier.

↓ Transition

Mais d'où vient ce palier ?

2.2 Palier de diffusion

En fait il se passe plusieurs phénomènes au niveau de l'électrode :



On s'intéresse ici aux phénomènes de transfert d'espèces. Il faut en fait garder en tête que la réaction a lieu à la surface de l'électrode, il faut donc que les réactifs soient transportés jusque là pour que la réaction ait

effectivement lieu. Si on consomme les réactifs à la surface de l'électrode plus vite qu'ils n'arrivent alors cela va être ce transport qui va limiter la cinétique de réaction : c'est ce qui se passe ici au niveau des deux paliers. On les appelle **paliers de diffusion**.

On peut modéliser cet apport de matière au niveau des électrodes par un modèle assez simple qui se base sur de la physique que vous maîtrisez : le modèle convecto-diffusif de Nernst. Dans ce modèle, on suppose que deux phénomènes de transport agissent simultanément : la convection et la diffusion. La convection permet d'homogénéiser la solution si bien que la valeur de la concentration en réactif $c = c_0$ est la même partout. Fin partout sauf aux abords de l'électrode où c'est la diffusion qui assure le transport des réactifs. Cette zone de diffusion autour de l'électrode est appelée couche de Nernst et elle est d'épaisseur typique δ .

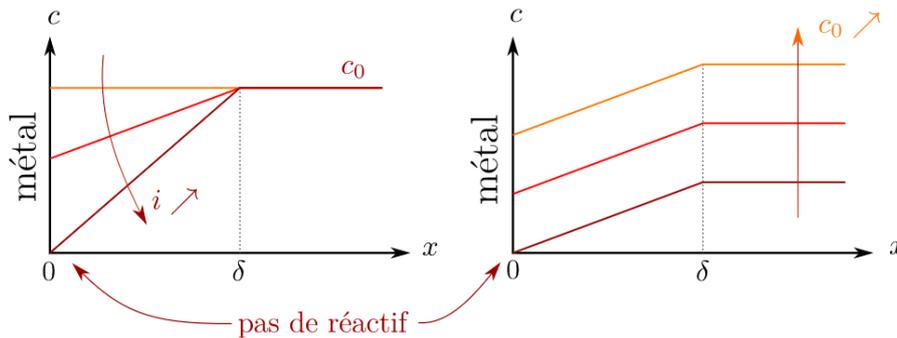
En faisant un modèle unidimensionnel simple, on peut établir l'expression du courant de diffusion limitant la cinétique de réaction. Pour cela on applique simplement la loi de Fick :

$$J_{\text{diff}} = -D \nabla c \quad \text{soit} \quad J_{\text{diff}} \approx -D \frac{c(x = \infty) - c(x = 0)}{\delta} \approx D \frac{c_0}{\delta} \tag{9}$$

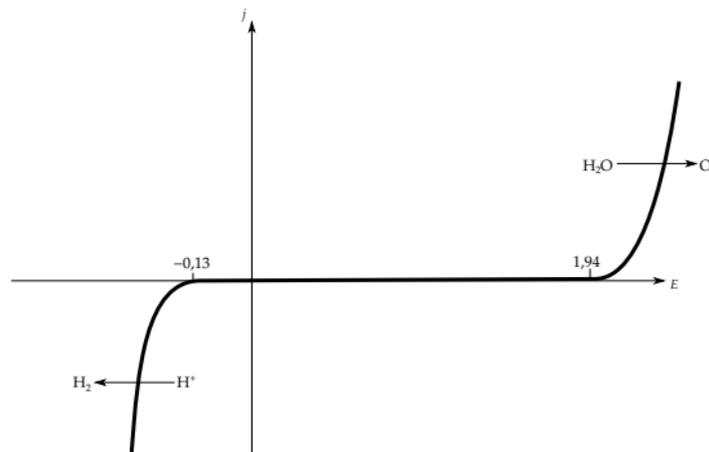
En supposant que l'espèce considérée est un réducteur qui s'oxyde en libérant N électrons, ce courant de diffusion correspond donc à un courant limite :

$$j_{\text{lim}} = N F D \frac{c_0}{\delta} \tag{10}$$

On remarque donc que ce courant limite est proportionnel à la concentration en réactif. Pour diminuer cette limite, on peut donc travailler en solution plus concentrée. Une autre manière d'augmenter le courant limite est de travailler avec une électrode de plus grande surface encore une fois.

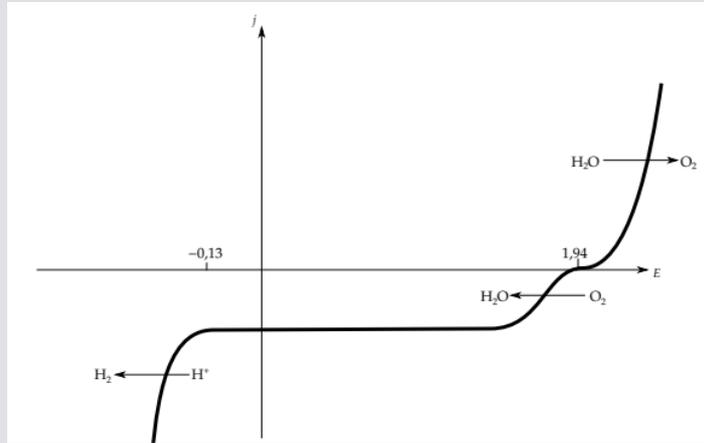


Dans le cas où le réactif constitue le solvant ou l'électrode, on comprend bien que l'on ne sera jamais limité par le transfert de matière. Ainsi on n'a pas de palier de diffusion, le courant ne finit jamais d'augmenter avec le potentiel, on parle alors de **mur du solvant**. On le voit bien sur la courbe $i-E$ de l'eau (tracé ici sur électrodes de platine)



Remarque

On peut avoir un palier de diffusion pour les couples de l'eau. Comme il y a un peu de dioxygène dissous dans l'eau, il est possible d'observer la vague de réduction du dioxygène dissous dans l'eau. La hauteur du palier est directement proportionnelle à la concentration en O_2 .



Cette remarque permet d'expliquer la corrosion par aération différentielle (c.f. LC27).

↓ **Transition**

Mais ce n'est pas le seul phénomène susceptible de limiter la cinétique de notre réaction !

2.3 Transfert de charges

On s'intéresse maintenant aux phénomènes de transfert de charges. Dans l'exemple des couples du fer, on observait un courant significatif dès que l'on s'écartait légèrement du potentiel d'équilibre. En réalité ce n'est pas toujours le cas, cela dépend du système électrochimique étudié.

Définition

Système électrochimique :

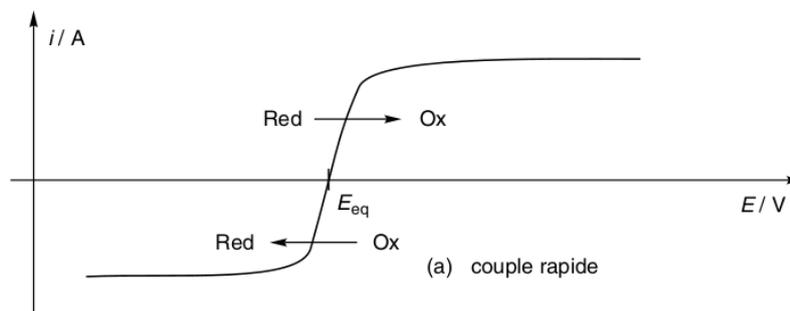
Ensemble formé par un couple d'oxydoréduction et une électrode

Dans certains cas, la réaction d'oxydoréduction correspond seulement à un échange d'électron. C'est le cas de l'oxydation des ions fer II en ions fer III. C'est un mécanisme rapide et donc dès que l'on applique un faible écart au potentiel d'équilibre, la réaction est observable. On parle alors de système rapide.

Définition

Système rapide :

Un couple rédox est dit rapide si une petite variation de potentiel autour du potentiel d'équilibre résulte en une variation mesurable de i .



Dans d'autres cas, la réaction est plus complexe et nécessite un réarrangement de liaisons. Elle est donc globalement plus lente et il faudra s'écarter davantage du potentiel d'équilibre pour observer un courant notable. On parle alors de système lent. C'est le cas de la réduction de l'eau sur la plupart des électrodes métalliques. Ces définitions se basent sur des exigences vagues. En effet, un courant significatif ne veut rien dire. Pour quantifier cela on définit la surtension associée à un système et à un courant donné comme l'écart au potentiel d'équilibre nécessaire pour observer ce courant donné.

Définition

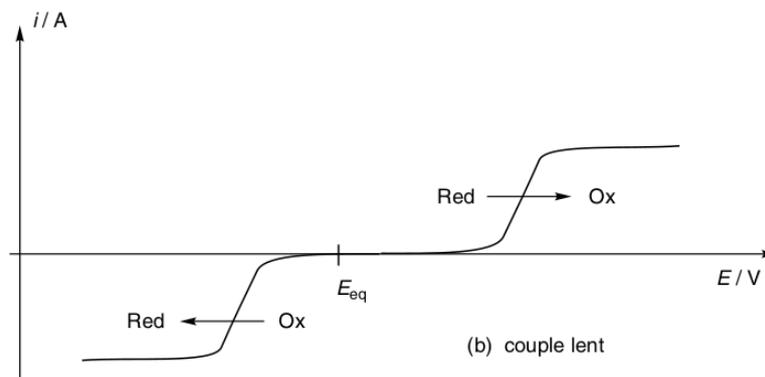
Surtensions :

On appelle **surtension anodique** η_a (resp. **cathodique** η_c) la tension additionnelle par rapport au potentiel de Nernst du couple considéré nécessaire pour mesurer une intensité positive (resp. négative) :

$$\begin{cases} \eta_a = E(i_a) - E_{Nernst} \\ \eta_c = E(i_c) - E_{Nernst} \end{cases} \quad (11)$$

En général, elles n'excèdent pas quelques volts. Pour un système rapide, les surtensions sont nulles.

Les surtensions sont des grandeurs algébriques ! Elles sont comptées positivement pour $\eta_a > 0$, négativement pour $\eta_c < 0$.

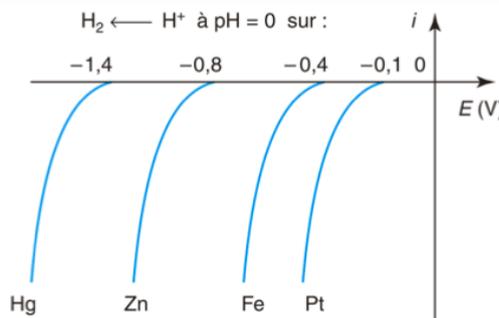


Définition

Système lent :

Un couple rédox est dit lent si une petite variation de potentiel autour du potentiel d'équilibre ne donne aucune variation de i mesurable.

La surtension et donc la limitation cinétique par transferts de charge dépend du système et non seulement du couple. On peut donc essayer de la contrôler (parfois on la veut grande !) en sélectionnant judicieusement les électrodes. Par exemple, la surtension de la réduction de l'eau croît comme Pt/Cu/Hg.



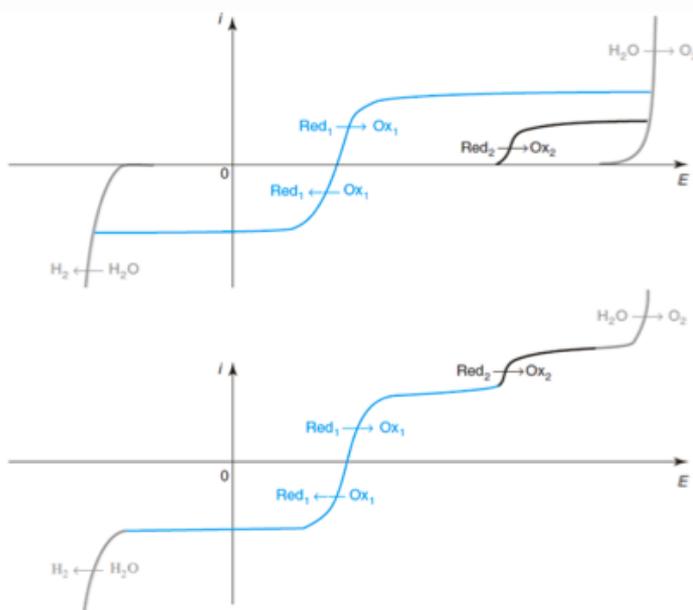
↓ Transition

Maintenant qu'on a compris les formes que peuvent prendre les courbes $i-E$, on va pouvoir s'en servir pour en superposer plusieurs et expliquer un titrage potentiométrique.

3 Applications

3.1 Superposition de courbes $i-E$

Par additivité des intensités, on va pouvoir sommer les courbes $i-E$ de plusieurs couples et obtenir facilement la forme de la courbe $i-E$ totale.



On se sert ici de l'exemple du titrage d'une solution de Fer II avec du cérium IV, les couples rédox sont :



Faire le schéma comme sur l'exemple en traçant la forme des courbes $i-E$ pour chacune des espèces présentes en solutions puis faire la forme de la courbe totale en indiquant les réactions d'oxydation ou de réduction avec des flèches superposés aux montées sur la courbe totale.

3.2 Titrage potentiométrique

Le titrage que l'on va faire repose sur l'équation suivante :



☕ Expérience

Dosage d'une solution de sel de Mohr - [1]-p.131

Dans le bouquin il dose le cerium IV, mais c'est pas grave il suffit d'inverser les rôle du fer et du cerium.

- Le dosage est effectué en milieu acide sulfurique 1 mol L^{-1} .

- La concentration en ion fer initiale vaut $c_0 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- Les coefficients de diffusion sont supposés égaux.
- Les deux couples sont supposés être rapides.
- Les potentiels apparents valent : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V/ESH}$, $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V/ESH}$.
- La dilution est négligée.
- Le titrage se fait en régime stationnaire (agitation).

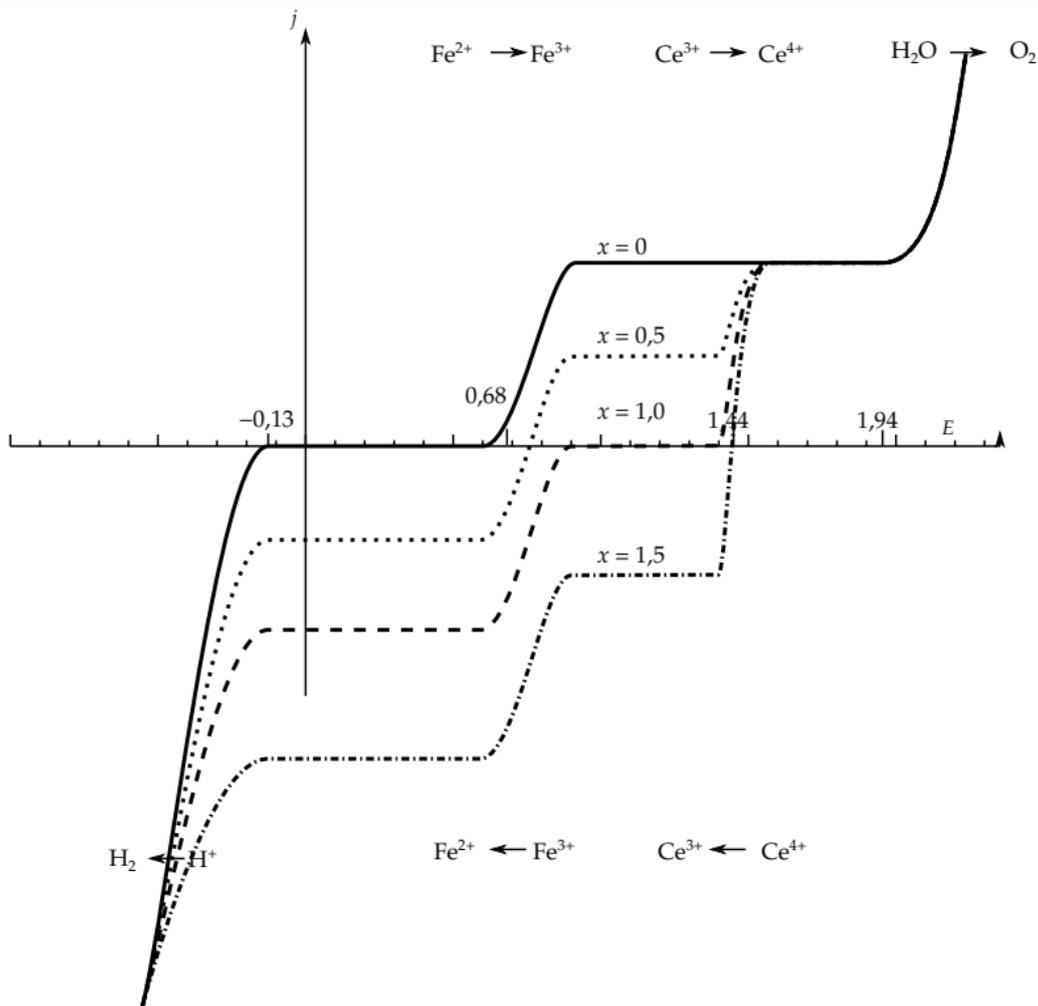
Les grandeurs sont exprimées en fonction de :

$$x = \frac{V(\text{Ce}^{4+})}{V_{\text{éq}}} \tag{14}$$

Le tableau d'avancement s'écrit

V	Fe^{2+}	+	Ce^{4+}	=	Fe^{3+}	+	Ce^{3+}
0	c_0						
$V < V_{\text{éq}}$	$c_0(1-x)$				xc_0		xc_0
$V > V_{\text{éq}}$			$c_0(1-x)$		xc_0		xc_0

On peut alors tracer la forme des courbes $i-E$ en fonction de l'avancement du titrage.



Montrer le programme de Thibault/Vincent pour la courbe animée.

Pour un titrage potentiométrique classique à une électrode indicatrice, la différence de potentiel étant donnée par rapport à une référence, l'évolution du potentiel peut être lue avec l'intersection de la droite $j = 0$.

- Avant d'avoir versé une goutte de cérium, le potentiel est un potentiel mixte entre le fer (II) en oxydation et les protons en réduction.
- Sinon, avant l'équivalence, le potentiel est proche du potentiel de Nernst du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
- À l'équivalence, il y a de nouveau un potentiel mixte entre le fer(III) et le cérium(III).
- Après l'équivalence, il est proche de celui du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Remarque

Pour stabiliser le potentiel à $x = 0$ et $x = 1$, il est possible d'imposer un micro-courant afin de ne pas se trouver dans la zone mal définie de potentiel due à un potentiel mixte.

Conclusion

Nous avons intégré les aspects cinétiques à l'étude des réactions d'oxydo-réduction. Nous avons vu que les prédictions thermodynamiques ne permettent pas de rendre compte à elle seule de la richesse des systèmes électrochimiques. Nous avons introduit un outil permettant de faire des prédictions de la cinétique des réactions électrochimiques : le diagramme intensité-potentiel. Nous avons également montré comment le construire. Les applications des courbes i - E sont nombreuses, car elles permettent d'interpréter plusieurs phénomènes : le principe des piles, des accumulateurs, des batteries, la corrosion, ... Le fait de connaître un système rapide offre également la possibilité de faire des dosages.