

LC 28 : Cinétique électrochimique

Sadek Al-Jibouri et Isabelle Safa

Niveau : PT

Prérequis

- équations rédox, pile électrochimique
- thermodynamique électrochimique : potentiel de Nernst, diagrammes de prédominance
- pH
- ESH, ECS
- titrages potentiométriques

Expériences

- ☞ exp introductive : Pb dans HCl/H₂SO₄
- ☞ courbe i-E de l'eau evtl
- ☞ courbe i-E Fe²⁺/Fe³⁺

Élément imposé : *Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.*

Références

[1] Pierre Grécias and Stéphane Rédoglia. *Chimie MP/MP* PT/PT**. Lavoisier, 2014.

Table des matières



1 La cinétique en électrochimie	2
1.1 Position du problème et conventions	2
1.2 Lien entre intensité du courant et vitesse de réaction	2
1.3 Montage à trois électrodes	3
2 Allure des courbes i-E	4
2.1 Allure proche du potentiel de Nernst d'un couple : transfert de charge limitant	4
2.1.1 Allure de la courbe pour un oxydant seul, pour un réducteur seul	4
2.1.2 Allure de la courbe i-E d'un couple	4
2.2 Paliers de diffusion : transport de matière limitant	5
2.3 Vagues successives	6
2.4 Limites posées par le solvant	6
3 Réactions spontanées en solution	7
3.1 Blocage thermodynamique	7
3.2 Potentiel mixte	7
3.3 Blocage cinétique	7

Objectifs pédagogiques

- lire une courbe intensité-potentiel

- pouvoir en déduire la cinétique des réactions rédox mises en jeu
- (*ajout après passage*) pouvoir l'utiliser pour un titrage (par exemple)

Expérience introductive



 Faire tremper une plaque de plomb dans de l'acide chlorhydrique, thermodynamique favorable mais cinétique empêche la réaction d'avoir lieu (normalement il y a réaction si Pb en contact avec platine, mais pour moi ça n'était pas flagrant).

Pourquoi cette réaction est-elle "bloquée" ? C'est tout l'objet de cette leçon.

1 La cinétique en électrochimie

1.1 Position du problème et conventions

Définition : Réaction électrochimique

Une **réaction électrochimique** se produit entre une **électrode** (*conducteur métallique solide*) et des espèces en solution.

L'étude cinétique d'une telle réaction tient compte de :

- la **vitesse des échanges électroniques** au niveau de la surface de contact. On parlera de **transfert de charges limitant** pour désigner la limite où la vitesse de ces échanges est celle qui limite la vitesse de réaction.
- la **vitesse du transport de matière** jusqu'à ou depuis l'électrode (*migration, diffusion, convection*). On parlera en ce cas de **transport de matière limitant**.

Définition : Vitesse de réaction surfacique

Pour une réaction d'avancement ξ ayant lieu sur une électrode de surface S , la vitesse de réaction (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) est

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

Le courant qui circule dans un circuit électrochimique est une quantité algébrique. Par convention, on le prend **positif à l'anode** et **négalif à la cathode**. Anode : oxydation $\text{Red} = \text{Ox} + n e^-$ libère des électrons.

1.2 Lien entre intensité du courant et vitesse de réaction

Pour une réaction rédox, il y a un moyen simple d'avoir accès à la cinétique des réactions. En effet, en valeur absolue : pendant un temps dt , la charge échangée au cours d'une réaction sur une électrode est

$$|dq| = |\mathcal{F} dn_{e^-}|$$

où $\mathcal{F} = eN_A = 96500\text{C/mol}$.

Attention

Ne pas confondre n , le nombre d'électrons échangés lors d'**une** réaction, et dn_{e^-} , le nombre de moles d'électrons échangés pendant un temps donné.

D'où :

$$\left| \frac{dq}{dt} \right| = \left| \mathcal{F} \frac{dn_{e^-}}{dt} \right|$$

$$|i| = \left| n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \right|$$

Soit, finalement, avec la définition de la vitesse de réaction :

$$|i| = n\mathcal{F}|v_s|S$$

Le courant à l'électrode sera d'autant plus grand que :

- Le nombre d'électrons échangés durant la réaction n est grand,
- la surface de l'électrode où la réaction peut avoir lieu est grande,
- la vitesse de réaction est grande.

Pour s'affranchir du facteur surfacique, on travaille souvent en *densité de courant* $j = i/S$. Avec les conventions adoptées, on a donc, à l'anode,

$$j_a = n\mathcal{F}|v_s|$$

et, à la cathode,

$$j_c = -n\mathcal{F}|v_s|$$

Pour caractériser cinétiquement un couple, on utilise des *courbes intensité-potentiel*. Celles-ci sont obtenues expérimentalement grâce à un montage particulier, appelé

1.3 Montage à trois électrodes

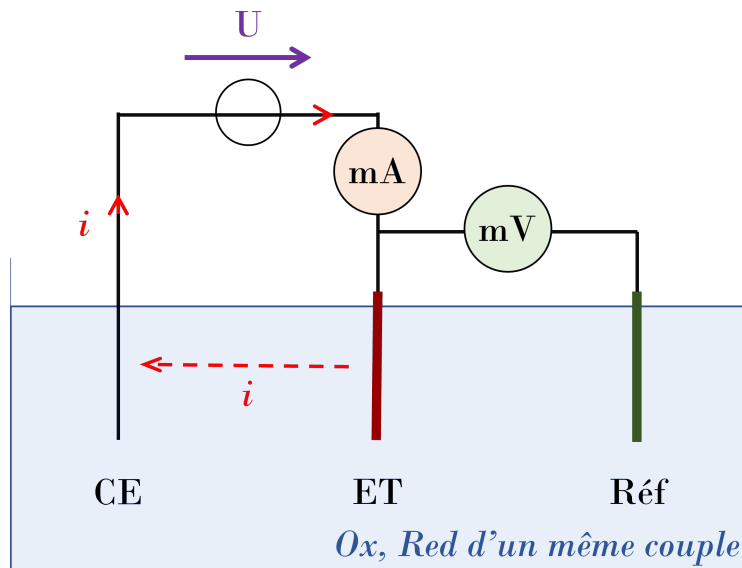


FIGURE 1 – Montage à trois électrodes. On évite de faire passer du courant dans l'électrode de référence grâce à la contre-électrode. On a accès à l'intensité entre CE et ET, ainsi qu'au potentiel entre ET et Ref.

Le montage à trois électrodes permet de tracer les courbes intensité-potentiel d'un couple en solution. Dans le principe, on applique un potentiel à l'électrode de travail et on regarde si la réaction a lieu ou non et à quelle vitesse en mesurant l'intensité.

2 Allure des courbes i-E

2.1 Allure proche du potentiel de Nernst d'un couple : transfert de charge limitant

Ajout après passage pour le début de cette sous-section : commencer par les courbes i-E d'un oxydant seul, d'un réducteur seul.

2.1.1 Allure de la courbe pour un oxydant seul, pour un réducteur seul

(à dessiner au tableau)

Définition : Surtension

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) :

$$\eta_a = E_{ox} - E_{Nernst}$$

$$\eta_c = E_{red} - E_{Nernst}$$

On **somme** les courbes intensité-potential lorsque plusieurs espèces sont présentes en solution. Ainsi, la courbe i-E d'un couple est la somme des courbes "réducteur seul" et "oxydant seul".

2.1.2 Allure de la courbe i-E d'un couple

Le potentiel à $i = 0$ correspond au potentiel de Nernst du couple étudié. C'est le *potentiel d'équilibre* du système.

Attribuer les différentes réactions aux parties de la courbe correspondantes

dessins couple rapide et couple lent au tableau, éventuellement sur le même graphe qu'oxydant et réducteur seul pour bien montrer la somme

Définition : Couple 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 .

Définition : Couple 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.

Ainsi, pour un couple lent, si on applique une tension E telle que $|E - E_{Nernst}| < \eta$, on ne peut mesurer aucune i : on considère que la vitesse de réaction est si faible que la réaction n'a pas lieu.

Il faut atteindre une tension supérieure à $E_{Nernst} + |\eta_a|$ pour avoir un courant positif (anodique) mesurable, et inférieure à $E_{Nernst} - |\eta_c|$ pour avoir un courant négatif (cathodique) mesurable.

Attention

Les surtensions sont des grandeurs algébriques ! Elles sont comptées positivement pour $\eta_a = E_{red} - E_{Nernst} > 0$, négativement pour $\eta_c = E_{ox} - E_{Nernst} < 0$.

Remarque

- Les équations permettant de modéliser les courbes i-E ne sont pas au programme (en pratique : connaître Butler-Volmer). Puisque ce sont des exponentielles, il nous faut une intensité seuil conventionnellement admise comme "mesurable" lorsqu'on veut déterminer expérimentalement une surtension.
- La valeur de la surtension dépend du **système électrochimique** considéré, c'est-à-dire non seulement du couple rédox, mais aussi de l'électrode sur laquelle a lieu la réaction.
- C'est à ce niveau qu'on observe des évolutions de système différentes de celles prévues par la thermodynamique. En effet, appliquer un potentiel auquel les espèces présentes en solution ne sont pas stables n'est pas suffisant pour les faire réagir.

La somme des courbes i-E est vraie pour n'importe quelle espèce ajoutée en solution : elle nous mènera tout à l'heure à considérer des *vagues successives* d'oxydation ou de réduction.

2.2 Paliers de diffusion : transport de matière limitant

Que se passe-t-il si on continue à augmenter le potentiel imposé ?

Courbe i-E Fe²⁺/Fe³⁺

⚡ littéralement n'importe quel livre de rédox, mais ☹ pas très long
c'est dans les énoncés de tp

Mélange équimolaire d'ions ferreux et ferriques. Tracé de la courbe i-E par montage à trois électrodes et rampe imposée par Latis-Pro. *Après passage : le tracé n'est pas suffisant, l'élément imposé suggérait de l'exploiter. Modifier la leçon en conséquence (voir commentaires).*

Les réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface des électrodes. Si on continue à augmenter $|E|$, la réaction est limitée par l'apport en réactifs à l'électrode, c'est-à-dire par transport de matière.

Ce déplacement de matière peut-être assuré par convection, diffusion ou migration d'espèces chargées. En agitant la solution, on considérera qu'on se place dans le cas où la **diffusion** est limitante.

On définit ainsi une **couche de diffusion**, aussi appelée **double-couche** d'épaisseur δ au voisinage de l'électrode, au sein de laquelle le transport de matière est assuré uniquement par diffusion.

Après passage : la partie suivante est superflue.

Hypothèses du modèle :

- On se place en régime permanent
- On considère que le profil de diffusion est linéaire au sein de la couche de diffusion, et constant au-delà.

****schéma concentration en fonction de la distance à l'électrode****

La loi de Fick nous indique, par exemple pour l'oxydation :

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -D \nabla [\text{Fe}^{2+}] \\ J &= D \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dx} \\ J &= D \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty} - [\text{Fe}^{2+}]_0}{\delta} \quad \text{car le profil de concentration est supposé linéaire.} \end{aligned}$$

Ainsi, on arrive au *palier de diffusion* lorsque $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0$; la densité de courant au palier de diffusion vaut donc $j_{\text{palier}} = n\mathcal{F}J_{\text{palier}} = n\mathcal{F}D \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty}}{\delta}$, ce qui nous permet de remonter à la concentration en espèce oxydante (resp. réductrice) en solution à partir de la hauteur du palier de diffusion.

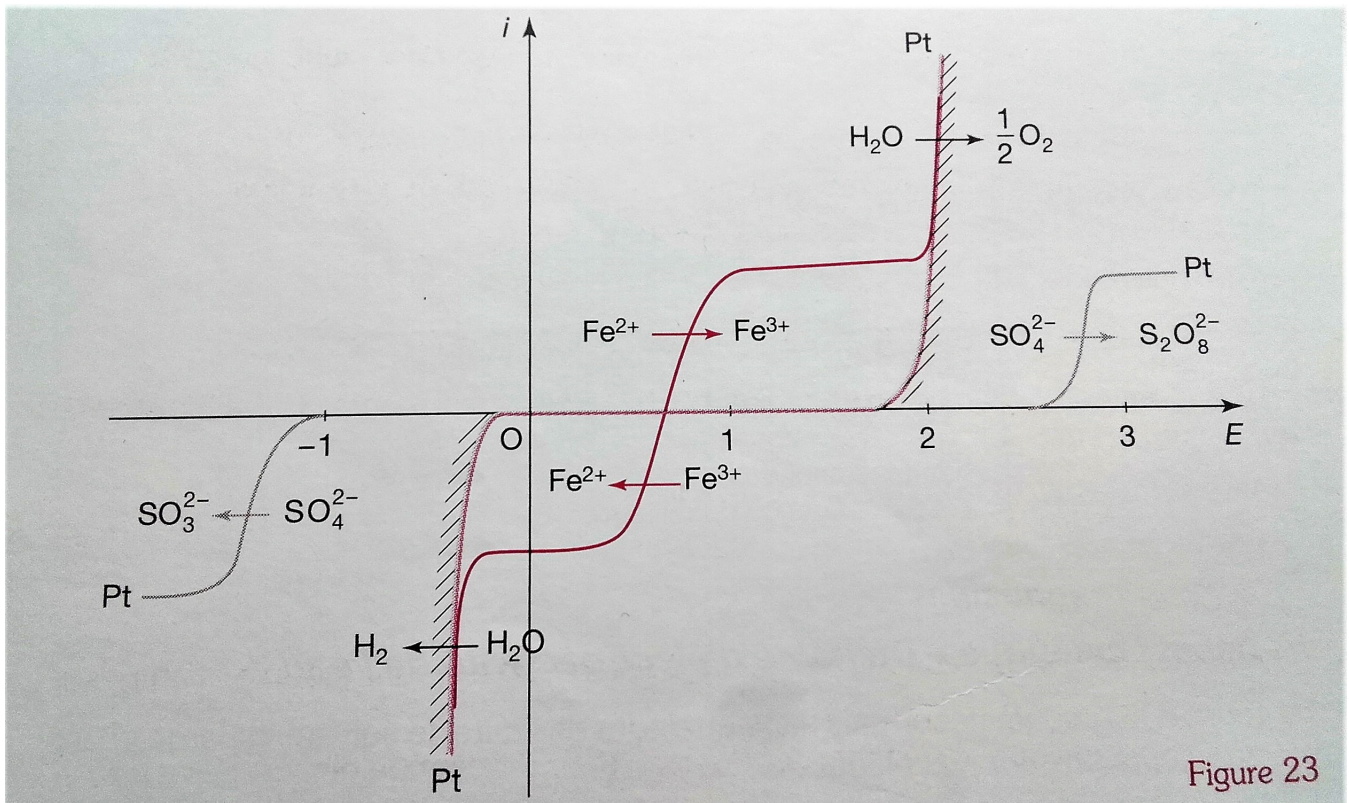


Figure 23

FIGURE 2 – L'ion sulfate est une espèce électroinerte dans l'eau, contrairement aux ions ferreux et ferriques. Tiré de [1].

2.3 Vagues successives

Comme mentionné précédemment, les intensités provenant de différentes réactions électrochimiques s'additionnent. Lorsqu'une espèce est limitée par diffusion, mais qu'on atteint une différence de potentiel assez grande pour qu'une autre réaction se produise, on peut ainsi voir apparaître des *vagues successives* d'oxydation ou de réduction, selon les potentiels d'équilibre et surtensions des différents couples présents en solution. La hauteur à considérer pour un palier de diffusion donné est alors la hauteur par rapport au précédent palier.

2.4 Limites posées par le solvant

On ne rencontre pas de palier de diffusion si :

- Le réactif considéré est le métal de l'électrode : tout est déjà "sur place".
- Le réactif considéré est le solvant.

En effet, dans ce dernier cas, le réactif est toujours en large excès par rapport aux autres espèces, même au voisinage de l'électrode. Il devient alors impossible d'oxyder ou de réduire des espèces dont les réactions se font à potentiel plus élevé (resp. plus bas) que celles impliquant le solvant, et on parle alors de **mur du solvant**.

Ici, le solvant est l'eau, engagée dans deux couples rédox. La réactivité d'une espèce est donc limitée par l'oxydation de l'eau en O_2 , et sa réduction en H_2 . C'est ce qui apparaît pour une assez grande différence de potentiel dans notre courbe expérimentale.

Une espèce engagée dans un couple dont les réactions sont bloquées par le mur du solvant est dite *électroinerte* dans un tel solvant.

Transition

Maintenant qu'on a accès à la cinétique d'un couple, on peut utiliser ces informations pour prévoir les...

3 Réactions spontanées en solution

Position du problème : Ox1 mis en contact avec Red2 va-t-il réagir ?

Illustrons les différents cas de figure possible par l'action des ions H^+ sur différents métaux. On se place à pH=0 pour les exemples qui suivent.

3.1 Blocage thermodynamique

Exemple : L'argent.

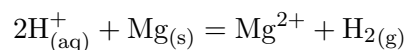
dessin au tableau de l'échelle de potentiels et position des couples de H^+ et Ag^{}

L'argent n'est pas attaqué par les ions H^+ , c'est un **métal noble**. L'étude cinétique n'est pas nécessaire.

3.2 Potentiel mixte

Exemple : Le magnésium.

On commence également par regarder l'échelle de potentiel. La réaction



est **thermodynamiquement favorable**. On peut donc passer à l'étude cinétique.

L'oxydation d'un métal en son ion est rapide, et le couple H^+/H_2 est rapide sur Mg : pas de surtensions. La superposition des courbes i-E donne donc *dessin*.

Si $E_{ox} < E_{red}$ alors la réaction est dite **cinétiquement favorable**.

Si $E_{ox} > E_{red}$ alors la réaction est dite **cinétiquement défavorable**.

Définition : Potentiel mixte

E_{mixte} est tel que $|i_a| = |i_c|$.

(rajouter la position de E_{mixte} sur le dessin)

Le point ($i = 0, E = E_{mixte}$) est le *point de fonctionnement* du système électrochimique. La réaction se produit à *intensité résultante nulle* ($i=0$) : tous les électrons cédés par le réducteur sont captés par l'oxydant. Le potentiel correspondant à cette situation est bien le potentiel mixte.

Graphiquement, le plus simple pour le trouver reste de tracer le symétrique par rapport à l'axe des abscisses de la courbe cathodique. Le potentiel mixte est au croisement entre cette courbe "retournée" et la courbe anodique.

La valeur $|i_a| = |i_c|$ nous informe sur la cinétique de la réaction : **plus cette intensité de fonctionnement est élevée, plus la vitesse de réaction l'est aussi.**

3.3 Blocage cinétique

Exemple : Le plomb (cf intro).

La réaction est thermodynamiquement favorable. En revanche, une étude cinétique nous montre qu'il y a une grande surtension cathodique pour la réduction des ions H^+ sur Pb. (dessin des courbes i-E d'ox Pb/red H^+)

On ne peut pas trouver de point de fonctionnement tel que *les intensités cathodique et anodique soient égales et non nulles*. Il n'existe pas de potentiel mixte, autrement dit, oxydation et réduction ne peuvent avoir lieu simultanément et au même potentiel : on dit qu'il y a un **blocage cinétique** de la réaction. D'ailleurs, si on essaie de retourner la courbe de réduction, on voit bien qu'elle ne croise jamais la courbe d'oxydation...

Épilogue

Retour sur l'expérience introductive

Le couple H^+/H_2 est *rapide sur platine*. La réduction est donc possible sur le platine, simultanée à l'oxydation du plomb (là encore, dessiner toutes les courbes i-E pertinentes à l'explication).

Conclusion

Pour qu'une réaction ait lieu spontanément pour ox et réd en solution, il faut qu'elle soit à la fois **thermodynamiquement et cinétiquement favorable**.

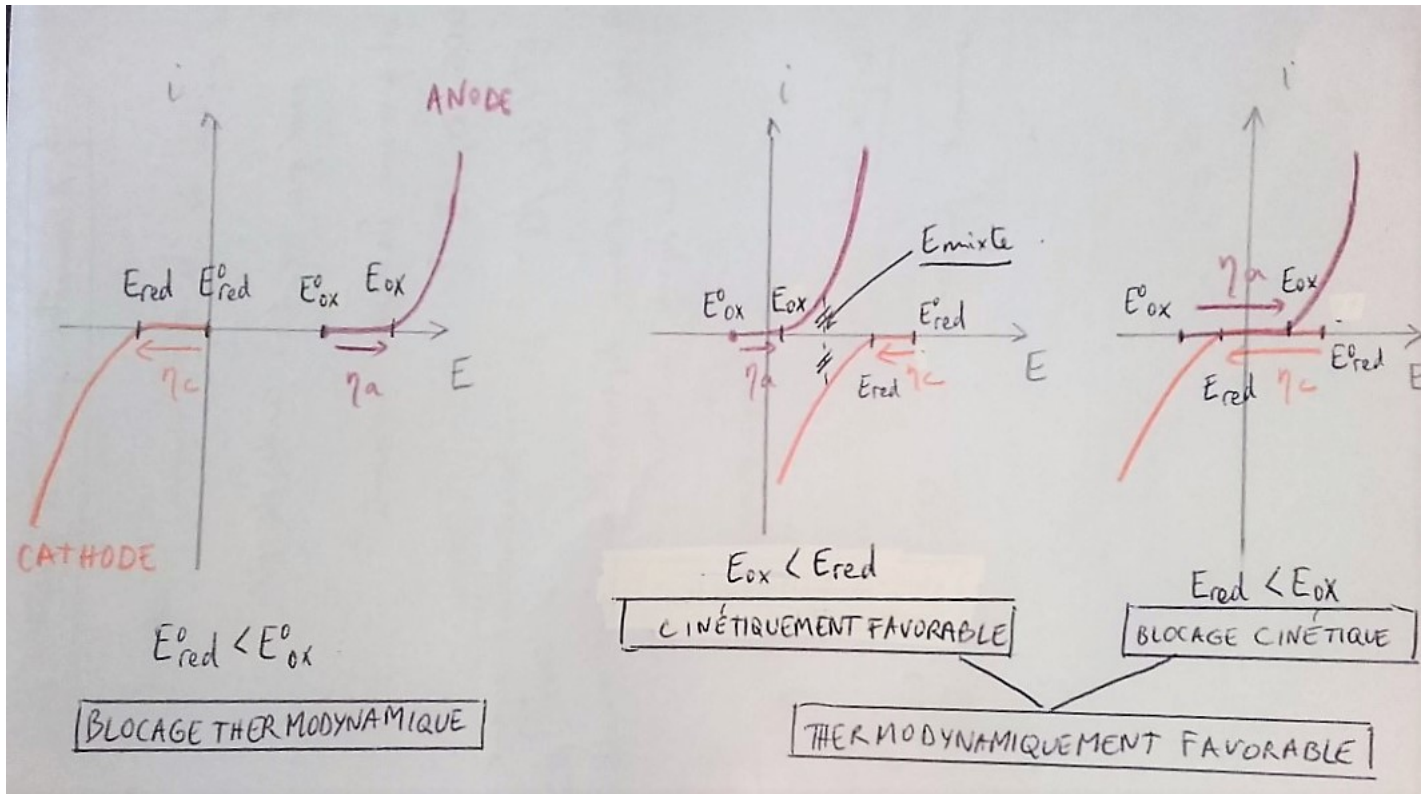


FIGURE 3 – Tableau récap

On sait désormais lire une courbe i-E, qui sont notamment utiles pour l'étude de la corrosion : oxydation d'un métal en son ion. Cet enjeu majeur de l'industrie sera la suite de cette leçon.

Questions

- **Pourquoi ne pas avoir mis la cinétique en prérequis ?** De toute façon, on redéfinit la vitesse de réaction, il n'y a pas besoin de ces notions ici (même si c'est vrai que ça aide à comprendre le concept).
- **Surtensions dépendent de l'électrode, comment ?** Dépendent de la chute ohmique, de la polarisation de l'électrode, et du niveau de Fermi du métal par rapport au potentiel du couple. Plus ces deux énergies sont proches, plus la réaction est rapide.
- **Quelle influence a la forme relative de l'oxydant et du réducteur sur la vitesse de réaction ?** Quand forme proche, pas besoin de beaucoup changer pour réagir : rapide.
- **Courbe ie en sens décroissant et sens croissant, se superposent-elles ? Pour un couple sur une électrode, on fait les chemins en augmentant puis en diminuant E.** Dans notre modèle

les deux courbes devraient pouvoir se superposer, mais les courants non faradiques peuvent changer selon le sens de passage de E : il y a hystérésis.

- **L'électrolyse comme réaction non spontanée?** Oui mais ne comptais pas la traiter ici
- **Expérience : Potentiel de Nernst attendu?** Un peu en dessous, mais la courbe est déjà plutôt moche.
- **Surtensions pour l'eau?** Pour H_2O/O_2 et H^+/H_2 , il faut aussi prendre en compte le pH
- **Potentiel mixte?** Pour les réactions spontanées
- **Manip introductive : Pourquoi il n'y a pas de dégagement gazeux et comment en avoir un?** Pourquoi : à cause du blocage cinétique (surtension importante), comment en avoir une : avec électrolyse.
- **ELEMENT IMPOSE MAL LU... Comme il fallait utiliser la courbe, on aurait pu faire un protocole qui correspondait mieux : électrolyse, passer le début de la leçon en prérequis, et plutôt s'intéresser aux applications**
- **Signification de thermodynamique électrochimique comme pré requis?** Diagramme de prédominance, potentiels de Nernst
- **Un couple rapide est réversible, lent irréversible. Pourquoi dit on ça?** Pour un système rapide, on peut avoir oxydation et réduction simultanément
- **Un parent d'élève ne veut pas que son enfant ne vienne à un cours sur le nucléaire.** J'écris mot aux parents, parler avec l'élève pour demander sa position, en parler à l'administration. Il sera noté absent. L'école est pour tous, on vient en classe peu importe ce qui est enseigné.

Commentaires

- Element imposé mal lu, modification de l'expérience.
- Super important : poser les prérequis durant les 5 premières minutes, contextualiser la leçon dans l'année et pourquoi faire la leçon. Essentiel.
- Gênant : Les termes nouveaux sont définis a posteriori trop souvent. Si un terme nouveau est utilisé, il faut l'annoncer.
- **Terme de "surtension" utilisé pour la surtension à courant nul (anodique et cathodique).** La surtension est toujours définie.
- **Mettre les diagrammes en prérequis et en manip introductive, utiliser les domaines dis-joints.**
- Attention à la structuration : lien nombre d'électron échangés/avancement de la réaction à définir et établir.
- Dans le plan, le montage à 3 électrodes ne fait ni partie du I ni du II, il n'est pas assez clairement dans un sous paragraphe, il est un peu en transition entre les deux, donc il ne ressort pas assez bien. Lui attribuer une place plus importante.
- **Si un jour on a ça à enseigner, travailler avec chaque branche (ox/red) seule, puis la somme des deux : plus proche des vraies applications.**
- Présenter les items du programme avec beaucoup plus d'attention.
- Dans le cadre du programme, toutes les courbes i-E sont en qualitatif, pas plus. Donc pas besoin de la loi de Fick.

- Attention à la rigueur.
- Dans le programme, les applications possibles : Corrosion, Pile, Electrolyseur.
- Origine des surtensions à courant nul : Bouquin de Miomandre.