
LC28 : CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

Niveau

MP

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

- Thermodynamique chimique
- Oxydoréduction
- Diagramme E-pH
- Cinétique chimique
- Diffusion

Expériences

—

Table des matières

1	Vitesse de réaction en oxydo-réduction	2
1.1	Intensité et vitesse de réaction	2
1.2	Mécanismes des réaction électrochimique	3
1.3	Montage à 3 électrodes	4
2	Courbes intensité-potentiel	4
2.1	Mesure expérimentale	4
2.2	Origine des surtensions	5
2.3	Origine des paliers	5
2.4	Construction	7
3	Applications	7
3.1	Interpretation de la corrosion	7
3.2	Anode sacrificielle	7
3.3	Accumulateur au plomb	9
3.4	Dosage potentiométrique (on le fait probablement pas)	9
4	Conclusion	9

Introduction

Approche expérimentale :

On plonge une plaque de fer dans de l'acide ($> 1 \text{ mol/L}$) On observe un dégagement gazeux. De plus on peut faire un test caractéristique : il y a oxydation du fer.

On fait de même avec une plaque de zinc : même résultat.

Si on met les deux dans le même bêcher en contact (soit directe soit grâce à un fil), on observe qu'il y a dégagement gazeux sur le fer mais oxydation du zinc

Ou : On plonge un clou dans une solution acide ($> 1 \text{ mol/L}$). On observe un dégagement gazeux, signe que le clou s'oxyde.

On y plonge à présent un morceau de platine, au contact du clou : les bulles se dégagent sur le platine.

La réduction de l'eau a lieu au contact du platine. Les électrons passent du clou au platine.

Interprétation : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.68\text{V}$

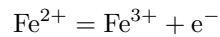
$E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1.19\text{V}$

Vu les potentiels, c'est bien Fe qui s'oxyde. Mais pourquoi le transfert d'électrons a lieu sur le platine ? Pour répondre à cela, on va s'intéresser à la cinétique des réactions d'oxydo-réduction.

1 Vitesse de réaction en oxydo-réduction

1.1 Intensité et vitesse de réaction

Définition : 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 = $qty\{\text{Conducteur métallique} + \text{Electrolyte}\}$. 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 :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_{\text{Fe}^{3+}}}{dt}$$

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 définit l'intensité i traversant une électrode avec la convention d'orientation telle qu'elle est positive lorsqu'une réaction d'oxydation a lieu.

On considère alors notre électrode constitué de platine dans une solution de Fe^{2+} . On oriente toujours le courant pour qu'il rentre dans l'électrode considéré. Si l'on suppose qu'il y a oxydation du fer(II) alors le courant sera positif. On a :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

Avec q la charge allant de l'extérieur du circuit vers l'électrode considéré. L'électrode libère donc pendant dt :

$$dq' = -dq = -e dN = -e N_a n d\xi$$

On peut donc écrire l'intensité :

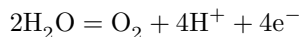
$$i = e N_a n v = n F v$$

On note $F = e N_a = 96\,500 \text{ C/mol}$ la constante de Faraday.

Cette relation est importante : elle fait le lien entre vitesse de réaction et courant.

1.2 Mécanismes des réaction électrochimique

Dans la relation précédente on voit que la vitesse de la réaction est proportionnelle au nombre d'électrons échangé dans la transformation. Par exemple dans l'exemple du fer, il n'y a qu'un seul électron échangé à l'électrode donc $n = 1$. Cependant si on prend l'exemple de l'oxydation de l'eau en dioxygène :



Dans ce cas $n = 4$ et le courant est 4 fois plus grand pour une même vitesse de réaction.
Mais est-ce le seul facteur ?

Importance de la surface de contact : On compare un clou et de la limaille dans une solution acide.

La surface de contact compte également. Pour comprendre ceci, nous pouvons modéliser le mécanisme d'une réaction électrochimique :

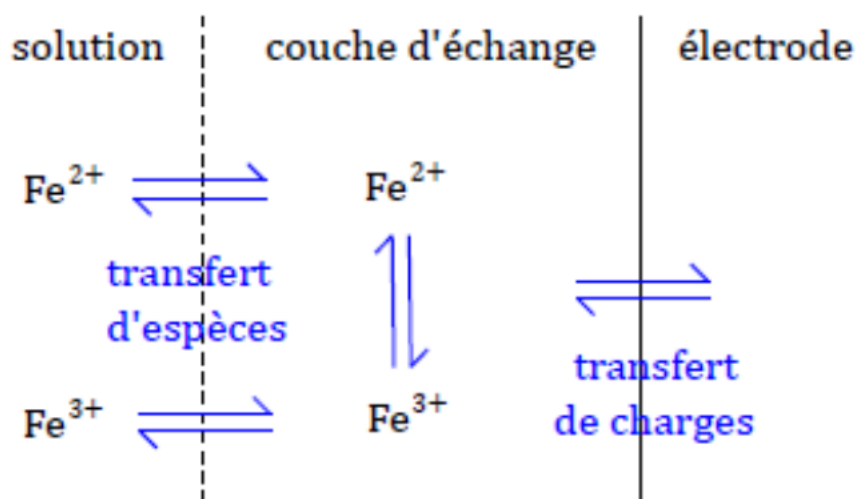


FIGURE 1 – Mécanisme de la réaction électrochimique

- Transport des réactif vers l'électrode : Ce transport peut se faire par diffusion (essentiel dans une couche limite près du conducteur métallique), convection (loin du conducteur métallique), migration (induit par la différence de potentielle)
- Réaction à l'électrode.
- Transport des produits.

On peut d'ores et déjà remarquer qu'il y a deux types de transferts : un transfert de charge et un transfert de matière.

On comprend alors que l'évolution de la vitesse peut dépendre de la concentration des réactifs en solution, de l'efficacité des transports (si l'on agite ou pas la solution), de la surface disponible du conducteur métallique en plus de la vitesse de la réaction inhérente au ré-arrangement électronique et moléculaire.

Par exemple, si la surface de contact est deux fois plus grande alors il pourra y avoir deux fois plus d'échanges d'électrons et donc un courant deux fois plus grand.

Pour quantifier les vitesses de réaction en s'affranchissant de cette dépendance en la surface, on définit des courants surfaciques : $i_s = i/S$.

On a mis en évidence l'existence d'un courant, et on a naturellement envie de le relier à la notion de potentiel. En effet avant ce cours nous quantifions les réaction d'oxydoréduction grâce à la loi de Nernst. On veut donc relier les deux. On le fait expérimentalement :

1.3 Montage à 3 électrodes

L'idée est de mesurer les valeurs de (i, E) pour un couple donné, sur une électrode. On ne sait pas mesurer un potentiel seul, mais uniquement une différence de potentiel : on a donc besoin d'une deuxième électrode.

On peut alors imaginer un montage de la sorte : on a 1 électrode de platine et une électrode de référence plongeant dans une solution contenant des ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On va faire circuler un courant entre les 2 électrodes, et mesurer la différence de potentiel.

On a pris une électrode de référence : son potentiel ne doit pas varier lors de la mesure. Mais... si on fait passer un courant dedans, sa composition, et donc son potentiel, varie ! Le montage n'est donc pas adéquat.

On introduit alors le montage à 3 électrodes :

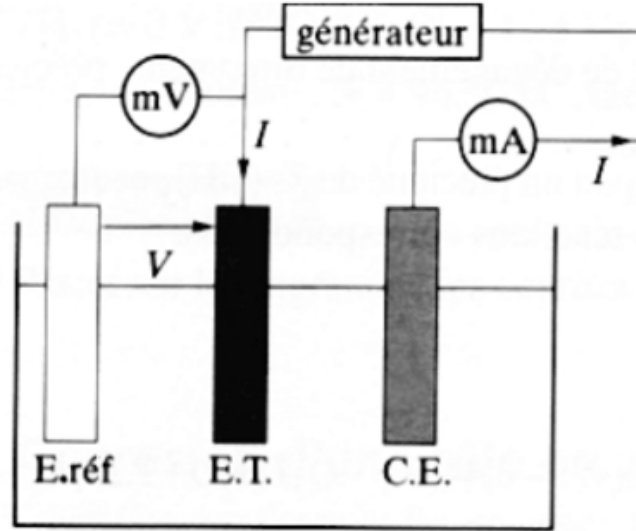


FIGURE 2 – Schéma de principe du montage à 3 électrodes. E. ref. : électrode de référence. On prend une ECS avec $E = 0.24$ à 25°C . E.T. : électrode de travail : celle dont on mesure le potentiel. C.E. : contre électrode : celle qui permet de faire circuler le courant.

On fait passer un courant entre l'ET et la CE grâce à un générateur, que l'on mesure avec un ampèremètre. En pratique, on remplace l'ampèremètre par une résistance connue, dont on mesure la tension aux bornes. C'est plus pratique avec latis pro.

A l'aide d'un premier voltmètre, on mesure la différence de potentiel U entre l'E. réf. et l'E.T.. Le potentiel de l'E.T. se déduit : $E = U - U_{ref}$. On mesure aussi $i = U_R/R$.

Notons que lorsque l'on mesure le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, on mesure :

$$e = V_{pt(ET)} - V_{pt(ECS)} = \underbrace{(V_{pt(ET)} - V_{sol(ET)})}_E + \underbrace{(V_{sol(ET)} - V_{sol(ECS)})}_{R_{sol} \times i_{ECS} \simeq 0} + \underbrace{(V_{sol(ECS)} - V_{pt(ECS)})}_{-E_{ECS}}$$

Avec ce montage, on peut tracer des courbes $i-E$: faisons le.

2 Courbes intensité-potentiel

2.1 Mesure expérimentale

Courbes $i-E$ du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Cachau p. 256 On trace la courbe iE .

Les réactions ayant lieu à la contre-électrode ne doivent pas être un phénomène limitant. Si l'on admet que l'électrode parcourue par la densité de courant la plus élevée fixe le comportement du système, il est alors nécessaire que la surface immergée de la CE soit plus grande que celle de l'ET.

Essayons d'interpréter la courbe obtenue. Pour commencer, on fait un bilan des espèces présentes : Fe^{2+} (ion ferreux), Fe^{3+} (ion ferrique), H_2O . Faire l'échelle à 298K : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

On dessine tout ça sur un axe horizontal. La courbe obtenue semble couper l'axe des abscisses au potentiel du couple du fer. Lorsqu'on est au dessus : les ions Fe^{2+} ne sont pas stables et s'oxydent en fer (III). En dessous c'est l'inverse.

On regarde ce qu'il se passe en dessous : en dessous de 0V, on réduit aussi H^+ . On a une variation de la courbe à ce moment là : le courant augmente d'un coup car on peut réduire une nouvelle espèce.

De même, on s'attend à pouvoir oxyder l'eau à haut potentiel. Sauf que l'oxydation de l'eau ne semble intervenir qu'à un potentiel plus élevé : il y a une surtension à appliquer afin d'effectivement oxyder l'eau.

Comment interpréter ces surtensions ?

2.2 Origine des surtensions

Limite par transfert de charge : A la surface de l'électrode, il y a des échanges électroniques.

Si c'est le facteur cinétique limitant, on dit que l'on a un contrôle par transfert de charge. Si on prend l'exemple de l'oxydation de fer(II) en fer(III) sur le platine, la réaction est simple et se limite à un réarrangement électronique. Cependant, si on prends l'exemple l'oxydation de l'eau sur le platine, elle met en jeu une réorganisation plus complexe (on brise 2 liaisons O-H, on forme une O-O...). On peut alors séparer deux types de systèmes :

- Les systèmes rapides : Souvent un simple déplacement électronique sans modification profonde de la structure. Ceci se traduit par le fait qu'une faible tension suffit à créer un courant. On va donc couper l'axe des abscisse de manière claire et on pourra définir précisément un potentiel à courant nulle qui s'identifie au potentiel de Nernst (modulo les corrections de Debye- Huckel qui traduisent la non idéalité des solution à travers un coefficient d'activité)
- Les systèmes lents : Ils se caractérisent le plus souvent par une réorganisation de la molécule plus complexe, notamment en mettant en jeu un plus grand nombre de molécules, avec rupture et création de liaison. Sur le courbe intensité potentiel cela se traduit par le fait qu'il est nécessaire d'avoir une différence de potentielle assez élevé pour observer l'apparition d'un courant significatif. Aussi le moment ou la courbe "démarré" ne correspond pas au potentiel de Nernst (il est difficile de définir un potentiel à courant nul)

Il est à noter que nous avons parlé de système lents et rapide et non pas uniquement de couples. Cela est dû au fait qu'il faut prendre en compte l'intégralité du système : électrolyte et métal conducteur. En effet les surtension dépendent du métal utilisé (par effet tunnel ?).

Le facteur limitant est la cinétique de transfert de l'électron (pour former du dihydrogène par exemple). Des liaisons peuvent être plus ou moins faciles à créer (ça dépend du couple), et les électrons peuvent avoir plus de mal à passer du métal à la solution (par effet tunnel, ça dépend du métal).

Les courbesaturent à grand potentiel : c'est quoi ?

2.3 Origine des paliers

On pourrait s'attendre à ce que le courant augmente rapidement avec la tension : c'est le cas au départ, mais le courant finit par saturer. Il y a donc une limitation du courant...

Cela est lié au fait que la réaction qui nous intéresse a lieu au contact des électrodes : lors de l'oxydation du fer (II) en fer (III), il peut arriver que les ions ferreux viennent à manquer. Cela se traduit par une diminution du courant. Heureusement, des ions diffusent depuis le reste de la solution, la réaction peut encore se faire. Mais comme la diffusion n'est pas instantanée, la vitesse est limitée. On peut interpréter le phénomène de diffusion comme l'étape cinétiquement déterminante du processus.

L'interprétation avec la loi de Fick est au programme en PSI, pas en MP. Mais on peut quand même discuter qualitativement l'influence de la concentration

Mais dans le cas de l'eau, la diffusion ne pose pas de problème, l'eau est toujours présente autour des électrodes. C'est pourquoi le courant peut augmenter très rapidement avec la surtension : on peut difficilement atteindre des grandes tensions. On parle de **mur du solvant**.

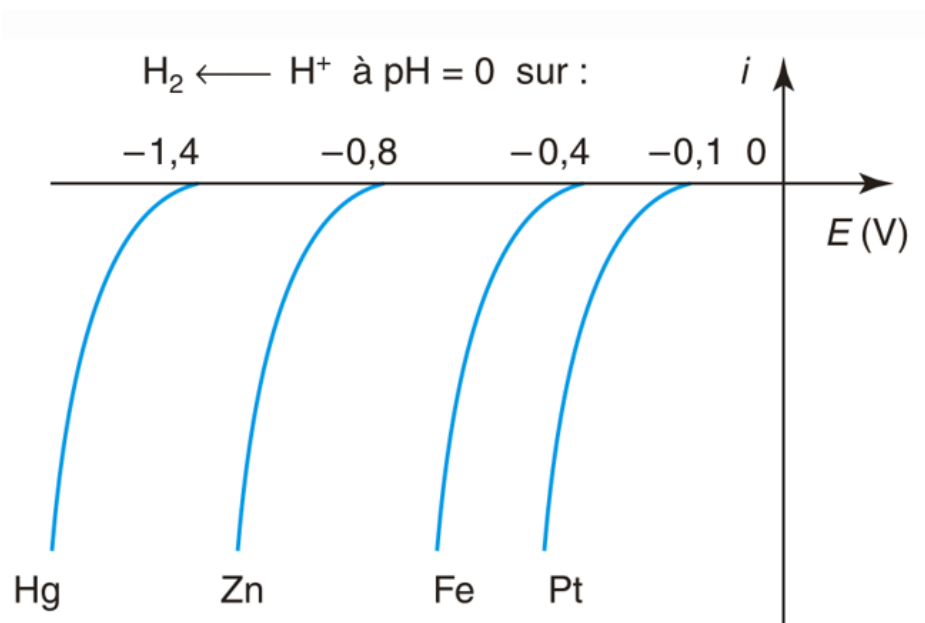


FIGURE 3 – Quelques surtension (Natan MP/PT)

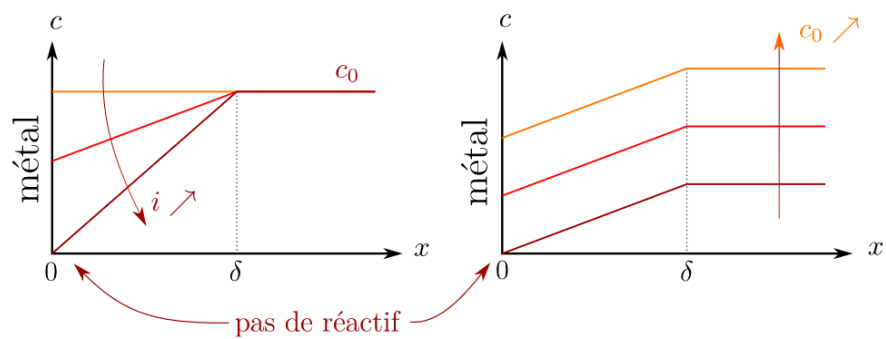


FIGURE 4 – Couche limite et influence de la concentration (Lecon des elements)

2.4 Construction

On construit le diagramme à partir des courbes i - E des couples simples. On utilise l'additivité des courants.

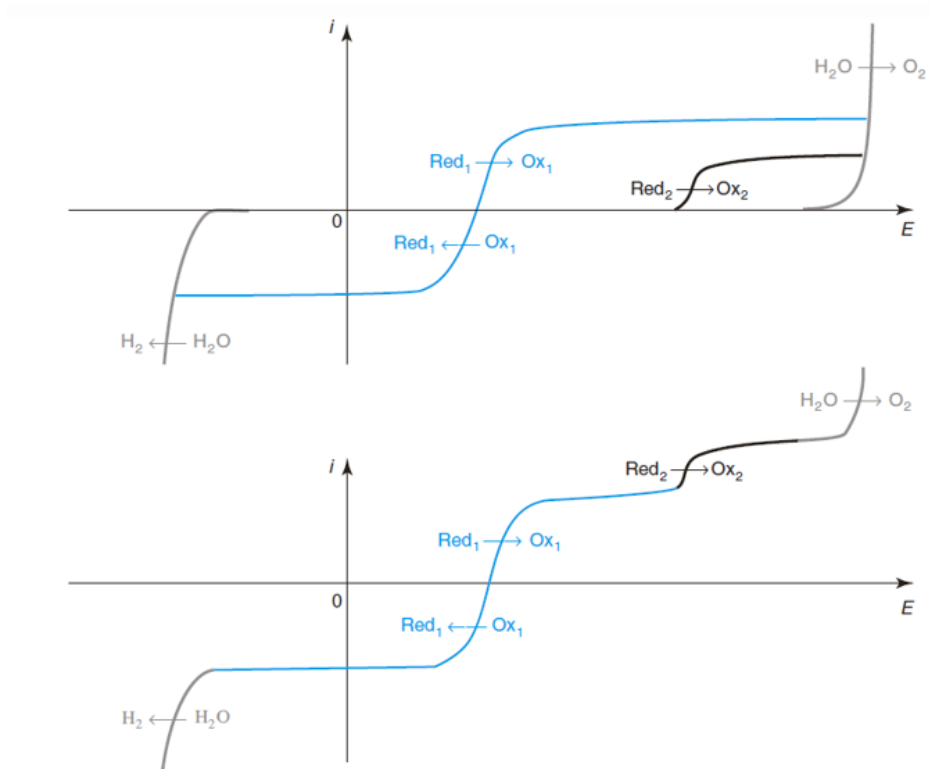


FIGURE 5 – Additivité des courants : Natan MP/PT

Code python de Thibault Fogeron : vérification de l'influence des concentrations sur la hauteur des paliers, des surtensions.

3 Applications

L'expérience de départ est en fait une expérience de corrosion : un métal est oxydé.

3.1 Interpretation de la corrosion

Potentiel mixte

Tout d'abord, un métal, placé dans un électrolyte (ici l'eau) constitue un électrode. Le potentiel de cette électrode à courant nul est appelé potentiel de corrosion ou potentiel mixte.

Cependant, bien que le courant total soit nul, nous observons qu'il y a oxydation du fer. Cela se voit dans la manipulation introductive. Il y a sur le métal des zones d'oxydation (du fer) et de réduction (de l'eau) (pour s'en convaincre : les clous qui rouillent dans l'agar-agar, une photo suffit). On peut alors tracer sur un diagramme les parties anodique et cathodiques seuls. On a alors le potentiel de corrosion qui correspond au potentiel où les courants anodique et cathodiques sont égaux.

Pour le fer, on observe que la cinétique est en accord avec la thermodynamique. En effet, on remarque que la courbe d'oxydation du fer est à gauche de celle de réduction de l'eau sur le fer. Ainsi, il va y avoir corrosion.

3.2 Anode sacrificielle

On revient sur la manip introductive : en plaçant du zinc au contact du fer en solution, on met en évidence que la surtension est plus grande sur le fer que sur le zinc.

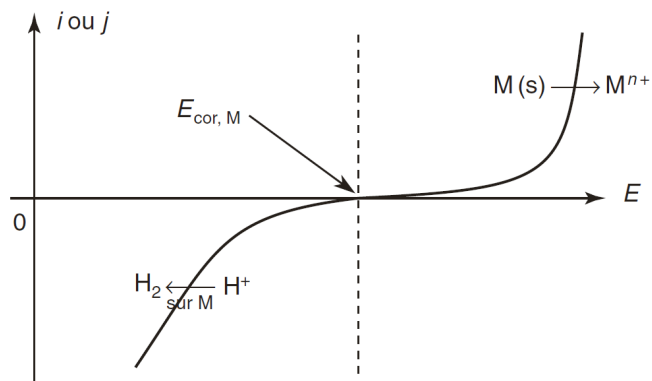


FIGURE 6 – Courbe ie Fer (source Frajman)

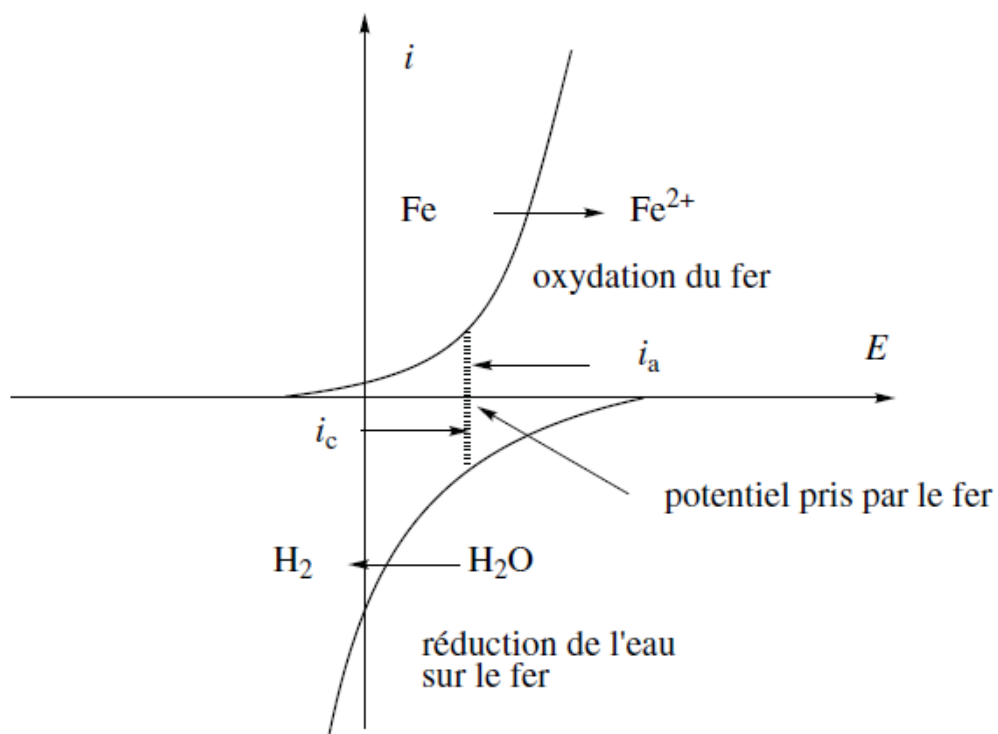


FIGURE 7 – Courbe ie Fer (source Fosset) probleme : il y a pas de valeurs et c'est le couple H^+/H_2 et pas H_2O/H_2

Tests caractéristiques : on ajoute de la soude. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est un précipité vert sombre, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ est blanc.

C'est donc bien le zinc qui s'oxyde.

La principale application de ce phénomène est la protection par anode sacrificielle. Elle est beaucoup utilisée pour protéger les coques de bateaux.

3.3 Accumulateur au plomb

Complicé en terme de temps. Si le temps de permet, voir conversion électrique d'énergie. On peut le mentionner pour dire que le plan repousse le mur du solvant car les surtension de l'oxydation et réduction de l'eau sont forte. Cela a pour intérêt d'avoir un accumulateur avec une relativement grande fem (2.1V en fonctionnement nominal) .

Montrer que la surtension réduit le rendement ?

3.4 Dosage potentiométrique (on le fait probablement pas)

Titration du sel de Mohr par le cérium :

On a besoin d'un couple rapide pour être précis.e sur le point de fin de titrage. Les électrodes de référence doivent être des systèmes rapides.

4 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 électrochimique. 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.