

LC 28 – Cinétique électrochimique

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MP

Bibliographie

✍ *LC28 2020*, **Pascal Wang**

→ Pascalus

Prérequis

- thermodynamique de l'oxydoréduction
- cinétique chimique

Expériences

- ☞ tracé de courbe intensité potentiel

Table des matières

1	Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction	2
1.1	Intensité électrique et cinétique	2
1.2	Mécanismes de la réaction électrochimique	3
2	Courbes intensité-potentiel	3
2.1	Mesure expérimentale	4
2.2	Paliers de diffusion	5
2.3	Influence du transfert de charges	5
2.4	Mur du solvant	6
3	Applications	6
3.1	Corrosion humide	6
3.2	Protection par anode sacrificielle	8
4	Questions et commentaires	10
4.1	Questions	10
4.2	Commentaires	10

Introduction

On a vu qu'il ne suffisait pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement. La vitesse de réaction peut être très lente et dans ce cas il n'y a pas d'évolution sur un temps typique de l'expérience. Montrons un effet cinétique.

Vitesse de corrosion du plomb et du magnésium

On met du plomb et du magnésium dans deux tubes à essai contenant de l'acide chlorhydrique concentré. Les deux devraient réagir, seul le magnésium le fait quantitativement.

Pour comprendre ces résultats on va étudier la cinétique électrochimique.

1 Cinétique d'une réaction d'oxydoréduction

1.1 Intensité électrique et cinétique

Vitesse de réaction : Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons à la surface d'un solide conducteur. À cette réaction correspond une demi-équation d'oxydoréduction. On s'appuiera dans cette sous partie sur l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} :



Soit ξ l'avancement de la réaction **d'oxydation**, on définit alors v la vitesse de réaction en mol/s comme :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = +\frac{dn_{\text{Fe}^{3+}}}{dt} \quad (1.2)$$

Intensité : La réaction met en jeu un transfert d'électrons donc un courant. On définit donc i l'intensité traversant l'électrode :

Par convention, l'intensité i est orientée dans le sens où $i > 0$ pour une oxydation. Ce n'est qu'une convention d'orientation : on l'oriente toujours dans le même sens et la situation physique donne son signe. Si il y a une oxydation, $i > 0$, si il y a une réduction, $i < 0$. Il s'agit de la convention de l'IUPAC, opposée à la convention américaine.

Supposons pour fixer les idées que l'électrode considérée est siège d'une oxydation, c'est donc une anode. Le courant traversant cette électrode est dû aux électrons libérés par l'oxydation qui partent toujours de l'anode. On peut donc placer le sens de i comme entrant vers l'électrode considérée. On a alors :

$$i(t) = \frac{dq}{dt} \quad (1.3)$$

où q est la charge allant de l'extérieur du circuit vers l'électrode considérée. Durant dt , la charge libérée par l'électrode est $dq' = -dq$ correspond à $dq' = -e dN$ où dN est le nombre d'électrons libérés par l'oxydation pendant dt et vérifie $dN = N_A n d\xi$ avec N_A le nombre d'Avogadro, n le nombre d'électrons échangés.

Ainsi :

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = e N_A n \frac{d\xi}{dt} = n \mathcal{F} v(t) \quad (1.4)$$

où a introduit $\mathcal{F} = e N_A$ est la constante de Faraday représentant la charge d'une mole d'électrons, il vaut $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C/mol}$. Ainsi avec les conventions choisies, si $v > 0$ il y a oxydation, l'électrode est une anode et $i_a > 0$. Si $v < 0$, il y a réduction, l'électrode est une cathode et $i_c < 0$. Cette convention sera celle de tracé des courbes intensité-potential que nous verrons dans la prochaine partie, ou nous verrons donc un courant d'anodique positif et cathodique négatif.

Au delà des conventions, l'important est que la relation $i = n \mathcal{F} v$ montre le lien direct entre vitesse de réaction et intensité électrique. Ainsi mesurer l'intensité traversant une électrode permet une mesure directe de la cinétique de la réaction.

Remarque : on utilise généralement la densité surfacique de courant j qui permet de s'affranchir de la surface de l'électrode, en effet la vitesse de la réaction va être proportionnelle à la surface de l'électrode en contact avec la solution (on peut le montrer en comparant la différence de bullage entre plaque de fer et limaille de fer).

Maintenant nous sommes munis d'un lien simple entre la vitesse de réaction, grandeur d'intérêt et l'intensité, grandeur facilement mesurable. Mais avant de se lancer dans les mesures il est important de réfléchir aux paramètres pouvant influencer la vitesse de la réaction et qui constitueront donc nos paramètres d'étude.

1.2 Mécanismes de la réaction électrochimique

On propose plusieurs étapes lors d'une réaction à une électrode (Figure 1) :

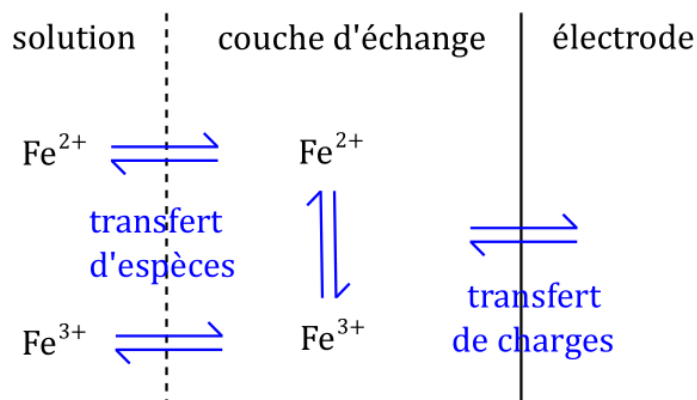


Fig. 1 : Lieu des échanges lors d'une réaction électrochimique à une électrode

- Transport de réactifs : Les réactifs approchent de la surface réactive. Pour les espèces en solution il est nécessaire de prendre en compte le fait que les ions aient à venir de la solution jusqu'à la surface de l'électrode. Par contre si le réactif est le solvant ou le métal de l'électrode (comme dans $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}$), cette étape n'a pas lieu.
- Transfert d'électrons : Une fois à proximité de la surface réactive, il doit y avoir réaction chimique associée au transfert d'électrons de l'électrode vers l'oxydant ou depuis le réducteur vers l'électrode.
- Transport des produits : Cette étape ayant lieu après la réaction (donc le transfert électronique) elle n'influence pas l'observation du courant.

Lieu des échanges : Il existe au voisinage d'une électrode une couche intermédiaire dans laquelle oxydants et réducteurs présents dans la solutions peuvent échanger des charges avec l'électrode.

Remarque : double couche À la surface de l'électrode métallique il peut y avoir un excès de charge, pour assurer l'électroneutralité locale il y aura accumulation d'ions de charge opposée.

Pour étudier quantitativement ces transports de particules (ions et électrons) on va tracer un outil puissant : les courbes intensité-potentiel.

2 Courbes intensité-potentiel

Définition La courbe intensité-potentiel est la caractéristique du dipôle formée par les deux électrodes. L'électrode dont on cherche à établir la courbe intensité-potentiel est l'*électrode de travail*.

2.1 Mesure expérimentale

Pour tracer une courbe $i-E$ on pourrait vouloir utiliser un montage à deux électrodes : l'électrode de travail et une électrode de référence. On met un générateur en série avec un ampèremètre et un voltmètre en parallèle. On illustre par un schéma. Comme il ne peut pas y avoir accumulation de charge, l'oxydation à l'anode s'accompagne d'une réduction à la cathode. La composition à la cathode change et donc l'électrode n'est plus une électrode de référence. Son potentiel n'est plus contrôlé, on ne peut pas remonter au potentiel de l'électrode de travail.

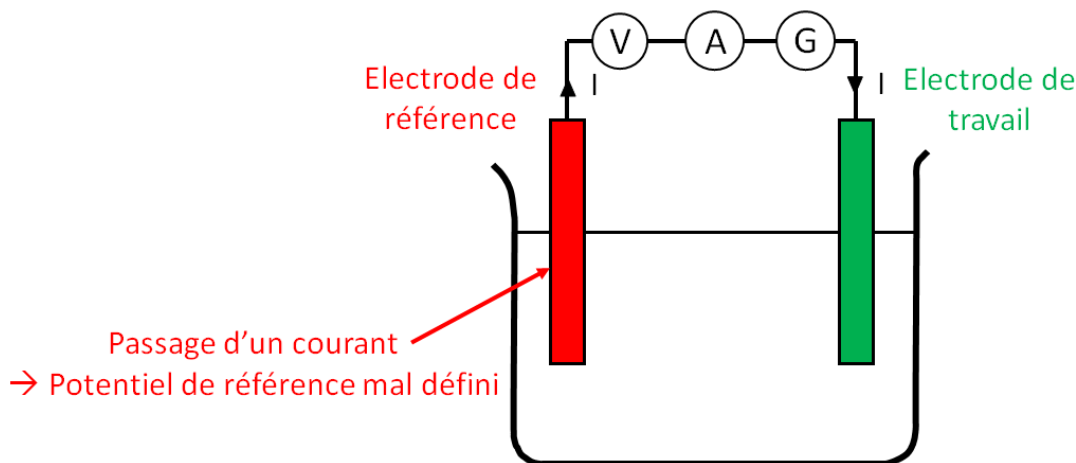


Fig. 2 : Montage à deux électrodes

On doit faire un montage à trois électrodes. Une contre-électrode est utilisée comme support pour faire passer le courant, on ne contrôle pas son potentiel. Sa surface doit être grande pour ne pas limiter le transfert de charges.

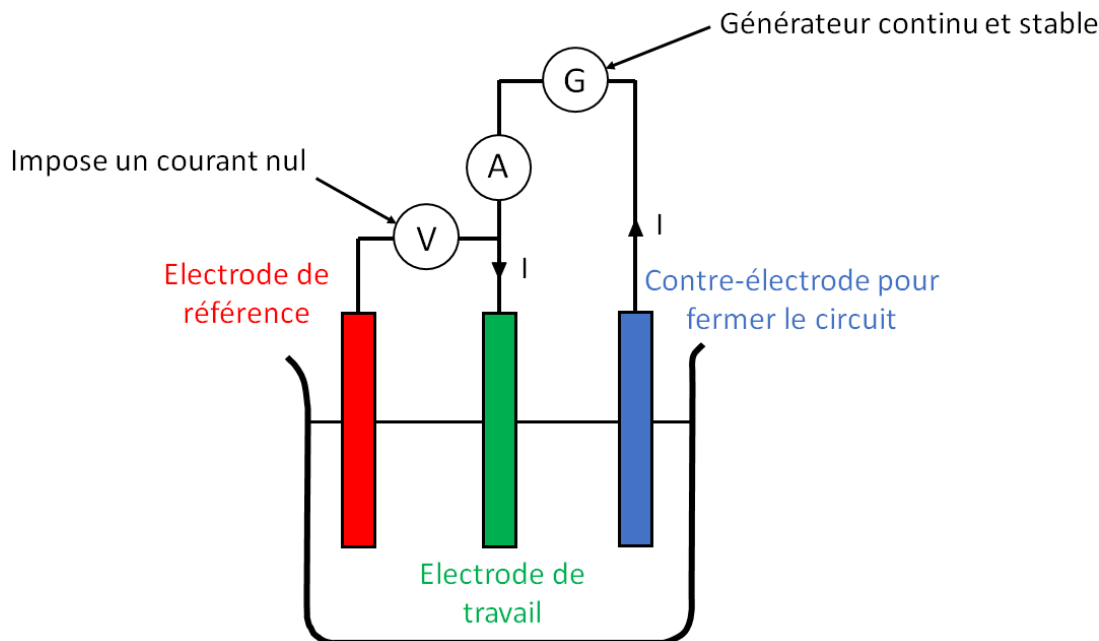


Fig. 3 : Montage à trois électrodes

La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que la mesure de courant se fait avec l'électrode de travail et la contre-électrode. La grande impédance du voltmètre assure qu'aucun courant ne circule dans l'électrode de référence.

☞ Tracé des courbes $i(E)$ pour le couples $\text{Fe}_2^+/\text{Fe}_3^+$

☞ Cachau p.256



On fait la première manip en élargissant le domaine de potentiel. On peut lire la manip suivante pour des compléments. On peut faire l'acquisition avec Latis-Pro pour avoir la courbe en entier.

Lorsque l'intensité est nulle et que les deux espèces sont présentes, le potentiel à l'équilibre est alors égal au potentiel de Nernst. Le potentiel d'équilibre est en deça du potentiel de référence $E_0(\text{Fe}_3^+/\text{Fe}_2^+) = 0.77 \text{ V}$ car il faut une correction de type Debye-Hückel aux concentrations pour obtenir les activités. Quand on s'écarte de l'équilibre, le courant augmente donc la vitesse de réaction augmente.



Qu'est-ce qui limite le courant ?

2.2 Paliers de diffusion

Si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond à l'électrode elle-même, comme le couple Cu_2^+/Cu par exemple, ou si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant comme l'eau en oxydation. Dans ce cas, le courant croît sans jamais atteindre de palier de diffusion. [Dessiner une allure](#)

Pour les espèces en solution, les modes de transport sont la diffusion la convection et la migration (sous l'effet d'une différence de potentiel). Il faut transporter l'oxydant et le réducteur aux électrodes. Comme on n'agit pas il n'y a pas de convection, la migration est assurée par l'électrolyte support, le seul mécanisme restant est la diffusion. Il faut comparer la vitesse du transport de matière à celle de la réaction d'oxydo-réduction.

Lorsque le transport de matière par diffusion limite la cinétique, il y a apparition d'un palier. La cinétique de la réaction ne dépend plus de E mais uniquement du transport de matière. La hauteur du palier dépend

- du nombre d'électrons échangés,
- de la concentration de l'espèce consommée,
- du coefficient de diffusion de l'espèce consommée

Lorsque l'espèce consommée n'est pas l'électrode métallique elle-même ou le solvant, le facteur limitant le courant à haute intensité est le transport de matière, on observe un palier de diffusion.

2.3 Influence du transfert de charges

Le système que l'on a étudié est rapide : une intensité non négligeable apparaît dès que le potentiel s'écarte du potentiel de Nernst, ce n'est pas le cas partout. Il y a deux allures possibles :

- Il faut appliquer une surtension $\eta = E - E_{\text{Nernst}}$ très faible pour avoir une intensité significativement non nulle, le système est rapide. Seuls les systèmes rapides ont un potentiel d'équilibre (à courant nul) bien défini, c'est pourquoi les électrodes des références sont constituées de systèmes rapides comme $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur une électrode de platine.
- Il faut appliquer une surtension η non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle, le système est lent. L'aspect négligeable est un critère arbitraire à fixer. On peut choisir une valeur fixée, prendre une fraction du courant limite au palier de diffusion par exemple.

La nature rapide ou lente du système dépend du couple, de la nature de l'électrode et de l'électrolyte. Le système est {couple, électrode, électrolyte}. Le système $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ est rapide sur platine et lent sur plomb et graphite. On montre des ordres de η sur diapo. La lenteur d'un système peut être due à l'existence de liaisons chimiques rompues / changement de structure, la nature de l'électrode, le solvant, la présence d'autres ions. Ainsi $\text{Fe}_3^+/\text{Fe}_2^+$ est souvent rapide car il n'y a pas de changement de structure.

Le phénomène de seuil des systèmes lents est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, la lenteur de la réaction électrochimique. Cette réaction s'accompagne d'une énergie potentielle d'activation car l'électron passe par un état de forte instabilité lorsqu'il n'est ni dans l'espèce chimique ni dans l'électrode. On définit la surtension à la cathode $\eta_c : \eta_c = E'_c - E_{\text{eq}}$ avec E'_c la tension à appliquer pour observer la réaction à la cathode. La surtension cathodique est négative, la surtension anodique $\eta_a = E'_a - E_{\text{eq}}$.



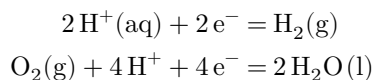
Surtension

On montre les surtensions pour les couples de l'eau sur la manip précédente

↓ *Quel est le rôle du solvant ?*

2.4 Mur du solvant

Pour plusieurs réactions d'oxydation/réduction à la même électrode il y a additivité des courants. On va considérer les couples du solvant.



Lorsque le couple rédox fait intervenir l'eau (soit en oxydation soit en réduction), la diffusion de l'eau vers l'électrode n'est jamais l'étape cinétiquement limitante. Le courant peut prendre des valeurs très importantes, c'est le mur du solvant. La position dépend du pH mais surtout des surtensions.

On ne peut observer l'oxydation (respectivement la réduction) d'une espèce dont la courbe intensité-potentiel se situerait à des potentiels plus élevés (respectivement plus faibles) que ceux de la partie anodique (respectivement cathodique) de l'eau. Pour repousser le mur du solvant pour la synthèse du dichlore par exemple, on peut augmenter les surtensions anodiques/cathodiques (en changeant les électrodes ou en faisant barboter du diazote ou de l'argon pour chasser O_2). Le domaine d'électroinactivité de l'eau va de $E_c = -0.13\text{ V}$ à $E_a = 1.694\text{ V}$ à $\text{pH} = 1$ sur platine platiné où $\eta_c = -70\text{ mV}$ et $\eta_a = 770\text{ mV}$.

↓ *La courbe relative à la réduction de l'eau joue un rôle particulièrement important dans l'étude de la corrosion d'un métal. On peut analyser ces phénomènes électrochimiques à la lumière des courbes $i(E)$.*

3 Applications

3.1 Corrosion humide

Objectif : On revient sur l'expérience introductive : on avait vu que la corrosion du magnésium est beaucoup plus rapide que celle du plomb.

On interprète la corrosion à l'aide des courbes intensité-potentiel. Ici, une seule électrode est présente. Les courbes intervenant sont donc la l'oxydation du métal et la réduction de l'eau sur l'électrode de ce même métal. On place donc les courbes de l'eau et du métal considéré. Comment trouver le point de fonctionnement ?

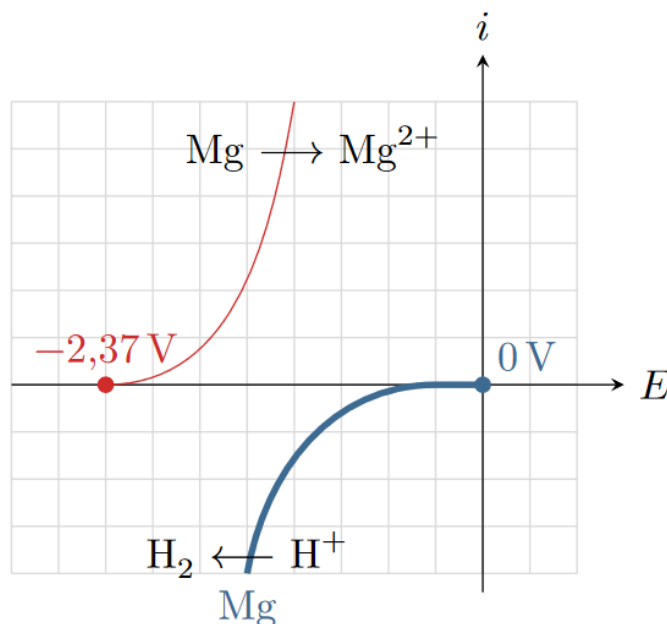


Fig. 4 : Courbes intensité potentiel correspondant à la corrosion du magnésium

- la charge électrique ne peut s'accumuler, les électrons sont donc produits et consommés à la même vitesse, ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique.
- le potentiel en un point donné ne peut prendre qu'une unique valeur pour le métal, il est donc égal pour les deux couples : on parle alors de *potentiel mixte*.

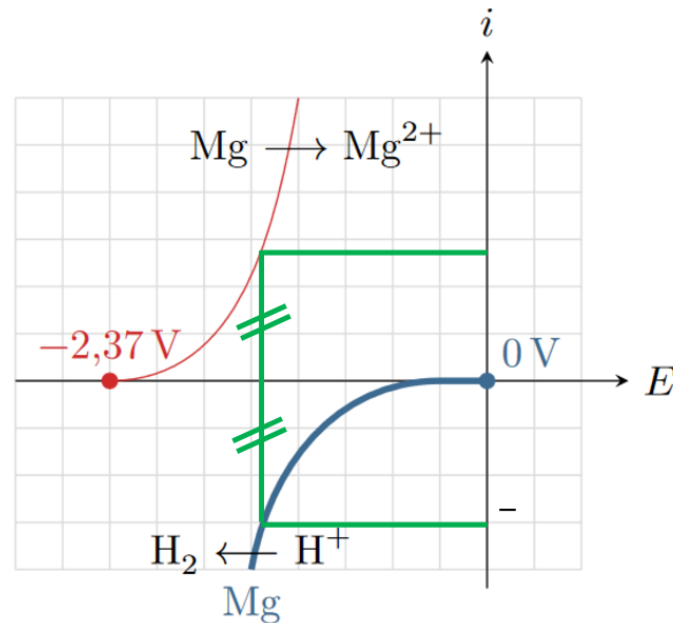


Fig. 5 : Point de fonctionnement pour la corrosion du magnésium

On voit donc que dans le cas du magnésium [Figure 5](#), sur lequel les systèmes sont rapides, on a un courant de corrosion non nul. Le cas du plomb est montré [Figure 6](#)

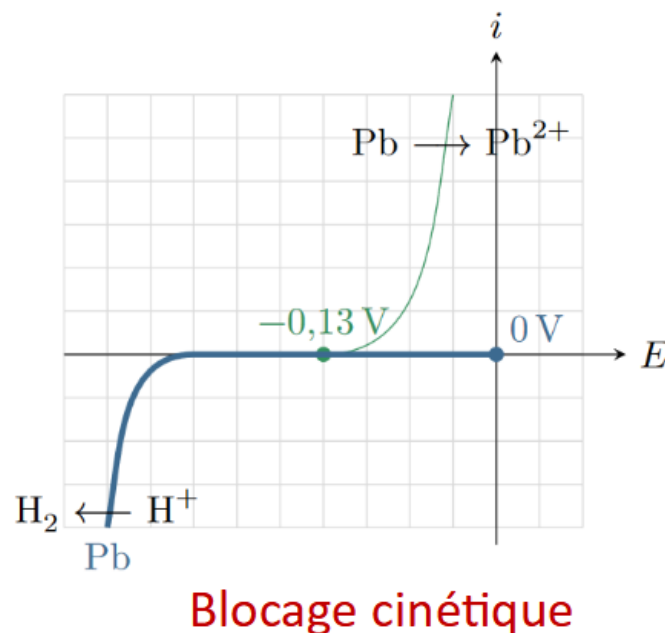


Fig. 6 : Blocage cinétique pour la corrosion du plomb

La surtension du couple de l'eau est assez grande pour que le point de fonctionnement se trouve à $i \simeq 0$, ainsi le plomb n'est pas corrodé.

3.2 Protection par anode sacrificielle

La corrosion des métaux est un problème surtout celle du fer, métal le plus employé dans le monde. La lutte contre la corrosion du fer représentait 3.6 % du PIB mondial en 2013. Une des méthodes employées est celle de l'anode sacrificielle. Le principe est de mettre la pièce de fer à protéger en contact avec un métal plus réducteur. On voit sur **Figure 7** les courbes i - E correspondant au fer et au zinc dans l'eau. On voit notamment que la vague d'oxydation du zinc se fait pour des potentiels plus faibles, c'est cela qui va permettre la protection du fer.

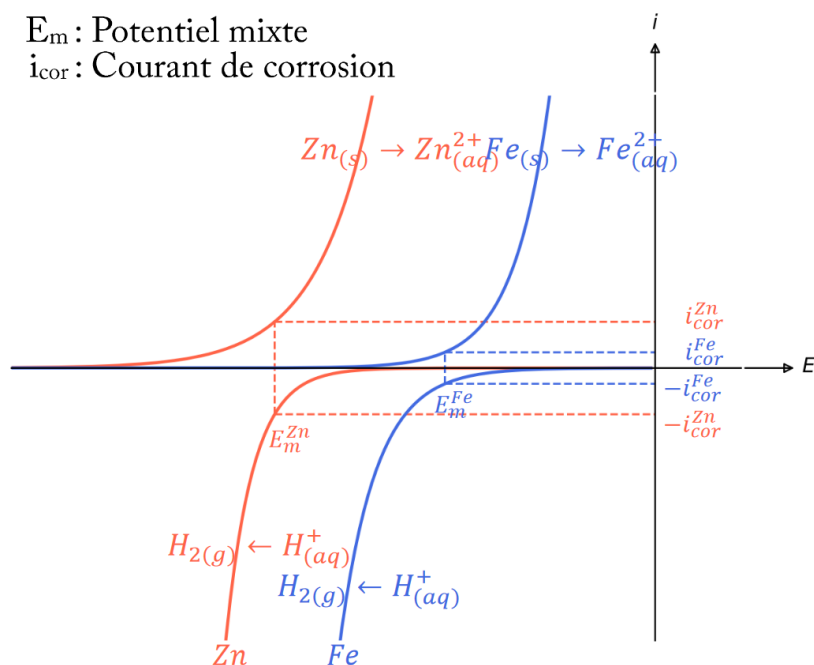


Fig. 7 : Courbes d'oxydation et de réduction pour le fer et le zinc.

Protection du fer par anode sacrificielle JFLM 1 p218, Vidéo au cas ou l'expérience marche pas ou pas le temps.

On prépare deux béchers d'eau avec 40 mL d'eau distillée, 5 g de NaCl et une plaque de fer. Dans un verre on met un bout de zinc en contact avec le fer et on attend. Le verre sans zinc doit prendre une coloration orangée, signe de la présence de $Fe(OH)_3$

, l'autre verre doit être limpide. On peut faire un test caractéristique de l'hydroxyde de fer III en ajoutant HCl puis du thiocyanate d'ammonium.

La courbe que l'on a présenté précédemment correspond en fait au cas où les deux métaux ne sont pas en contact. Il y a donc oxydation du fer. Dans le second cas, les métaux sont en contact, ainsi les potentiels des deux électrodes doivent être égaux !

Les métaux sont reliés électriquement

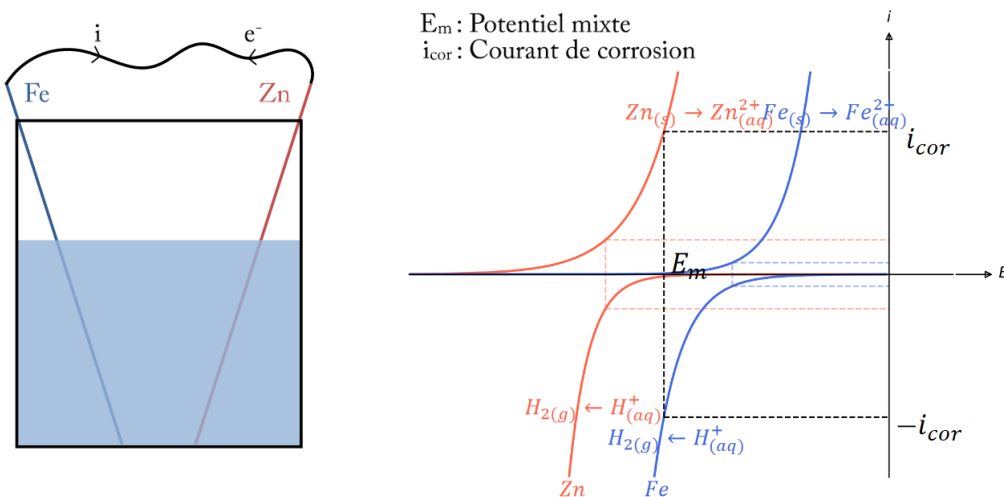


Fig. 8 : Point de fonctionnement du système lorsque fer et zinc sont en contact.

La condition à respecter est donc $i_a(\text{Zn}) + i_a(\text{Fe}) + i_c(\text{Zn}) + i_c(\text{Fe}) = 0$. Graphiquement on voit que cela entraîne l'arrêt de la corrosion pour le fer et une accélération massive de la corrosion du zinc.

Protection par anode sacrificielle : le principe est donc celui de l'expérience que l'on vient de faire. Pour protéger une pièce de fer il suffit donc de la mettre en contact avec une pièce de zinc. Pour protéger un métal donné, on doit le mettre en contact avec un métal plus réducteur.

Remarque : pendant la protection la réduction de l'eau se fait sur le fer

Cette technique de protection est très utilisée notamment pour les coques de bateau. Des anodes sacrificielles en zinc sont directement vissées à la coque en fer du bateau.



Fig. 9 : Coque d'un bateau, avant/après sa mise à flot.

On voit sur Figure 9 que le fer a été peu endommagé alors que les barreaux de zinc sacrificiels ont été quasiment totalement consommés.

Inconvénients de cette méthode :

- Consommation d'un autre métal (sacrifié), ce qui a un coût.
- Dégagement gazeux à la surface du métal à protéger ce qui peut l'endommager.
- Si il y a perte de contact électrique entre le métal à protéger et l'anode sacrificielle la protection cesse.

Conclusion

Cette leçon permet de mettre en évidence qu'en plus des aspects thermodynamiques, les aspects cinétiques sont aussi déterminants en électrochimie. L'outil d'analyse majeur sont les courbes intensité-potentiel qui permettent de comprendre les réactions spontanées mais également d'étudier les réactions forcées d'électrolyse ce qui permet d'étudier les électrolyseurs, les piles et les accumulateurs ce qui sera la prochaine leçon.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

- Comment tu pourrais rendre ton schéma du transfert plus didactique ?
- Tu connais d'autres électrodes de référence ?
- Pourquoi tu as choisi l'électrode de graphite ? Sa nature importe ?
- On revient sur la courbe i-e à faible concentration. On observe un petit palier avant la réduction de l'eau. Qu'est ce que c'est ? -> c'est la réduction du dioxygène dissous dans l'eau. Pourquoi on le voit pas à plus haute concentration ? -> on le voit un peu en fait
- Dans votre expérience vous n'aviez pas l'air convaincu que c'était un palier de diffusion, c'en est bien un ?
- Vous auriez une idée pour voir expérimentalement l'influence du nb d'e- échangés sur la hauteur des paliers de diffusion ?
- On a parlé de systèmes rapides/lents. Vous pouvez donner la définition de "système" ?
- D'autres paramètres pouvant influencer sur la nature rapide/lent ?
- La vitesse de balayage comment elle peut jouer ? -> un système paraîtra plus lent si on balaye trop vite
- Vous avez une explication physico chimique de pourquoi un couple est rapide ou lent ? -> changement de structure
- Vous pouvez utiliser la notion d'additivité des courants pour parler des systèmes rapides/lents ?
- Quels sont les obstacles à la compréhension des concepts présentés ici ? -> la lecture et l'interprétation des courbes i-E très riches du coup très complexes. Beaucoup d'utilisations différentes aussi.
- Tu peux me tracer les courbes du fer genre fer II -> fer III avec au départ seulement du fer II. Initialement le potentiel c'est celui de Nernst ? Il est plus grand ou plus faible que celui de Nernst ? A quelle condition on a $E = E^\circ$? Quand on somme les deux courbes on retrouve celle tracée expérimentalement. Même dessin pour un couple lent ? Lorsqu'un couple est lent on a une translation de l'exponentielle ? Le courant est vraiment nul ?
- Concernant la trace écrite de l'élève pour la partie mesure expérimentale des courbes i-E, j'ai été gêné par quelque chose, tu peux essayer de le voir ? Au niveau de la pédagogie.
- Tu nous a parlé de la réduction de l'eau. Tu as une application de la surtension importante du couple de l'eau sur le plomb ? -> accumulateur au plomb.
- Question possible sur combien de séances prendre.
- QVR : Quel est le rôle d'un responsable de labo et quelle est la différence entre ce rôle et celui d'un coordinateur de matière (physique/chimie) ?

4.2 Commentaires

- Ta leçon est bien, elle est forcément très classique. Tu as une bonne maîtrise de ce que tu parles (sauf pour le palier de diffusion :p).
- Petites choses : tu t'es pas mal planté sur tes numérotations de parties. II/ rien II/C II/C II/C... Fais attention !
- Le tableau est bien, l'écriture se gâte avec le temps mais c'est normal.
- J'aurais pu te titiller sur l'oxygène mais tu réfléchis à haute voix c'est bien. Ne marmonne pas, exprime toi à haute voix car en plus tu réfléchis bien.

- Petit truc gênant, tu as pris ta feuille pour équilibrer les demi équations de l'eau.
- Tu passes beaucoup de temps sur le II mais en même temps tu donnes beaucoup d'info. Moi ça me choque pas.
- En prenant de l'acide a 1 M ça doit pouvoir se faire sur la paillasse c'est plus visuel.
- Pour améliorer ta présentation, je pense que ce serait bien que tu le montes, faire les branchements. Quitte à peut être faire une mesure manuelle de deux points pour faire plus artisanal.
- C'était pas si clair que le montage à deux électrodes n'est pas un exemple à suivre. Il faut bien insister sur le fait que ce n'est pas à faire.
- Sur la double flèche verticale, schéma assez bof, les flèches courbes c'est mieux.
- Il existe des montages ou on fait passer de faibles courants dans une électrode de référence.
- Ta définition des courbes i-E est très électrocinétique et peu pratique. ça "éloigne" des applications, mais elle est très bien.
- L'autre électrode de réf c'est celle au chlorure d'argent, il existe aussi l'ESH.
- Sur le choix de la CE, il faut surtout une grande surface. Le seul problème avec le graphite c'est qu'il peut se détériorer et noircir la solution.
- Pour mettre en évidence le nombre d'électrons échangés, prendre des couples qui se ressemblent à la même concentration.
- Du coup pour la QVR : à chaque fois qu'on a un labo on a ces deux rôles. Typiquement si tu arrives au collège tu sera probablement les deux. Le responsable de labo il fait le lien prof/technicien, règle les conflits, supervise l'achat de matériel, produits, budget, remplacement, demande de subvention. Le coordonateur de matière ça existe pour toutes les matières. Il représente les profs de la matière avec l'administration. Sélection des manuels, coordination des épreuves. Les deux offrent la possibilité d'avoir des indemmnités non nulles donc prenables pour des profs.
- Le contre anion au fait osef.
- Tu confonds peut être avec la possibilité de formation de complexe.
- Fer II et fer III bien se souvenir que c'est des complexes hexaaqueux.