

LC28 Cinétique électrochimique

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Contents

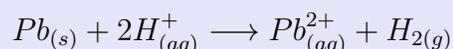
1	Introduction générale de la leçon	2
2	Cinétique d'une réaction électrochimique	2
2.1	Réaction électrochimique	2
2.2	Facteurs cinétiques	3
2.3	Suivi de la cinétique de la réaction	4
3	Courbes I-E et allure	5
3.1	Relevé des courbes courant-potentiel	5
3.2	Limitation par le transfert de charge	6
3.3	Limitation par le transport de matière	7
4	Application à différents types de réactions	7
4.1	Réactions Red/Ox spontanées : retour sur l'expérience introductive . .	7
4.2	Réaction non spontanée : application à l'électrolyse	8
5	Conclusion	11

1 Introduction générale de la leçon

Lorsqu'on a parlé de réaction Red/Ox on ne s'est intéressé qu'à l'aspect thermodynamique ($E_{OX} > E_{RED}$) mais on n'a pas pris en compte l'aspect cinétique. Pourtant toute prévision thermodynamique doit être validé par la cinétique.

Expérience introductive :

On introduit une électrode de plomb dans un bécher contenant de l'acide chlorhydrique à la concentration 1M. D'après la thermodynamique on devrait avoir la réaction suivante :



En effet il s'agit d'une réaction thermodynamiquement favorisée, car $E^0(Pb_{(aq)}^{2+}/Pb_{(s)}) = -0,13V$ et $E^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0V$ ce qui donne une constante d'équilibre de $K = 10^4$, donc on s'attend à un dégagement de dihydrogène au niveau du plomb, mais rien n'arrive. La réaction a beau être favorisée elle est en réalité bloquée cinétiquement.

Maintenant si on met une électrode de platine en contact avec celle du plomb on constate le dégagement : la réaction se débloque. Qu'est ce qu'il s'est passé ?

Dans cette leçon on va essayer de comprendre ce qui contrôle la cinétique d'une réaction afin de soit utiliser soit se prémunir de ce phénomène de blocage cinétique. Lors de fouilles archéologiques on découvre souvent des objets métalliques qu'il s'agisse d'armes, canons, ou de bijoux... Or la thermodynamique prédit une oxydation de ces métaux au contact de l'O₂ de l'air ou de l'eau. Pourtant dans les musées les objets qu'on voit exposés ont l'air comme neufs ! Comment est-ce qu'on peut réaliser cela ?



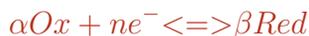
2 Cinétique d'une réaction électrochimique

2.1 Réaction électrochimique

Définition : Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons sur une électrode (surface solide qui peut accepter ou donner des électrons) (Rq: ici on est donc en cinétique hétérogène contrairement à la cinétique homogène qu'on a étudié

dans un chapitre précédent)

Le processus est décrit par l'équation :



NB : écrire une double-flèche d'équilibre n'avait pas de sens quand on écrivait les demi-équation red/ox car ces réactions n'ont PAS lieu en solution (électrons n'existent pas en solution) donc on écrivait un = mais ici l'équation se déroule à la surface métallique donc elle a un sens ! L'électron en question est un électron libre retenu par le réseau d'atomes métalliques.

Déroulé d'une réaction électrochimique : Soit l'oxydant s'approche de l'électrode, choppe l'électron qui y circule et devient réducteur, soit le réducteur s'approche et éjecte 1 électron qui part dans le circuit électrique. La réaction a ainsi lieu en deux temps :

- Approche des réactifs jusqu'à l'électrode
- Transfert d'électron à la surface de l'électrode

Schéma au tableau pour expliquer ce qu'il se passe avec les étapes.

2.2 Facteurs cinétiques

Le réactif doit effectivement atteindre la surface de l'électrode, puis après le transfert, le produit doit s'éloigner... On a donc transport de matière, qui est assuré par 3 grands types de phénomènes :

Migration

Déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique. Or il y a tellement de charges en présence qu'il y a des champs électriques un peu partout, et ils ne sont pas forcément favorable à ce que je veux faire... En effet si je veux approcher une espèce chargée + de l'électrode chargée + aussi, la migration va m'en empêcher. Donc globalement on veut LIMITER LA MIGRATION d'où l'utilisation d'un électrolyte support = solution chargée pour annuler ou du moins limiter tout ces champs électriques.

Convection : agitation mécanique

A courte distance de l'électrode on a une condition aux limites de vitesse nulle en raison de la viscosité de l'eau, donc sur cette zone l'agitation mécanique ne suffit plus à apporter les réactifs. Dans cette zone le seul mode de transport est la diffusion :

Diffusion : phénomène lent, apparaît proche de l'électrode

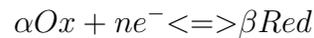
A partir du moment où on a 2 concentrations différentes dans des zones d'un même

milieu la diffusion se met en place pour apporter de la matière là ou il n'y en a pas... Le problème c'est que c'est un phénomène lent, donc il va limiter la cinétique tôt ou tard.

2.3 Suivi de la cinétique de la réaction

On l'a bien compris pour suivre la cinétique d'une réaction il faut s'intéresser aux grandeurs dont dépendent la vitesse de la réaction. Par analogie avec la cinétique homogène on définit la vitesse comme suit :

Dans le sens de la réduction on a :



$$v_{Red} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Où n_{e^-} est la quantité de matière d'électrons. Or la charge infinitésimale qui traverse le circuit pendant dt s'écrit en fonction de la quantité de matière d'électrons infinitésimale comme suit :

$$dq = dN_{e^-} \cdot e = -dn_{e^-} \cdot N_a \cdot e = dn_{e^-} \cdot F$$

D'où finalement dans le sens de la réduction, donc à la cathode, on a la vitesse de réaction :

$$v_c = -\frac{1}{nF} \frac{dq}{dt} = -\frac{i}{nF}$$

En effectuant le même calcul dans le sens de l'oxydation on obtient le résultat :

A l'anode : $v_a = \frac{i_a}{nF}$ avec $i_a < 0$

A la cathode : $v_c = -\frac{i_c}{nF}$ avec $i_c < 0$

Et la vitesse totale s'écrit :

$$v = v_a - v_c = \frac{i_a + i_b}{nF} \propto i_{tot}$$

On voit ainsi que le paramètre pertinent d'étude de la cinétique d'une telle réaction est le courant circulant dans le circuit. On va désormais se demander quelle allure ont les courbes courant potentiel et quels renseignements elles peuvent nous donner sur la cinétique de la réaction.

3 Courbes I-E et allure

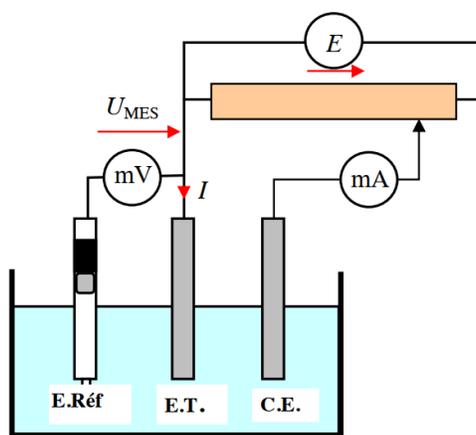
3.1 Relevé des courbes courant-potentiel

Maintenant on va voir comment réaliser ces courbes en pratique.

Naivement on aurait envie de réaliser ce montage là (sur slide), mettre un voltmètre entre les deux électrodes pour mesurer le potentiel, mais on voit tout de suite le problème : impédance infinie du voltmètre donc courant presque nul et donc on aura pas le courant réellement généré au niveau des électrodes par les réactions d'oxydoréduction.

Montage à 3 électrodes

Il faut alors faire un montage à 3 électrodes. *Schéma au tableau au fur et à mesure*



- D'abord montage de gauche pour mesurer le potentiel entre une **électrode de travail** : là où la réaction RedOx a lieu et une **électrode de référence** : ou le potentiel sera fixé typiquement Ag/AgCl elle servira donc UNIQUEMENT à mesurer une DDP
- Pour faire la réaction, il faut qu'un courant non nul circule si il y a oxydation par exemple à l'ET, il y a nécessairement réduction quelque part, et c'est pour ça qu'on met une **contre-électrode** : **métal inerte** (on veut pas que ça perturbe la réaction) qui permet la circulation du courant
- On met un potentiostat aux bornes de l'ET et la CE pour imposer un potentiel et mesurer un courant qui là sera bien non nul puisqu'on a délocalisé le voltmètre !!!

Enfin tout cela est plongé dans une solution électrolytique rendue homogène par agitation.

Transition

Maintenant on va essayer de voir quelles allures ces courbes ont et de comprendre tout cela. Comme on l'a vu on a finalement différentes étapes qui peuvent jouer sur la cinétique de la réaction : l'approche des réactifs qui sera limitée par la diffusion, et le transfert des électrons à la surface de l'électrode.

Globalement étant donné les informations que l'on a déjà l'allure que l'on s'attend à avoir est la suivante :

Explication rapide, en $E = E_N$ on est à l'équilibre plus d'évolution, vitesse nulle donc courant nul. A l'anode courant positif et $E > E_N$ et l'inverse à la cathode.

Quand tu imposes $E > E_{Nernst}$ à ton système, si on se réfère à la formule du potentiel de Nernst, le seul moyen qu'a le système pour augmenter son potentiel c'est d'augmenter [Ox] et diminuer [Red] donc c'est une oxydation donc on a un courant positif (idem pour la réduction avec un courant négatif)

C'est l'allure idéale. Mais on va voir qu'on a plusieurs causes possibles les causes possibles de ralentissement de la réaction.

Tracé de la courbe I-E du fer avec paliers de diffusion etc : un peu différent de ce à quoi on s'attendait. On va expliquer pourquoi.

3.2 Limitation par le transfert de charge

On suppose qu'on a aucun problème pour apporter les réactifs à l'électrode, mais que le transfert de charge va être difficile... En partant de $E = E_N$ il ne va pas suffire d'appliquer un potentiel $E > E_N$ pour observer une réaction, il va falloir dépasser un certain seuil, que l'on appelle surtension.

Définition : La surtension est la valeur dont on doit se déplacer par rapport au potentiel d'équilibre pour envisager i non nul.

A la cathode $\eta_c < 0$ et à l'anode $\eta_a > 0$.

Manips :

- Tracé des courbes I-E du fer : i différent de 0 dès que E différent de E_{Nernst} : système rapide
- Courbe I-E de l'eau (utiliser pour cela de l'acide à 0,1 mol/L) : système lent

Qui ça concerne ?

- Si on a une grande modification de structure ou de géométrie entre l'oxydant et le réducteur. C'est caractéristique des molécules qui possèdent un oxygène comme par exemple le couple O_2/H_2O qui est toujours un couple lent.
- l'étape peut s'avérer compliquée à cause de la nature même de l'électrode : tel ou tel métal peut avoir plus de mal à céder ces électrons à tel couple... Cela dépendra donc aussi du métal qui constitue l'électrode. Un couple rapide sur un métal peut être lent sur un autre.

3.3 Limitation par le transport de matière

On considère ici que le transfert d'électron ne pose pas de problème et qu'on a un système rapide, et on s'intéresse à l'apport des réactifs. Comme on l'a dit la convection n'est efficace que loin de l'électrode mais proche, il y a une couche appelée couche de diffusion dans laquelle le seul processus qui permet l'apport de matière est la diffusion. Or ce phénomène est lent et limite donc l'approvisionnement de l'électrode. Il existe ainsi un courant maximal que l'on va pouvoir récupérer qui peut être exprimé à partir de la loi de Fick qui régit ce phénomène :

On observe ainsi des paliers appelés paliers de diffusion :

Manips :

- Courbe I-E du fer : Plusieurs paliers pour différentes concentrations
- Courbe d'oxydation de l'eau : l'eau est le solvant donc pas de limite d'apport de matière.
- Courbe I-E du fer Fe^{2+}/Fe en utilisant une électrode de fer : idem par de problème d'apport de matière.

Qui ça concerne ?

Ce problème apparaît toujours sauf lorsqu'un des réactifs est en excès, ce qui est le cas si il s'agit du solvant, ou de l'électrode elle même. Exemples : courbe de l'eau, Fe^{2+}/Fe^{3+}

4 Application à différents types de réactions

Maintenant qu'on a appris à tracer les courbes théoriquement, comment les interpréter en fonction de ce que l'on veut faire ?

4.1 Réactions Red/Ox spontanées : retour sur l'expérience introductive

Considérons 2 couples $Ox1/Red1$ et $Ox2/Red2$. On met en présence $Ox1$ et $Red2$ en solution.

Point de fonctionnement : (faire un schéma au tableau au fur et à mesure en expliquant qu'on visualise sur le même graphique la courbe d'oxydation de $Red2$ et celle de la réduction de $Ox1$) Dans un bécher ou un oxydant et un réducteur sont mis en présence, le courant doit se conserver. On doit donc avoir le même courant à l'anode et à la cathode c'est à dire $i_a = i_c = i$. Le potentiel lu qui égalises les courants anodiques et cathodiques est le potentiel pris par le système, appelé potentiel mixte, car ce n'est

pas un potentiel d'équilibre issu d'une relation de Nernst sur 1 couple mais issu d'un "mélange" de 2 couples. Ainsi on peut repérer sur le graphique où se trouve ce potentiel mixte, et ainsi visualiser les valeurs des courants vérifiant la condition précédente. Cela permet une visualisation de la vitesse de la réaction, celle ci étant directement liée à l'intensité.

On a alors plusieurs possibilités (sur slide:

- Situation a : réaction thermodynamiquement impossible
- Situation b : réaction thermodynamiquement possible
- Situation c : réaction thermodynamiquement possible mais infiniment lente

Application : Plomb dans une solution de HCl

On superpose sur un même graphique la courbe d'oxydation du plomb et celle de la réduction des ions H^+ . Pour expliquer ce qui se passe il faut considérer le couple H^+/H_2 . Au début, on n'a que du plomb donc les ions H^+ se réduisent sur le plomb, donc il faut prendre en compte la surtension associée. On voit que $I=0$: blocage cinétique. Maintenant, on fait intervenir l'électrode de platine. Les ions H^+ vont se réduire sur le platine, sur lequel la surtension est différente et permet un courant non nul : la réaction démarre.

Conclusion : Si une espèce peut se réduire sur différents supports elle se réduira sur le support qui apporte la surtension qui maximise la vitesse.

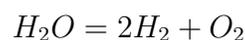
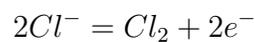
4.2 Réaction non spontanée : application à l'électrolyse

On utilise les courbes I-E pour expliquer la cinétique d'une réaction électrochimique non spontanée : l'électrolyse.

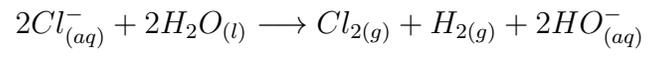
Les espèces présentes dans le bécher sont :

- Réducteurs : Cl^- et H_2O
- Oxydants : Na^+ et H_2O

On visualise les courbes I-E : aucune réaction spontanée n'est possible thermodynamiquement, mais on voit que si on applique une différence de potentiel ΔV entre l'anode et la cathode supérieure à une valeur seuil (permettant d'avoir une intensité non nulle) la réaction qu'on force est :



Soit la réaction d'oxydoréduction finale :



Electrolyse de l'eau salée

Matériel

- Solution de NaCl à une concentration de 5 mol/L
- Electrode en graphite (anode) + électrode en fer (cathode)
- Générateur de tension



Protocole

- On met $V=200$ mL de la solution de NaCl dans le bécher et on plonge les deux électrodes.
- On connecte le pôle + du générateur à l'anode et le pôle - à la cathode.
- On impose $U = 6,5 \pm 0,1V$ et $I = 1 \pm 0,2A$ pendant $\Delta t = 30min$, en agitant vigoureusement pour permettre au dichlore de se dismuter. Attention à réaliser sous hotte car formation possible de dichlore.
- Ensuite on prélève un volume $V_0 = 10$ mL de la solution à la fin de l'électrolyse et on ajoute 1,5g de KI puis 5mL d'acide éthanoïque à 3 mol/L, afin de former du diiode.
- Enfin on titre le diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_b = 5.10^{-2}mol/L$, par colorimétrie en ajoutant une pointe de spatule de thiodène près de l'équivalence pour la repérer à la goutte près.

A partir de cela on peut s'intéresser au rendement faradique défini comme :

$$r = \frac{q_u}{q_f}$$

où :

- q_f est la charge fournie pendant l'électrolyse, $q_f = I\Delta T$
- q_u est la charge utilisée pour la réaction d'électrolyse, $q_u = Fn_e$, n_e étant le nombre de mole d'électrons ayant réagi

Tous calculs faits (cf le compte rendu de Thomas) on a :

$$r = \frac{C_b V_{eq} \frac{V}{V_0} F}{I\Delta T}$$

5 Conclusion

On a découvert un nouvel outil de description de la cinétique des réactions électrochimiques. Avec les diagrammes potentiel-pH, on peut les utiliser pour comprendre le phénomène de corrosion et s'en prémunir.