

Cinétique électrochimique

17 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau classe préparatoire, on prendra la classe de PSI.

Prérequis : thermodynamique de l'oxydo-réduction (loi de Nernst), éléments de cinétique chimique.

A développer : surtensions, systèmes rapides et lents, murs du solvant, courant de diffusion, vagues successives, cathode, anode. Avec la loi de Fick, relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode.

Manip support Réaction zinc + acide en présence de platine : catalyse de la réaction. Courbes intensité-potential de l'eau, et d'un couple en solution.

La thermodynamique de l'oxydo-réduction, via la loi de Nernst, nous permet de déterminer les états d'équilibre d'un système électrochimique. Elle ne permet pas de prédire à quelle vitesse un métal se corrode, ni quel courant va être débité par un générateur électrochimique (la loi de Nernst par exemple s'applique à courant nul). Il existe des cas où les réactions sont extrêmement lentes. Pour cela, il faut s'intéresser à la cinétique de ces réactions, et c'est ce que l'on va faire dans cette leçon.

1 Introduction : lien avec la thermodynamique

Lorsqu'on plonge une électrode dans un électrolyte, elle prend spontanément le potentiel déterminé par la loi de Nernst et atteint un état d'équilibre : aucun courant ne circule. En reliant cette électrode à un générateur,

ou à une autre électrode de potentiel différent, on impose à cette électrode un potentiel qui est différent de son potentiel d'équilibre : la réaction d'oxydo-réduction se produit alors, afin que le potentiel de l'électrode (donné par la loi de Nernst) soit égal au potentiel imposé.

2 Vitesse des réactions d'oxydo-réduction

Considérons une électrode où se déroule une réaction d'oxydo-réduction :



On peut définir la vitesse de réaction :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_{Ox}}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_{Red}}{dt}$$

Mais il est également possible de la définir ainsi :

$$v = -\frac{1}{N} \frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

avec ξ l'avancement de la réaction.

Le courant traversant une électrode est égal à $i = \frac{dq}{dt}$ (sans se soucier du signe de la charge). Or $\frac{dq}{dt} = F \frac{dn_{e^-}}{dt}$ avec F la constante de Faraday ≈ 96500 C/mol, la quantité de charge contenue dans 1 mol d'électrons. On peut alors faire le lien entre la vitesse de réaction et le courant circulant entre les électrodes :

$$i = \frac{NFd\xi}{dt}$$

D'où $i = NFv$; le courant circulant dans l'électrode est directement lié à la vitesse de la réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface de l'électrode.

Etant donné que la surface active d'une électrode (la surface au contact de l'électrolyte) influe grandement le nombre de réactions se produisant à l'électrode, on pourra utiliser la densité de courant j définie comme $j = \frac{i}{S}$, s'exprimant en Ampère par mètre carré. Il est également possible de définir des grandeurs comme la vitesse surfacique $v_{surf} = \frac{v}{S}$.

On fixera le signe des courants par convention :

- Si la réaction est telle que l'électrode est oxydée, les électrons partent de l'électrode vers le circuit. Le courant va dans le sens inverse, du circuit vers l'électrode : on le compte positivement.
- Si l'électrode est réduite, les électrons du circuit rejoignent l'électrode, le courant est en sens inverse et quitte l'électrode : on le prend négatif.

3 Lien avec la thermodynamique : équilibre d'une électrode

Lorsqu'on plonge une électrode dans un électrolyte, elle prend spontanément le potentiel déterminé par la loi de Nernst et atteint un état d'équilibre : aucun courant ne circule. Si on impose à cette électrode un potentiel par exemple supérieur à son potentiel d'équilibre, alors l'oxydation des espèces en solution se produisent pour rejoindre un état d'équilibre. Les électrons passent de la solution à l'électrode et partent dans le circuit électrique ; le courant électrique, par convention, a lieu dans le sens inverse du déplacement des électrons et est donc dirigé du circuit vers l'électrode. C'est le courant d'oxydation, on le prendra positif par convention. La situation inverse se produit si on impose à l'électrode un potentiel inférieur à celui d'équilibre : les espèces en solution sont réduites, les électrons convergent du circuit vers l'électrode et le courant est dirigé de l'électrode vers le circuit : il sera compté négativement.

4 Mécanisme des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique se décompose en plusieurs étapes. Ces étapes peuvent être :

- Transfert de matière : les réactifs sont transportés depuis la solution vers la surface de l'électrode. Ceci peut se faire par migration (sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, pour des espèces chargées), par diffusion (loi de Fick), ou par convection (tous les mouvements macroscopiques de liquide). On définit la couche de diffusion d'épaisseur $\approx 10\mu m$ autour de l'électrode (couche de Nernst).
- Transfert de charge : Transfert des électrons à l'interface de l'électrode, dans une région d'épaisseur $\approx 1nm$ appelée « double couche » ;

— Réactions de surface et réactions chimiques : adsorption / désorption des molécules...

Parmi les paramètres influant sur la cinétique de la réaction électrochimique, se trouvent la nature du conducteur métallique et son état de surface ; la nature du solvant et sa viscosité, le potentiel appliqué à l'électrode...

5 Courbes intensité-potentiel

Afin d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques, il est utile de tracer les courbes intensité-potentiel qui relient l'intensité parcourant le circuit externe au potentiel appliqué à l'électrode. Nous allons voir comment les tracer, et quelles informations en tirer.

5.1 Montage à trois électrodes

L'électrode dont on veut tracer la courbe intensité-potentiel (électrode de travail), une contre-électrode, et une électrode de référence sont toutes les trois plongées dans un électrolyte. On utilise un générateur particulier appelé *potentiostat* : il permet de maintenir un courant nul dans l'électrode de référence, et de garder le potentiel de celle-ci constant ; il permet de porter également la différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence à une valeur donnée. La contre-électrode sert à fermer le circuit et permettre le passage d'un courant électrique sans passer par l'électrode de référence, car cela perturberait son potentiel. On préférera choisir une contre-électrode de grande dimension (grande surface effective) par rapport à l'électrode de travail, afin que la contre-électrode influe peu sur la cinétique d'oxydoréduction (l'électrode de petite taille fixe la vitesse à laquelle se fait la réaction). Le but de la manœuvre est de porter l'électrode de travail à un grand nombre de potentiels donnés, et de mesurer à chaque fois le courant qui la parcourt.

Tracer une courbe i - E : on prendra les couples Fe(II) / Fe(III) , tous les deux en solution à la concentration 10^{-2} mol/L dans de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L, et des électrodes en platine. Voir ressources sur le lycée Champollion. Ou le livre *Expériences de la famille Rédox.* Ou le site de f-legrand. Discussion : calcul du potentiel d'équilibre à partir des concentrations initiales et la loi de Nernst, etc.

5.2 Allures typiques des courbes

Le courant est nul au potentiel d'équilibre. Au-delà, pour un système rapide, on observe qu'il augmente immédiatement pour une petite variation de potentiel. Pour un système lent, il existe une surtension : le courant reste nul jusqu'à un certain potentiel supérieur au potentiel d'équilibre. On peut définir une surtension anodique $\eta_a = E - E_{eq}$ côté oxydation (augmentation du courant vers des valeurs positives quand E augmente) et une surtension cathodique η_c définie similairement. L'origine de ces surtensions vient de la cinétique de l'étape du transfert de charge : parfois il n'y a qu'à échanger un électron (c'est le cas pour Fe^{3+}/Fe^{2+}) mais parfois il faut davantage d'étapes, avec formations et ruptures de liaisons pour mener à bien la réaction d'oxydoréduction (H_3O^+/H_2 par exemple) La nature de l'électrode peut également entrer en jeu.

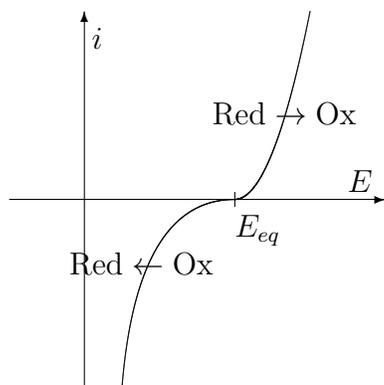


FIGURE 1 – Allure typique d'une courbe intensité-potentiel pour un système rapide.

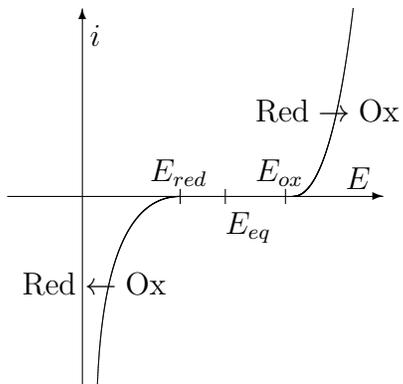
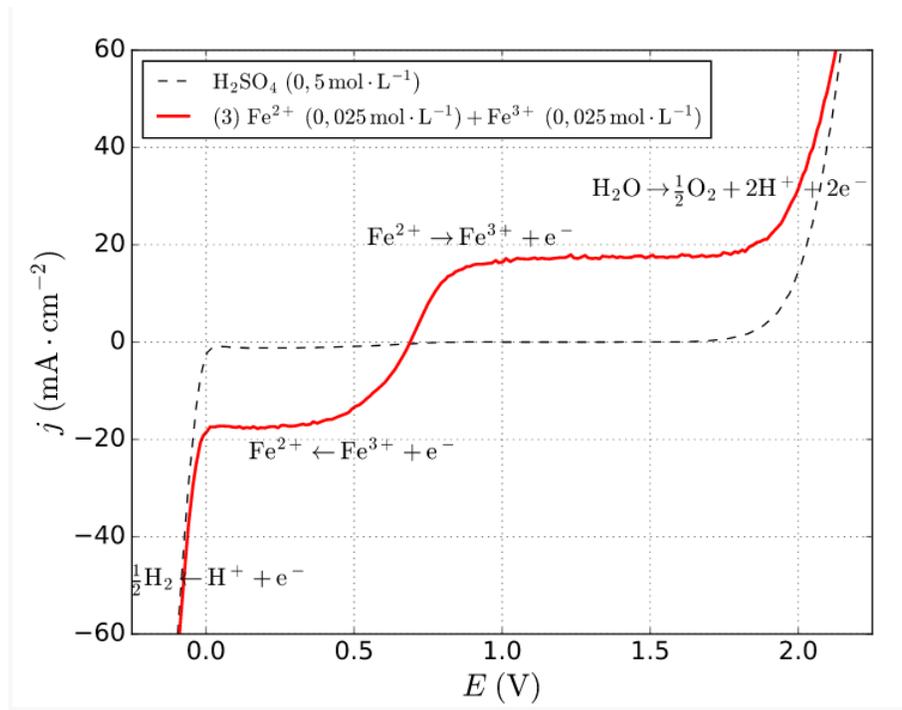


FIGURE 2 – Allure typique d’une courbe intensité-potentiel pour un système lent.



fer dans électrode de platine + acide sulfurique. Tiré du site de F. Le-grand.

6 Courants limites et autres phénomènes

6.1 Courants limites

On peut observer, sur la courbe, que le courant n'augmente pas toujours vers l'infini lorsqu'on a augmenté le potentiel (en venant à bout des surtensions si nécessaire). On observe en effet un courant limite. Il peut arriver un moment, quand le potentiel est élevé, où le transfert de charge n'est plus l'étape cinétiquement déterminante et on atteint une vitesse maximale possible pour les étapes de transfert de matière. On observe alors un palier pour le courant, c'est un courant limite (la réaction ne peut plus aller plus vite), parfois appelé « courant de diffusion ». La diffusion atteint sa vitesse maximale et on peut relier le courant limite au gradient de concentration entre la surface de l'électrode et le reste de l'électrolyte :

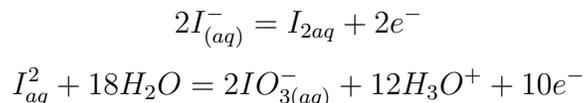
$$i_d = \frac{nFAD_{Ox}(c_{Ox}^{electrode} - c_{Ox}^{solution})}{\delta} = \frac{nFAD_{Red}(c_{Red}^{electrode} - c_{Red}^{solution})}{\delta}$$

avec δ l'épaisseur de la *couche de Nernst* et D_i les coefficients de diffusion des espèces.

Lorsque la diffusion n'est pas une étape cinétiquement déterminante, on n'observe pas de courant limite (ex : l'électrode métallique est un réactif et fait partie du couple rédox).

6.2 Vagues successives

Lorsque plusieurs espèces peuvent être oxydées, on peut observer plusieurs paliers, car les courants correspondant d'oxydation/réduction des différentes espèces s'ajoutent. Par exemple pour les ions iodure : ils peuvent subir les réactions suivante :



La proportion du nombre d'électrons échangés à chaque étape explique le rapport entre les deux courants limites.

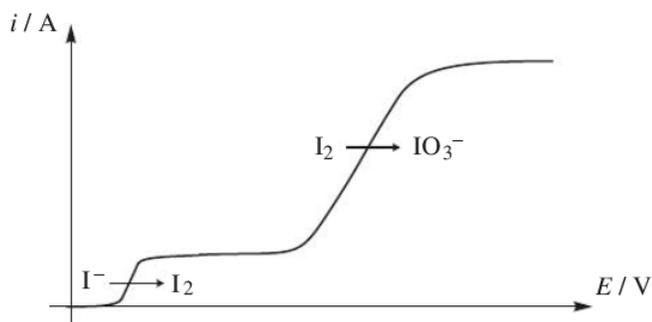


FIGURE 8.7 – Courbe intensité-potentiel relative à l’oxydation d’une solution d’ions iodure
 Tiré de *PSI/PSI* Tout-en-un*.
 Voir simulation en bibliographie.

6.3 Solvants

Le solvant peut avoir ses propres couples d’oxydo-réduction et il faudra en tenir compte. Si on porte le potentiel de l’électrode à des valeurs élevées ou très basses, on peut oxyder ou réduire le solvant : on observe alors sur la courbe intensité-potentiel les *murs du solvant* qui déterminent son *domaine d’électro-activité*. Les oxydations/réductions d’espèces en solution dans ce solvant ne peuvent se faire si elles sont incluses dans ce domaine en question.

7 Electrolyse

Electrolyse d’une solution aqueuse de NaCl : l’étude des potentiels des couples prédit que l’eau s’oxyde à un potentiel plus bas que l’ion chlorure. Cependant le couple Cl_2/Cl^- est plus rapide que le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$; il y a *inversion cinétique* des deux couples et l’oxydation de l’ion chlorure en solution se trouve finalement bien dans le domaine d’électronégativité de l’eau.

Autres pistes

notion d’électrolyte support : pour assurer la conduction des courants sans être gêné par la migration.

Explication du fonctionnement des piles : l'intensité doit être la même dans tous les points du circuit donc on cherche la valeur des potentiels sur les courbes i-E.

Conclusion

Bibliographie

Fosset, B. Baudin, J.-B. et Lahitète, F. (2017). *Chimie PSI/PSI* Tout-en-un*. Dunod.

Bach, S. , Buet, F. et Volet, G. (2008). *CAPES de Sciences physiques : Tome 2 - Chimie*. Belin.

Pour les manipulations :

<https://physiquemploges.pagesperso-orange.fr/s22/TPelectrochimie.pdf>

http://ressources.agreg.phys.ens.fr/static/Programmes/CPGE2_PSI.pdf

<https://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/avance/avance-C/C1.pdf>

https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/docs_courant_-_tension.pdf

http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_courbes_ie.pdf

<http://leblogapapastrubel.hautetfort.com/media/02/00/895291870.pdf>

<https://f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/cinetique/cinetique.html>

https://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/tp_no13_i_e_.pdf

<https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/fer/fer.html>

<https://f-legrand.fr/scidoc/simul/chimie/courantPotentiel.html>