

ELECTROCHIMIE

Chapitre 2 : Cinétique des réactions d'oxydoréduction

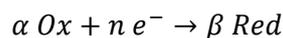
Nous avons vu les aspects thermodynamiques d'une réaction d'oxydoréduction. Cependant, il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se fasse. Elle peut être extrêmement lente. C'est ce que nous allons étudier dans cette partie. De plus, les réactions d'oxydoréduction se font très souvent à la surface d'un solide, c'est-à-dire au niveau d'une interface.

I. Cinétique des réactions électrochimiques

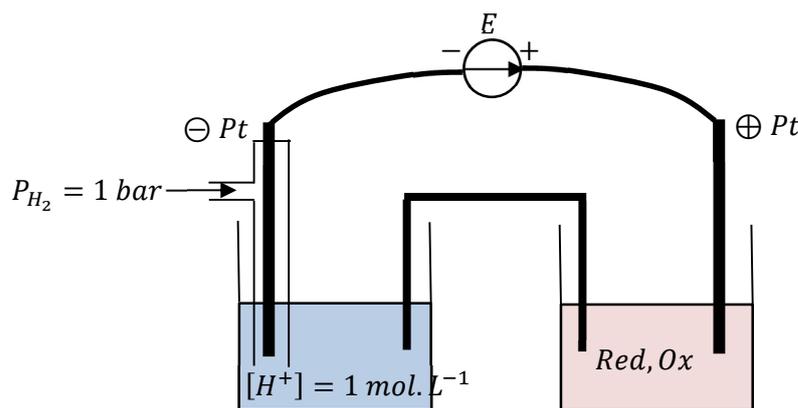
1) Lien entre vitesse et intensité

Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, il y a échange d'électron. La vitesse des échanges électroniques au niveau de la surface métal/solution et la vitesse du transport de matière de la solution vers l'électrode vont être des facteurs influençant la cinétique de la réaction.

On considère une cellule électrochimique constituée d'une demi-pile de référence et d'une demi-pile d'étude correspondant à une électrode de platine plongeant dans une solution contenant les formes Ox et Red d'un même couple redox :



Le circuit est fermé par un pont salin et par une source idéale de tension de fem E branchée en opposition.



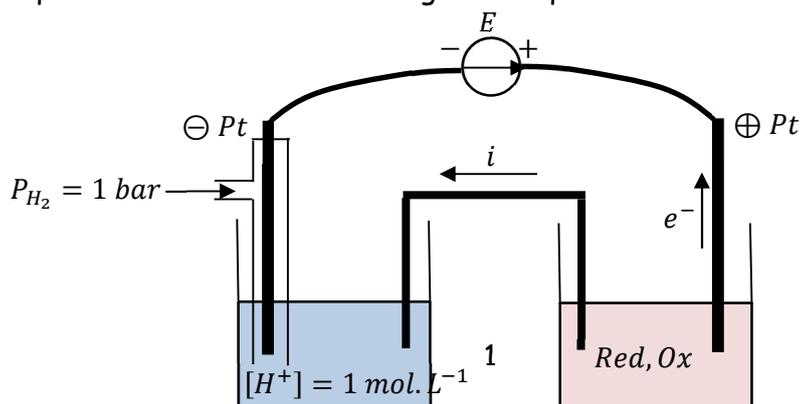
Le potentiel de l'électrode d'étude s'écrit :

$$E_e = E(Ox/Red) = E^0(Ox/Red) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

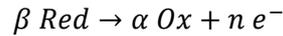
Il va se produire des réactions électrochimiques à l'interface électrodes-solutions. On étudie la variation du courant en fonction de E .

→ Premier cas : le système électrochimique est récepteur

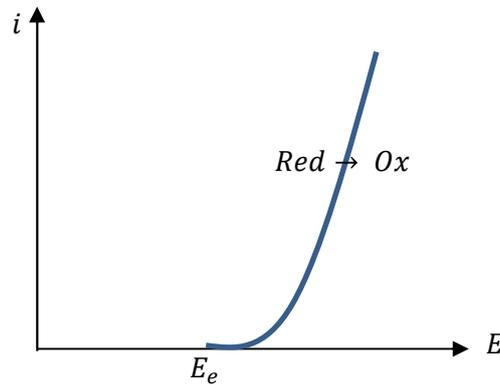
On a alors $E > E_e$. La source idéale de tension impose le passage du courant. Il se produit une électrolyse. De l'énergie électrique est transformée en énergie chimique.



Il se produit une oxydation anodique :



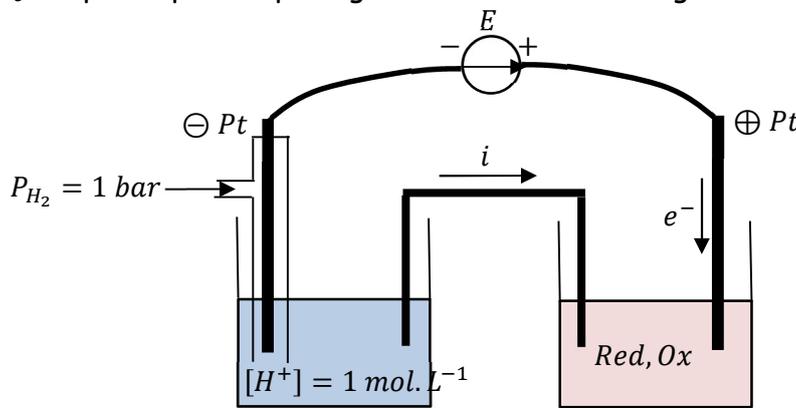
Le système étant récepteur, on compte le courant positivement par convention. On obtient la courbe suivante :



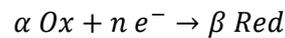
Courbe anodique

→ Second cas : le système électrochimique est générateur

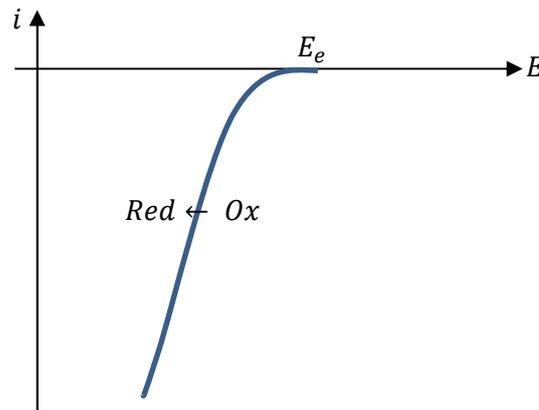
On a alors $E < E_e$. La pile impose le passage du courant. De l'énergie chimique est transformée en énergie électrique.



Il se produit une réduction cathodique :



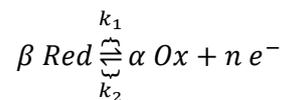
Le système étant générateur, on compte le courant négativement par convention. On obtient la courbe suivante :



Courbe cathodique

Vitesse de réaction :

On considère la réaction :



Puisque la réaction se produit au niveau de l'interface, on définit une vitesse surfacique et non une vitesse volumique comme cela a été fait dans le cours de cinétique de première année.

On tient compte des vitesses des deux sens de réaction :

$$v_s = v_{s1} - v_{s2} = -\frac{1}{\beta S} \frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{Ox}}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

Entre t et $t + dt$, des électrons passent du pôle \oplus au pôle \ominus . Ils transportent la charge

$$dq = -nd\xi N_A e = -n\mathcal{F}d\xi$$

Par convention, on compte positivement le courant dans le sens anodique.

Cela correspond à un courant :

$$I = -\frac{dq}{dt} = n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} = n\mathcal{F}Sv_s$$

Conclusion :

L'intensité du courant est associée à la vitesse de la réaction.

- Oxydation anodique : $v_s > 0 \Rightarrow v_{s1} > v_{s2}$ et $i = i_a > 0$
- Réduction cathodique : $v_s < 0 \Rightarrow v_{s1} < v_{s2}$ et $i = i_c < 0$

2) Montage à trois électrodes

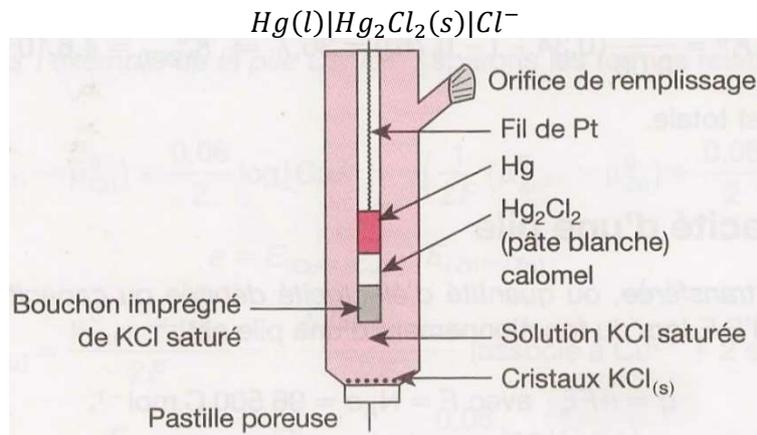
Il faut mesurer simultanément le courant et le potentiel. Pour cela, on réalise un montage à trois électrodes.

Matériel :

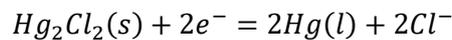
- Générateur de tension variable
- Une électrode d'étude dite électrode de travail ET
- Une électrode auxiliaire dite contre-électrode CE
- Une électrode de référence ECS

Electrode au calomel saturé :

C'est une électrode de potentiel constant.

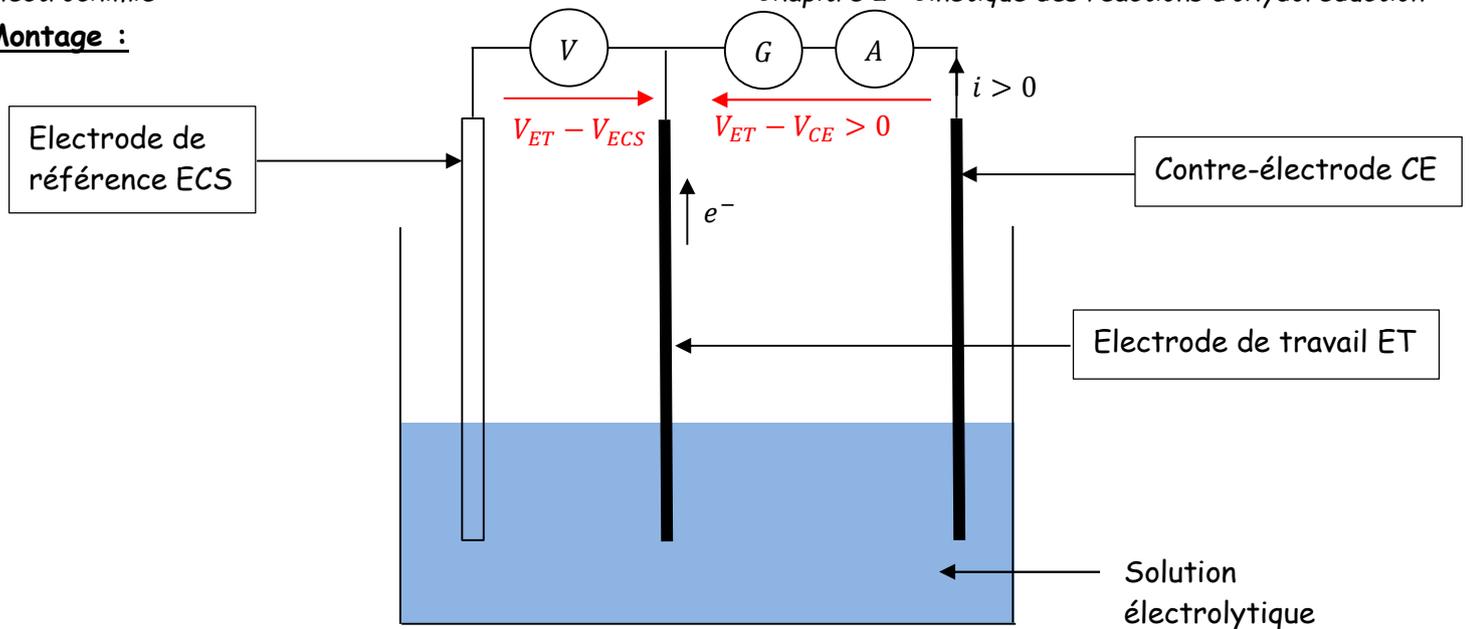


Demi-équation redox :



Formule de Nernst :

$$E = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + 0,03 \log \frac{1}{[Cl^-]_{sat}^2} = 0,244 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

Montage :

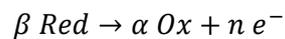
Le générateur impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans la troisième électrode (ESC), aucun courant ne circule à cause de la très grande impédance du voltmètre. Cette électrode garde un potentiel constant donné par la loi de Nernst :

$$V_{ESC} = 0,244 V$$

On fait varier la tension délivrée par le générateur. Pour chaque valeur de tension, on relève la valeur du courant correspondant.

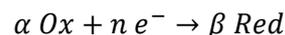
Selon le signe de $V_{ET} - V_{CE}$, l'électrode de travail jouera le rôle d'anode ou de cathode.

Supposons que $V_{ET} - V_{CE} > 0$, le courant arrive sur l'électrode de travail, les électrons en partent. ET joue donc le rôle d'anode, il se produit une oxydation :



Par convention, le courant est compté positivement $i_a > 0$.

Si $V_{ET} - V_{CE} < 0$ alors le courant fuit ET et les électrons arrivent sur ET. ET joue le rôle de cathode, il se produit une réduction :



Par convention, le courant est compté négativement $i_c < 0$.

La contre-électrode, souvent en platine sert juste à fermer le circuit.

Dans l'électrolyte, on met le couple redox à étudier. On trace $E = V_{ET} = f(i)$.

3) Facteurs influençant la cinétique

L'intensité mesurée dépend de nombreux facteurs : la température, les concentrations, la surface de l'électrode, le potentiel appliqué.

Deux phénomènes principaux influencent l'intensité du courant :

- le transfert de matière
- le transfert de charges

Transfert de matière :

Il existe trois processus de transfert de matière :

- la convection : la solution est agitée. Les ions se déplacent grâce au déplacement du solvant.

- la migration : la différence de potentiel entre les électrodes entraîne le passage d'un courant et donc le déplacement des ions. Les cations se déplacent dans le sens de i et les anions dans le sens des électrons.
- la diffusion : les réactions se produisent au voisinage des électrodes. Par conséquent, les concentrations sont modifiées à leur voisinage. Il y a donc une inhomogénéité de concentrations dans la solution et l'apparition d'un phénomène de diffusion qui tend à réhomogénéiser. Il y a un courant de particules des zones plus concentrées vers les zones moins concentrées.

Transfert de charges :

Les transferts électroniques se font au niveau de l'électrode. Par conséquent, la vitesse de réaction dépend de la nature de l'électrode. Les facteurs influençant la vitesse sont :

- nature de l'électrode
- surface de contact entre l'électrode et la solution notée S
- état de la surface.

Densité de courant :

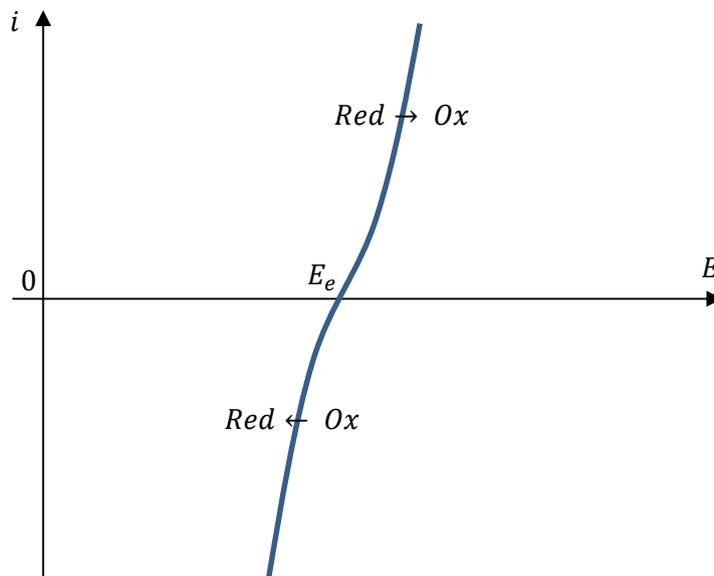
$$j = \frac{i}{S} = n\mathcal{F}v_s \quad \text{avec } v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

II. Allure des courbes intensité-potentiel

1) Transfert de charge limitant

a) Système rapide

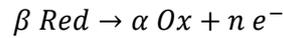
Lorsqu'on trace les courbes intensité-potentiel, on trouve deux comportements distincts selon les couples considérés. Considérons un couple oxydant/réducteur dit rapide.



On note E_e le potentiel d'équilibre du couple défini par la loi de Nernst.

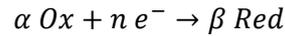
Propriétés :

- Si $i = 0$, alors $E = E_e$.
- Si $E \neq E_e$, alors l'intensité prend des valeurs importantes. On a $\frac{di}{dE}$ très important.
- Si $E > E_e$, alors la vitesse d'oxydation est supérieure à la vitesse de réduction. On observe donc la réaction :



Le courant d'oxydation est positif.

→ Si $E < E_e$, alors la vitesse de réduction est supérieure à la vitesse d'oxydation. On observe donc la réaction :



Le courant de réduction est négatif.

Conclusion :

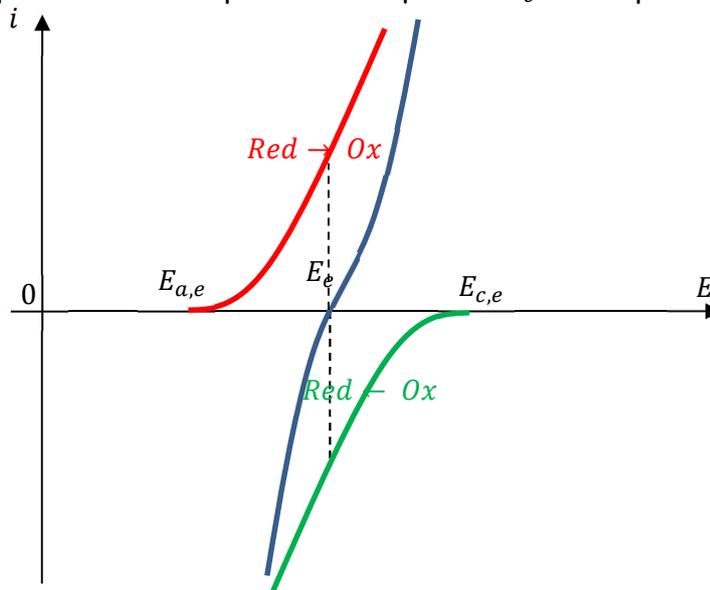
Le système est dit rapide si l'intensité est forte pour des valeurs du potentiel voisines de E_e .

Pour la courbe obtenue, on a utilisé une solution contenant une concentration C_0 en oxydant et une concentration C_0 en réducteur. On peut également utiliser une solution contenant uniquement l'oxydant ou le réducteur.

On considère une solution de concentration C_0 en réducteur. Celui-ci ne peut donc subir qu'une oxydation et être consommé. On trace la courbe $i = f(E)$. On observe la vague anodique à partir de $E > E_{a,e}$.

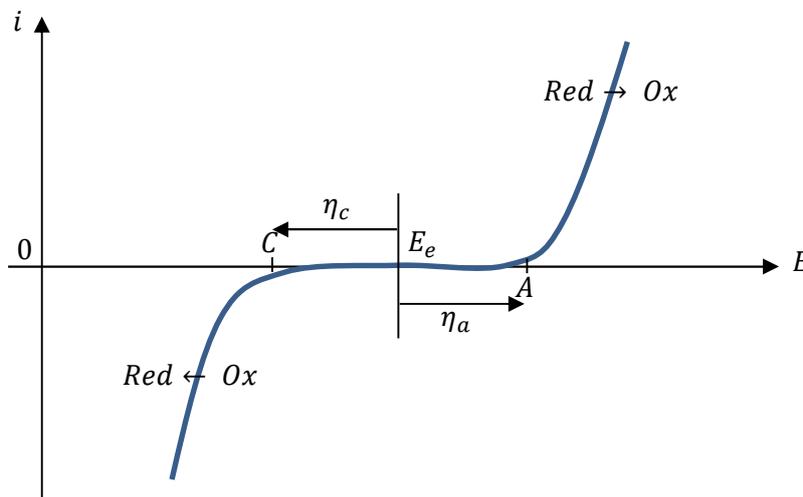
On considère une solution de concentration C_0 en oxydant. Celui-ci ne peut donc subir qu'une réduction et être consommé. On trace la courbe $i = f(E)$. On observe la vague cathodique à partir de $E < E_{c,e}$.

Pour retrouver la première courbe avec oxydant et réducteur présent, il suffit de sommer point par point les deux courbes précédentes. Le potentiel d'équilibre E_e correspond à $i_c = -i_a$.



b) Système lent

Considérons un couple oxydant/réducteur dit lent. L'allure de la courbe intensité-potentiel est présentée ci-dessous.



Propriétés :

- Le courant i ne s'annule pas pour une valeur bien définie de E .
- Il existe une grande plage de potentiel pour laquelle $\frac{di}{dE}$ est nul ou très faible.
- Le potentiel d'équilibre E_e n'est pas bien défini expérimentalement mais il est donné par la formule de Nernst.
- Il existe un domaine de potentiel où ni l'oxydation ni la réduction ne peuvent se produire : $E \in [E_C; E_A]$.

Définition :

On appelle $\eta_a = E_A - E_e > 0$ la surtension anodique. Il s'agit de l'excès de tension qu'il faut appliquer à l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre pour que l'oxydation soit observable.

On appelle $\eta_c = E_C - E_e < 0$ la surtension cathodique. Il s'agit de l'excès algébrique de tension qu'il faut appliquer à l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre pour que la réduction soit observable.

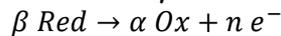
Remarque :

Le caractère lent ou rapide dépend du couple considéré et aussi de la nature de l'électrode utilisée. La cinétique du transfert de charge au niveau de l'électrode impose la valeur de la surtension.

2) Courant limite de diffusion

Dans ce que nous avons vu précédemment, la cinétique était déterminée par le transfert de charges. On a supposé que la vitesse de transport de matière aux électrodes était très grande et que la solution était homogène. En réalité l'espèce qui réagit au voisinage de l'électrode s'appauvrit.

Considérons un système dans lequel de produit une oxydation :

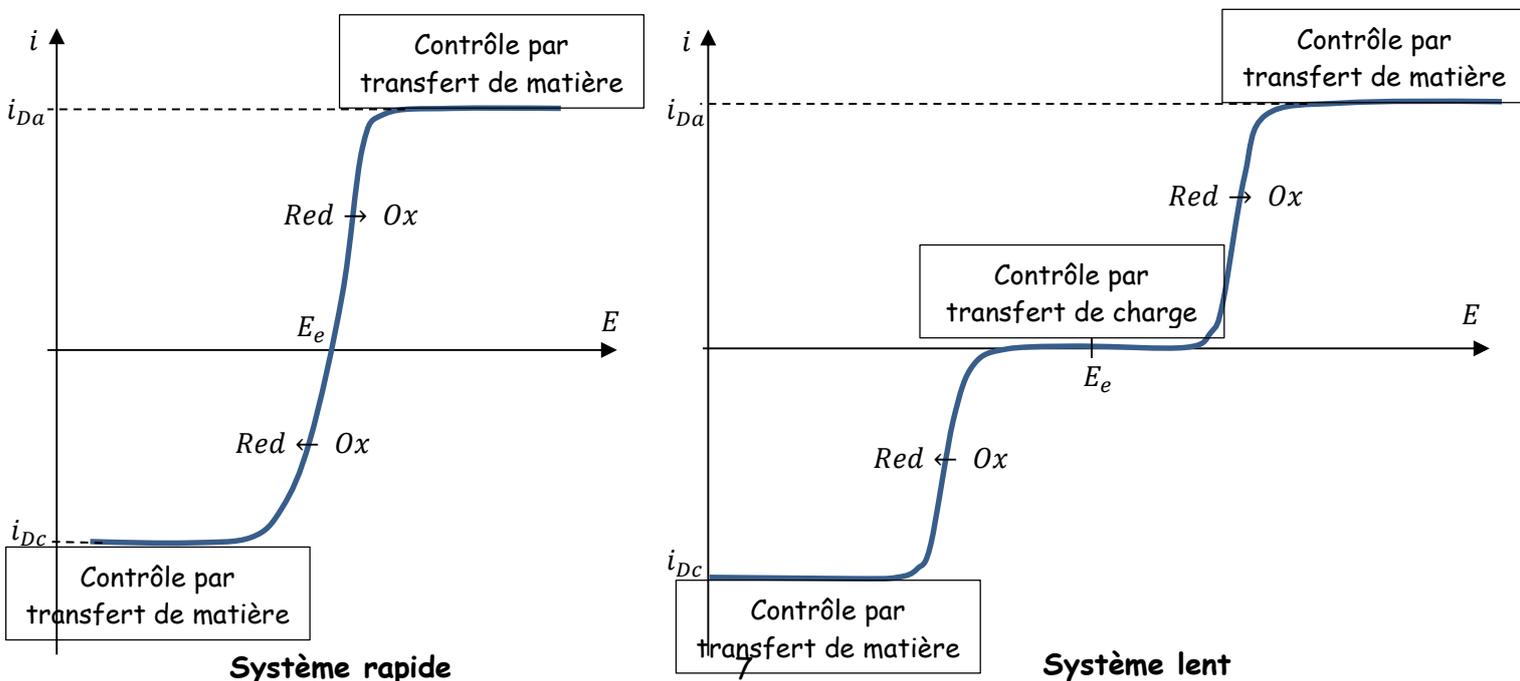


La valeur du courant anodique i_a dépend de la vitesse de diffusion du réducteur vers l'électrode. Lorsque le courant est faible, la vitesse de diffusion est suffisante et ne limite pas la cinétique de la réaction.

Lorsque le courant devient élevé, la concentration en réducteur au voisinage de l'électrode devient très faible et la cinétique de la réaction est limitée par la diffusion.

Conclusion :

Lorsqu'on atteint la limite de diffusion, le courant prend une valeur limite. On a un palier horizontal.

Allure des courbes :

Loi de Fick :

On considère que sur une épaisseur δ au voisinage de l'électrode la concentration en réducteur est inhomogène. Elle passe d'une valeur nulle sur l'électrode à la valeur $[Red]_{sol}$ dans la solution.

Le phénomène de diffusion est contrôlé par la loi de Fick :

$$\vec{j}_D = -D_{Red} \overrightarrow{grad} [Red]$$

Où \vec{j}_D est le vecteur densité de courant de matière et D_{Red} est le coefficient de diffusion du réducteur.

En régime stationnaire, le profil de concentration est linéaire. On a donc :

$$j_D = D_{Red} \frac{[Red]_{sol}}{\delta}$$

On se place dans le cas où la diffusion est limitante.

C'est donc le courant de diffusion qui gouverne la valeur du courant. Le courant s'écrit :

$$i_{Da} = nFS D_{Red} \frac{[Red]_{sol}}{\delta}$$

C'est la valeur du courant lorsque celui-ci est limité par la diffusion.

Conclusion :

Le courant limite de diffusion est proportionnel à :

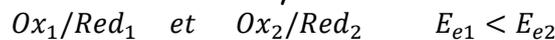
- la surface de l'électrode
- le nombre d'électrons échangés
- la concentration en solution de l'espèce qui doit rejoindre l'électrode.

Il existe deux cas où il n'existe pas de palier de diffusion, lorsque l'espèce qui réagit est :

- le métal constituant l'électrode,
- le solvant ou une espèce en très large excès.

3) Cas de vagues successives

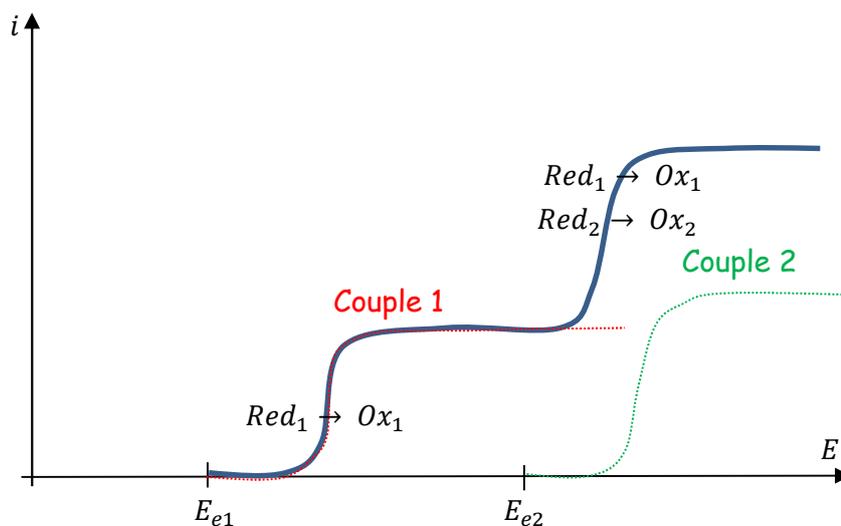
On considère une solution qui contient les formes oxydantes et réductrices de deux couples redox :



On considère le courant anodique obtenu avec une augmentation progressive du potentiel. On observe

d'abord l'oxydation du couple 1 pour $E > E_{e1} + \eta_{a1}$ puis celle du couple 2 débute pour $E > E_{e2} + \eta_{a2}$

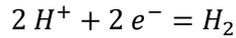
L'intensité résultante est la somme algébrique des intensités de chaque couple.



4) Mur du solvant

a) Couples de l'eau

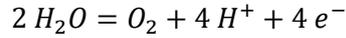
Réduction cathodique :



Loi de Nernst pour $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$:

$$E_1 = \underbrace{E^0(H^+/H_2)}_{0 \text{ V}} - 0,06 \text{ pH}$$

Oxydation anodique :



Loi de Nernst pour $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$:

$$E_2 = \underbrace{E^0(H_2O/O_2)}_{1,23 \text{ V}} - 0,06 \text{ pH}$$

Diagramme potentiel-pH :

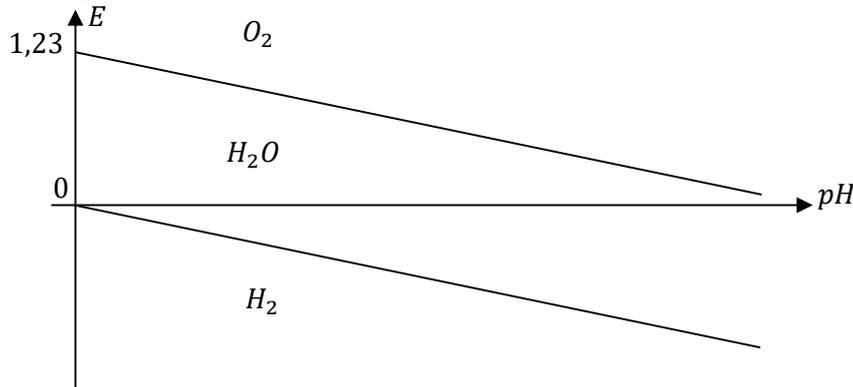
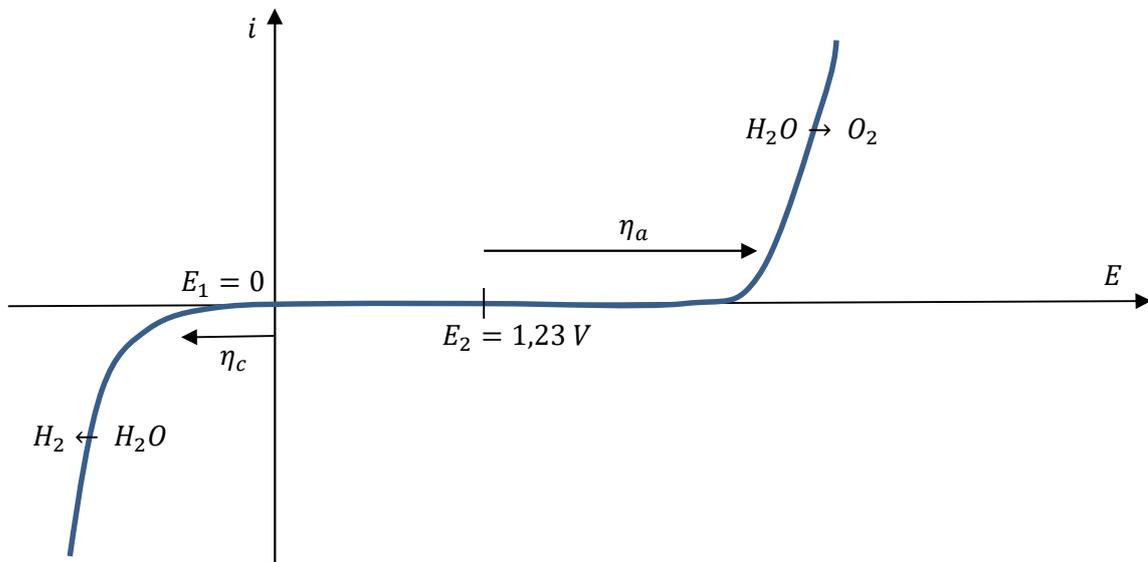


Diagramme intensité-potentiel :

On fixe la valeur du pH à zéro.



La courbe obtenue est appelée « mur du solvant ». Elles ne sont pas limitées par la diffusion.

On constate que dans le domaine $[E_1 + \eta_c; E_2 + \eta_a]$ le solvant n'est ni réduit ni oxydé. C'est le domaine d'inertie électrochimique du solvant. Ce domaine varie avec les surtensions liées aux électrodes et le pH.

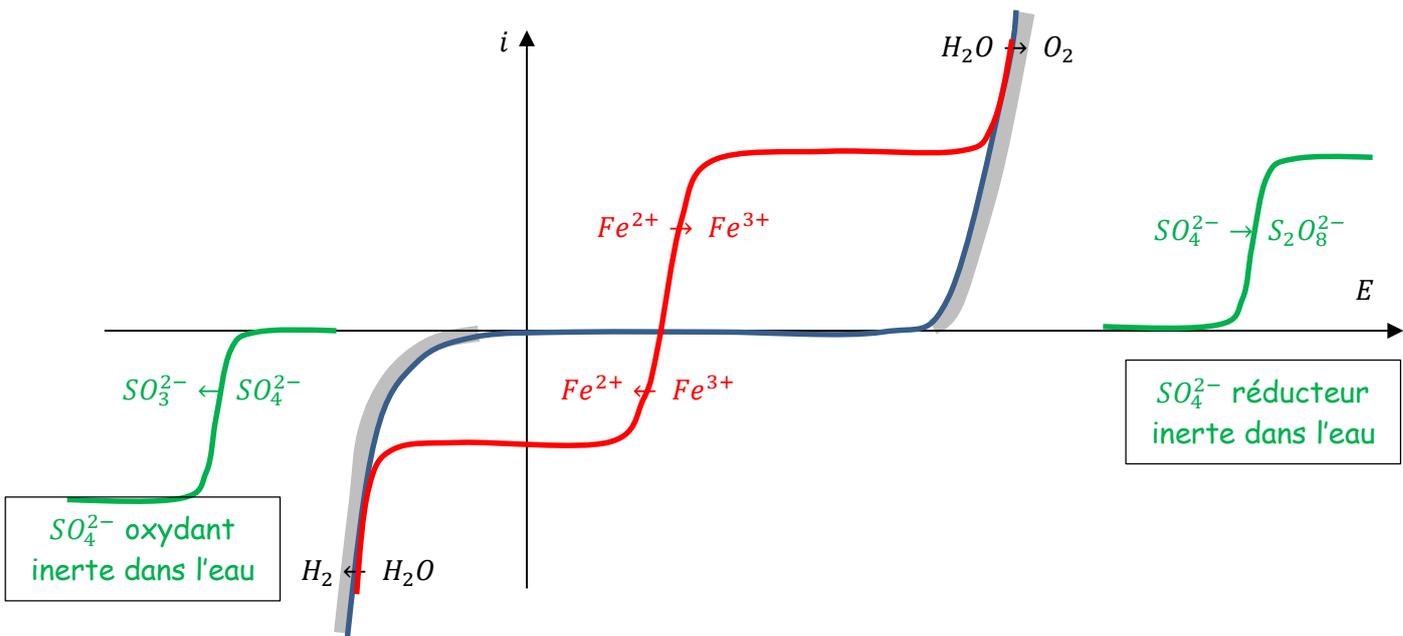
Définition :

Les oxydants, ou réducteurs dont les courbes $i = f(E)$ sont dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électroactifs.

Ces constituants pourront subir une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse et une fois leur palier de diffusion atteint, leur courbe rejoint le mur du solvant.

Définition :

Les oxydants, ou réducteurs dont la réduction ou l'oxydation ne peut avoir lieu qu'en dehors du domaine d'électroactivité de l'eau sont dits électro-inerte dans l'eau.



L'ion SO_4^{2-} ne peut ni être oxydé ni être réduit par l'eau : c'est un ion inerte dans l'eau. C'est pourquoi il est utilisé comme contre-ion.

III. Transformations spontanées : notion de potentiel mixte

1) Introduction

Dans ce que nous avons vu précédemment, nous avons considéré un seul couple redox. Dans cette partie, nous allons mettre l'oxydant d'un couple en présence d'un réducteur d'un autre couple. On cherche à déterminer si une réaction spontanée va se produire. Pour le savoir, il faut faire une étude thermodynamique et cinétique.

Cependant, la réaction ne pourra se produire que si elle est thermodynamiquement possible.

Méthode :

- 1) Déterminer si la réaction est thermodynamiquement possible. Si non, l'étude s'arrête ici.
- 2) La réaction est thermodynamiquement possible. On réalise une étude cinétique. Si la réaction est cinétiquement bloquée, l'étude s'arrête là.

Conclusion :

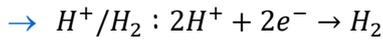
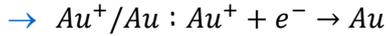
Une réaction est spontanée si elle est thermodynamiquement et cinétiquement favorable.

2) Action des acides sur les métaux

Pour réaliser l'étude thermodynamique, on raisonne sur les potentiels standard alors qu'on devrait le faire sur les potentiels. On considère donc une solution de $pH = 0$.

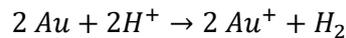
a) Cas de l'or

On considère les couples :



Etude thermodynamique :

On veut étudier la réaction de l'acide sur l'or :



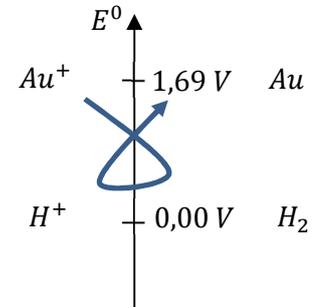
L'or subit une oxydation et l'acide une réduction.

Enthalpie libre :

$$\Delta_r G^0 = -n\mathcal{F}(E^0(H^+/H_2) - E^0(Au^+/Au)) > 0$$

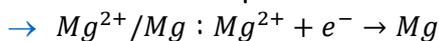
Par conséquent, la réaction se fait dans le sens indirect.

L'or n'est pas attaqué par l'acide. L'étude cinétique est inutile.



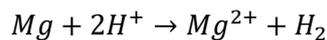
b) Cas du magnésium

On considère les couples :

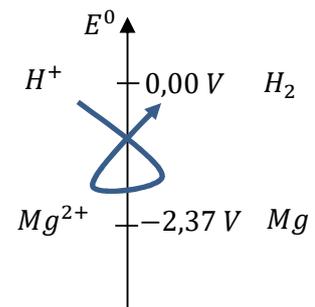


Etude thermodynamique :

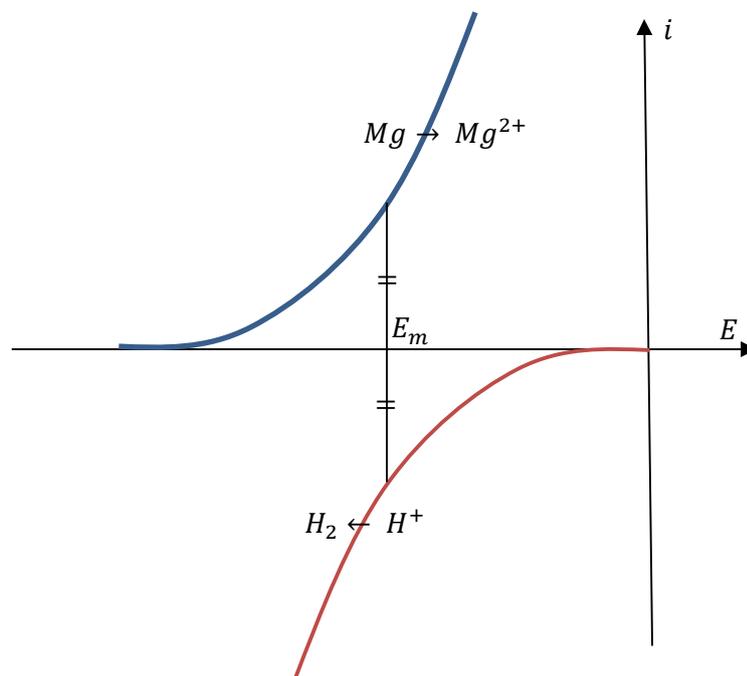
La réaction thermodynamiquement possible est :



Il existe une zone de potentiel commune où les deux demi-équations redox se produisent simultanément.



Etude cinétique :



On trace la courbe anodique du magnésium et la courbe cathodique de l'acide.

Définition :

Le potentiel mixte d'un système en réaction est la valeur commune du potentiel des deux couples redox. C'est le potentiel que mesurerait une électrode ESH.

Le point de fonctionnement du système doit être sur l'axe $i = 0$ car il n'y a pas d'électrons libres en solution.

Les vitesses d'échange électronique anodique et cathodique sont égales :

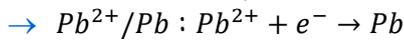
$$i_c = -i_a$$

C'est ainsi qu'on détermine le potentiel mixte E_m .

Plus la valeur du courant est grande, plus la vitesse de réaction est importante.

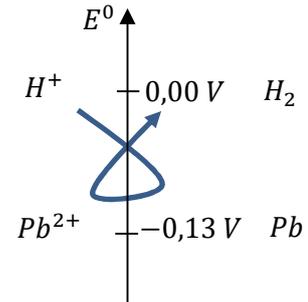
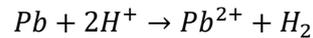
c) Cas du plomb

On considère les couples :

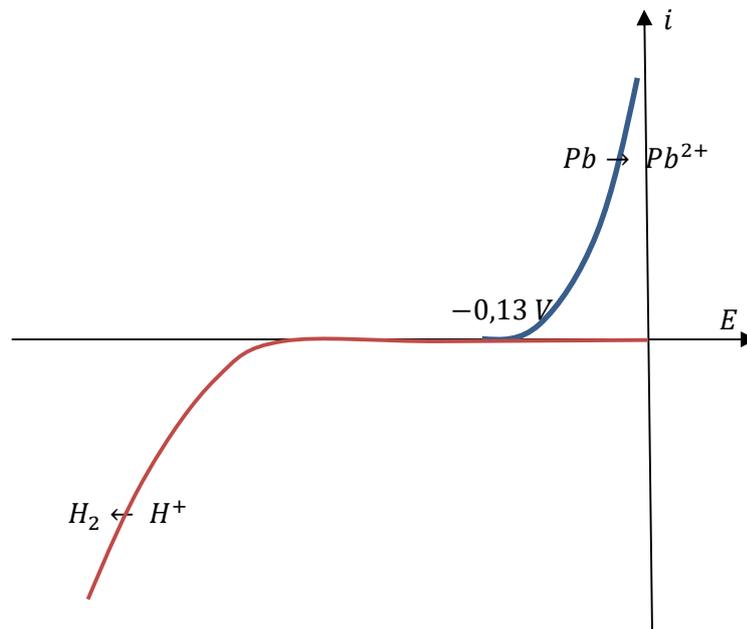


Etude thermodynamique :

La réaction thermodynamiquement possible est :



Etude cinétique :



On constate un blocage cinétique. La réaction n'a pas lieu. Il n'y a pas de potentiel mixte (=courant nul pour un potentiel commun).