

OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

CINÉTIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'aspect thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction en solution aqueuse. Cependant, si cette étude thermodynamique permet de prévoir dans quel sens évolue un système de façon spontanée, et le travail électrique maximum récupérable, cela ne permet pas de savoir le temps nécessaire pour atteindre l'état final, ni d'expliquer pourquoi certaines réactions, thermodynamiquement possibles, ne se produisent pas. Une étude cinétique de ces réactions est donc nécessaire.

I. Courbes intensité-potentiel (ou courant-potentiel)

On cherche à étudier la vitesse d'un processus électrochimique, soit la vitesse d'échange d'électrons se déroulant à l'interface solution/électrode. L'intérêt de cette étude est que cette vitesse peut être reliée à l'intensité circulant dans l'électrode.

1. Relation entre intensité et vitesse

Soit une solution contenant un couple Ox/Red, de demi-équation $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$, au contact d'une électrode.

Supposons, par exemple, que cette électrode soit le siège d'une oxydation ; alors la vitesse volumique de l'oxydation s'écrit : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$, avec V le volume de la solution.

Soit i l'intensité circulant dans l'électrode ; alors $i = \frac{dq}{dt} = \frac{nF d\xi}{dt}$

On a donc : **$i = n.F.V.v$**

La vitesse de la réaction d'oxydation est proportionnelle à l'intensité du courant circulant dans l'électrode. Pour étudier cette vitesse expérimentalement, il suffit de mesurer cette intensité.

Remarque : quelle est l'influence de la surface immergée S de l'électrode ?

Conséquence : à des fins de comparaison, il est parfois utile d'étudier $j = \frac{i}{S}$: densité de courant dans l'électrode. Cependant ceci nécessite de connaître parfaitement S, ce qui n'est pas toujours aisé pour des systèmes complexes.

2. Tracé de courbes intensité-potentiel

a. Principe : polarisation d'une électrode

Soit un système contenant un couple Ox/Red, un électrolyte, et une électrode. On impose à ce système un potentiel E, et on cherche à mesurer l'intensité i circulant dans l'électrode.

Attention : ce potentiel imposé est noté E, car il s'agit du potentiel par rapport à l'ESH. **Mais ce potentiel n'est pas toujours égal au potentiel de Nernst**, noté dans la suite E_{Nernst} ou E_N .

Aspect thermodynamique :

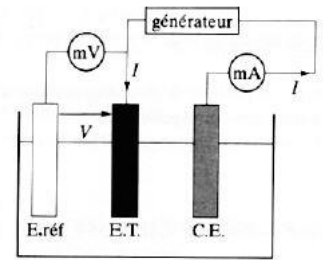
- si $E = E_{\text{Nernst}}$: le couple Ox/Red est à l'équilibre ; conséquence attendue sur i :

- si $E \neq E_{\text{Nernst}}$: le couple Ox/Red n'est pas à l'équilibre ; conséquence attendue sur i :

b. Montage à 3 électrodes

Pour mesurer expérimentalement l'intensité i en fonction du potentiel imposé E , on effectue le montage ci-contre :

- Mesure de E : comme on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel, il faut une électrode de référence (par ex. l'ECS) ; cependant pour que son potentiel soit constant, cette électrode ne doit être traversée par aucun courant
- Mesure de i : il faut un circuit fermé dans lequel circule un courant i non nul. Pour "fermer le circuit", on utilise une contre électrode, constituée d'un métal inerte.
- E.T. constitue l'électrode de travail, dont on mesure le potentiel E et l'intensité circulant à l'intérieur i . Convention de signe pour i : $i > 0$ pour un courant "rentrant" dans l'E.T.



Conséquence : $i > 0$:

$i < 0$:

En faisant différentes mesures de i pour différentes valeurs de E , on trace ainsi des **courbes intensité-potentiel** (ou courant-potentiel) $i = f(E)$ (aussi notées courbes i - E).

Remarque : la durée de l'expérience est toujours faible, de sorte que la quantité d'électrons échangés à la surface de l'E.T. reste faible. Conséquence : pendant le tracé des courbes i - E , les concentrations des espèces en solution restent constantes.

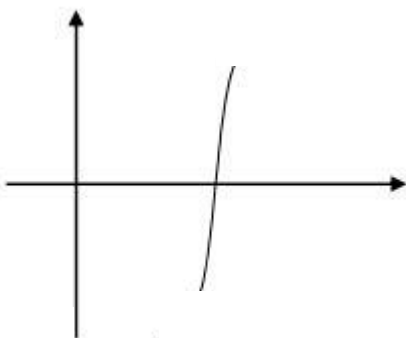
c. Systèmes électrochimiques

L'ensemble couple Ox/Red + E.T. constitue un **système électrochimique**.

Il existe différents types de systèmes électrochimiques. Dans ce qui suit, on étudie le cas où les 2 espèces Ox et Red sont présentes dans le système.

i. Système rapide

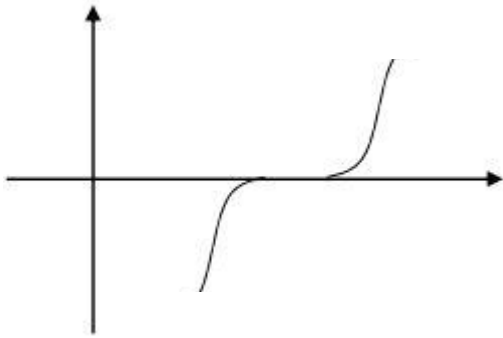
On obtient une courbe de l'allure suivante :



Exemple : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (en solution concentrée) sur électrode de platine.

ii. Système lent

On obtient une courbe de l'allure suivante :



$\eta_{a,0}$: surpotentiel anodique à vide ; $\eta_{a,0} > 0$

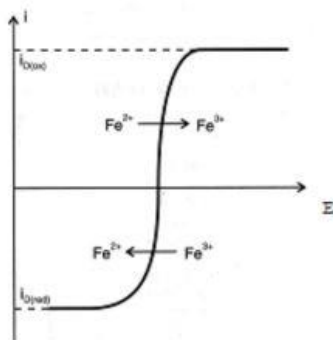
$\eta_{c,0}$: surpotentiel cathodique à vide ; $\eta_{c,0} < 0$

Exemple : $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ (en solution concentrée) sur électrode de platine.

iii. Paliers de diffusion

Lorsque Ox et/ou Red sont des solutés et en concentration diluée, des paliers apparaissent dans l'une et/ou l'autre des branches des courbes i-E.

Exemple dans le cas du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur Pt, en solution diluée :

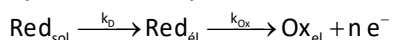


Apparition de paliers sur la courbes i-E, appelés **paliers de diffusion**

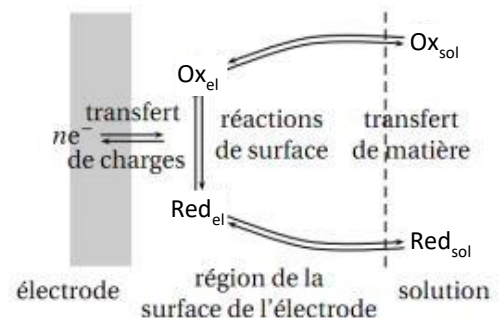
Explication : processus en jeu lors de la réduction ou lors de l'oxydation : cf ci-contre.

Étudions le cas de l'oxydation : $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^-$:

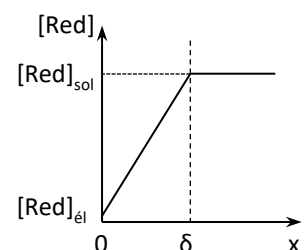
Il y a donc 2 étapes élémentaires :



Tant que l'intensité circulant dans l'électrode est faible, la 2^{ème} étape (le transfert d'électrons à la surface de l'électrode) est lente et donc l'ECD. Mais lorsque l'intensité augmente, la 1^{ère} étape (la diffusion) devient l'ECD.



Lorsque la diffusion est le processus limitant, il existe une couche de solution de faible épaisseur δ immobile au voisinage de l'électrode. Dans un modèle simple linéaire, l'évolution de $[\text{Red}]$ dans la solution a le profil ci-contre :



La loi de Fick s'écrit, avec D_{Red} le coefficient de diffusion de Red et j_D son flux molaire :

$$\vec{j}_D = -D_{\text{Red}} \overrightarrow{\text{grad}}[\text{Red}], \text{ soit ici } j_D = D_{\text{Red}} \frac{d[\text{Red}]}{dx} = D_{\text{Red}} \frac{[\text{Red}]_{\text{sol}}}{\delta} \quad (j_D \text{ est en } \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

D'autre part l'intensité du courant circulant dans l'électrode est :

$$i_{D(A)} = n.F.S.j_D \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} - S \text{ la surface immergée de l'électrode} \\ - i_{D(A)} : \text{intensité due à la diffusion à l'anode} \end{array}$$

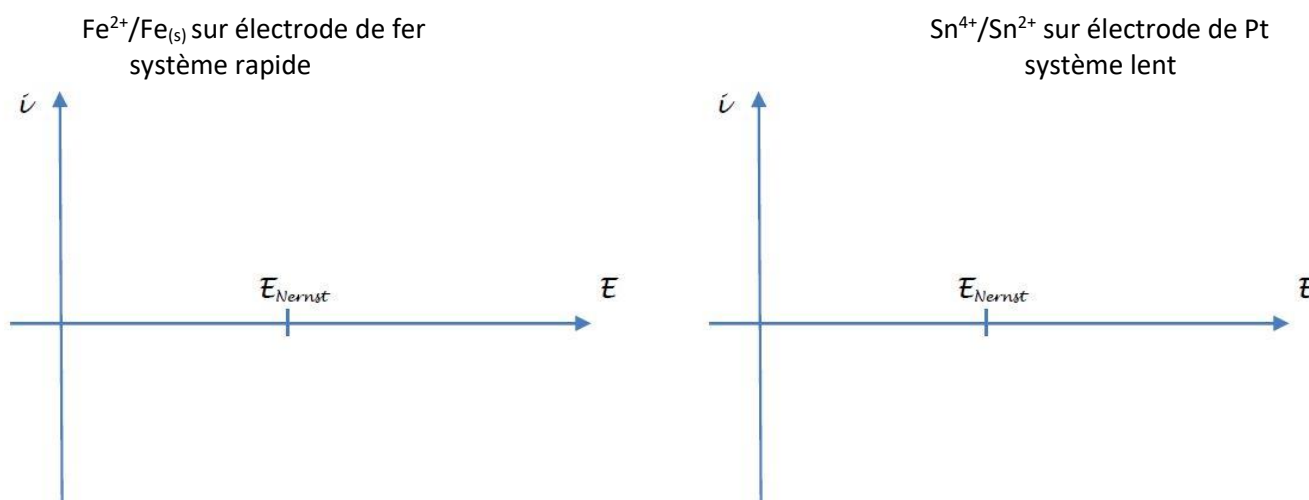
il en résulte : $i_{D(A)} = \frac{nFSD_{\text{Red}}}{\delta} [\text{Red}]_{\text{sol}}$

Forme simplifiée : $i_{D(A)} = k_{(\text{Red})} [\text{Red}]_{\text{sol}}$

De la même manière pour la branche cathodique : $i_{D(C)} = k_{(\text{Ox})} [\text{Ox}]_{\text{sol}}$.

Ces paliers de diffusion existent **uniquement** pour des espèces en solution ; le système étudié peut être lent ou rapide.

Application : tracer l'allure des courbes i-E pour les systèmes suivants :



3. Domaine d'électroactivité dans l'eau

L'eau est un ampholyte rédox ; Couples rédox :

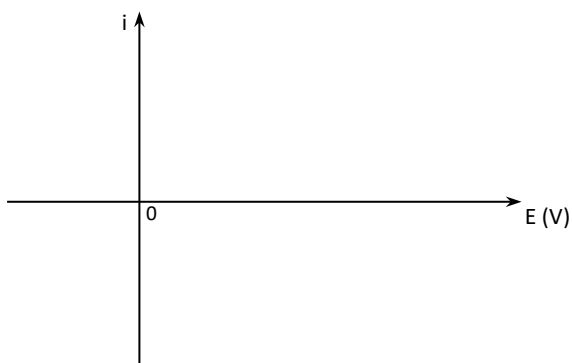
$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)} : E^\circ_1 = 1,23 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)} : E^\circ_2 = 0 \text{ V}$

On peut donc tracer la courbe i-E de l'eau.

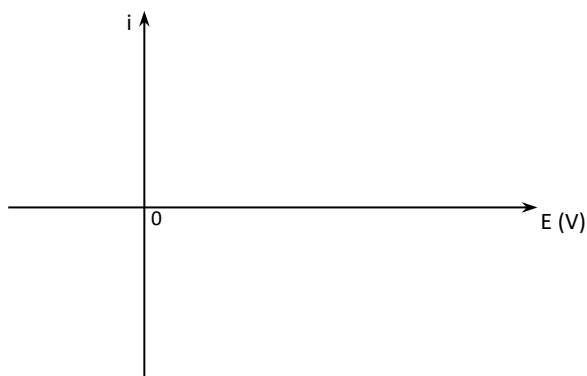
- Représenter sur un même graphe les courbes obtenues sur électrode de platine :
 - à pH = 0
 - à pH = 5

Sur électrode de platine, le couple H^+/H_2 est rapide, le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est lent avec $\eta_{0,0} = 0,7 \text{ V}$



- Représenter sur un même graphe les courbes obtenues à pH = 5 :
 - sur électrode de platine
 - sur électrode de fer

Sur électrode de fer, le couple H^+/H_2 est lent avec $\eta_{c,0} = -0,4$ V, le couple O_2/H_2O est lent avec $\eta_{a,0} = 0,8$ V.



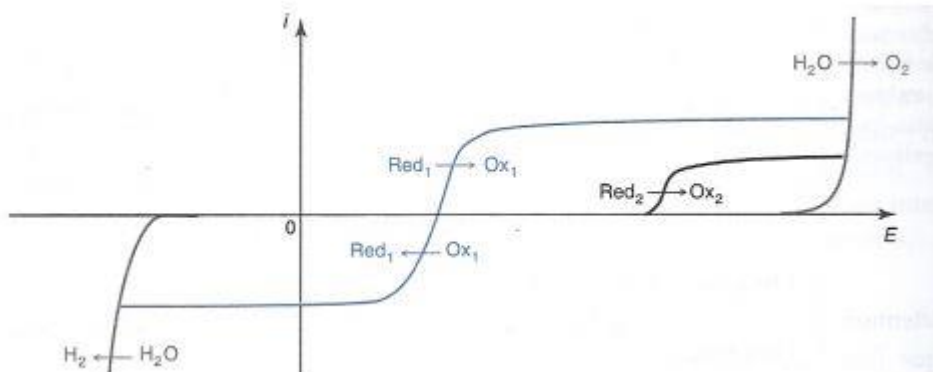
Ces courbes délimitent le domaine d'électroactivité dans l'eau, c'est-à-dire l'intervalle de potentiel que l'on peut imposer au système en solution aqueuse. Ce domaine dépend donc des conditions expérimentales : pH, électrode de travail choisie.

Les branches anodiques et cathodiques représentent le « mur du solvant ».

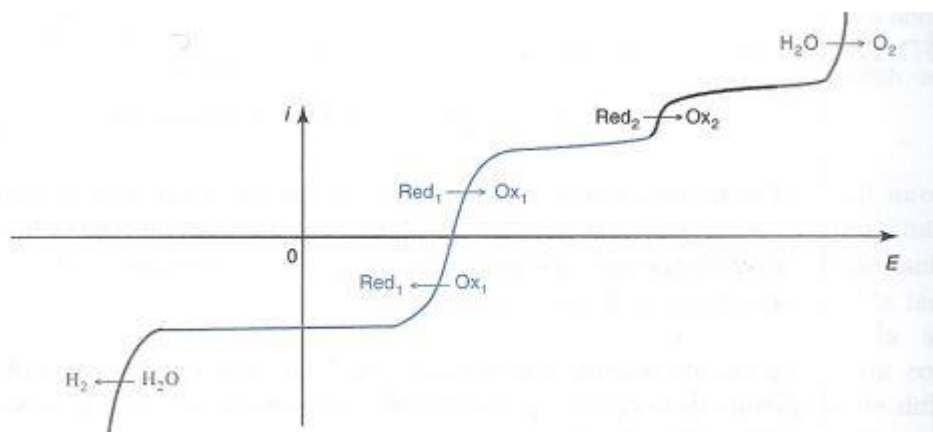
4. Courbes obtenues pour un mélange d'espèces électroactives

Sur le graphe ci-dessous, on a superposé les courbes i-E obtenues dans 3 cas :

- mélange Ox_1/Red_1
- uniquement Red_2
- uniquement H_2O :



On trace ensuite la courbe i-E d'un mélange de toutes ces espèces (solution aqueuse de Ox_1 , Red_1 et Red_2). On obtient alors :



II. Transformations spontanées

Les courbes intensité-potentiel permettent de rendre compte du caractère spontané ou non d'une réaction d'oxydoréduction. Pour décrire ce qui se passe lors d'une réaction spontanée, nous étudions le cas des piles (réaction électrochimique) ; les résultats obtenus sont alors généralisables aux réactions d'oxydoréduction spontanées en solution (réaction chimique).

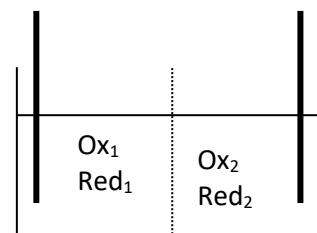
1. Pile en court-circuit

On étudie la réaction : $n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2 = n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2$

Lors d'une réaction spontanée, le transfert d'électrons se fait au sein de la solution, les deux couples sont au même potentiel. Pour modéliser cela par une réaction électrochimique, on réalise une pile en court-circuit.

Soit une pile en court-circuit. Ceci a des conséquences :

- sur les potentiels des 2 électrodes :
- sur les intensités dans chaque électrode :



a. Conséquence sur les courbes i-E

On examine à présent comment cela se traduit pour les courbes d'intensité-potentiel. On étudie l'exemple suivant :

Pile : $\text{Pb}_{(s)} \mid \text{Pb}^{2+}, 2 \text{NO}_3^- (c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \parallel \text{Ag}^+, \text{NO}_3^- (c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}) \mid \text{Ag}_{(s)}$

$E_1^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E_2^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

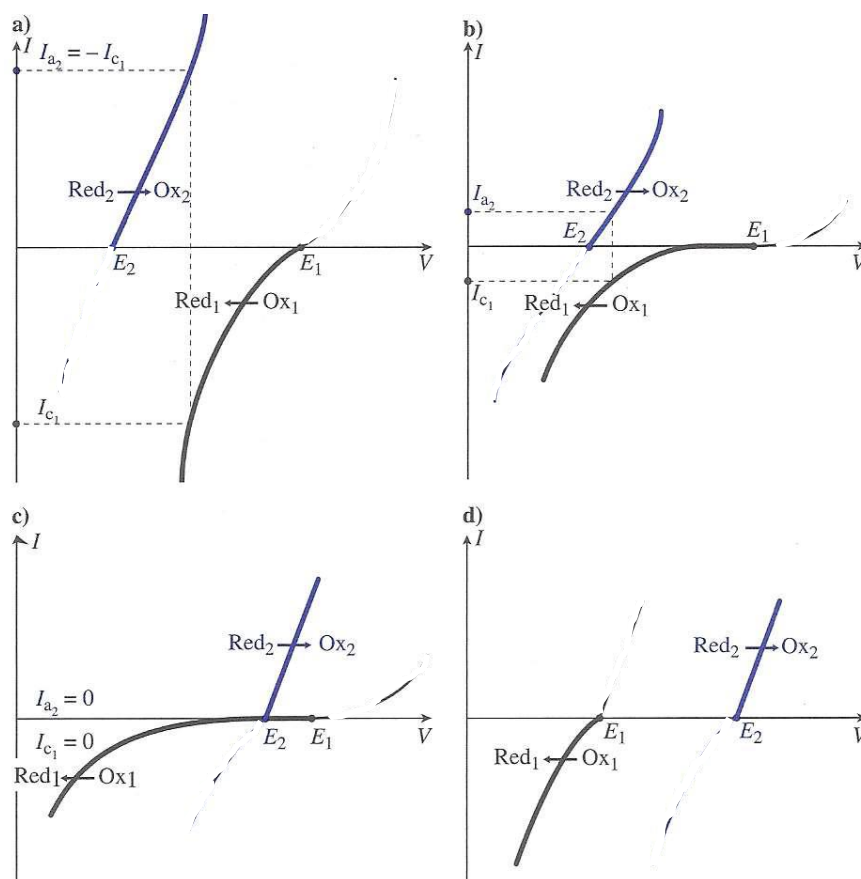
Les deux systèmes étudiés sont rapides.

Tracer l'allure des courbes i-E des couples mis en jeu.

On peut alors déterminer le sens spontané de transfert d'électrons et les **points de fonctionnement** de la pile en court-circuit.

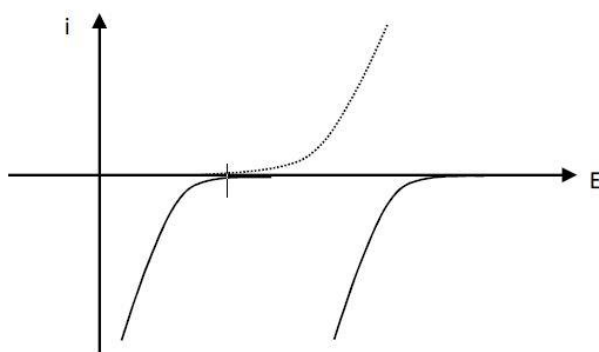
b. Généralisation : transformations spontanées**Potentiel mixte d'une transformation spontanée :**

Application 1 : dans les 4 cas suivants, déterminer s'il existe une transformation spontanée. Discuter éventuellement de sa vitesse. Dans chaque cas, les seules espèces présentes sont Ox_1 et Red_2 .



Expl 2 : Plongé dans une solution d'acide sulfurique, un fil de plomb n'est pas altéré. En revanche, si on vient le toucher dans la solution avec un fil de platine, on observe un dégagement de dihydrogène et une production d'ions Pb^{2+} .

Justifier à l'aide des courbes courant-potentiel fournies ci-dessous, ces deux observations.

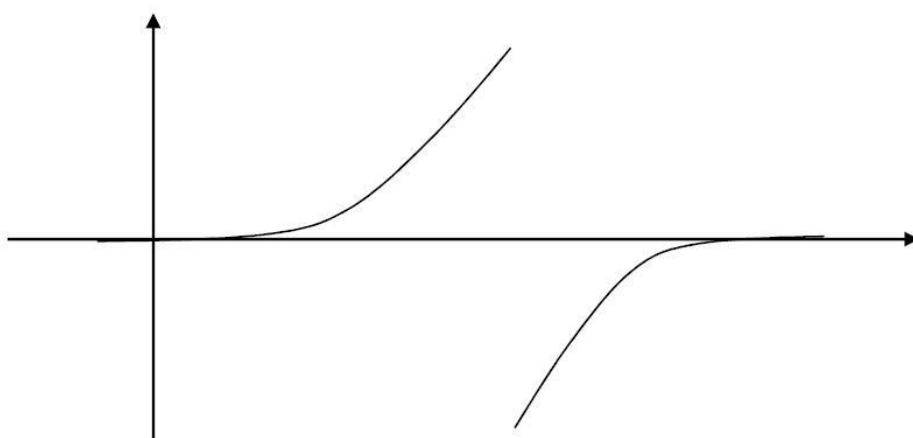


2. Fonctionnement d'une pile alimentant un ensemble de dipôles

Lorsqu'un ensemble de dipôles est branché aux bornes des électrodes d'une pile, quelles sont les conséquences :

- sur les potentiels des deux électrodes :
- sur les intensités anodiques et cathodiques :

Expl : pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} \parallel \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-} \mid \text{Cu}$



Points de fonctionnement de la pile :

Valeur de la tension à vide :

III. Transformations forcées

Les résultats de thermodynamique permettent de prévoir si une réaction peut se produire spontanément ou pas. Ces résultats montrent également que, grâce à un apport d'énergie, il est possible de forcer une réaction à se produire.

Rappel du chapitre précédent :

$$\Delta_r G \cdot d\xi = \delta W_u - T \cdot \delta S_c \text{ et donc : } \Delta_r G \cdot d\xi \leq \delta W_u$$

À quelle condition sur δW_u une réaction peut-elle se dérouler dans le sens non spontané ?

Lorsque le cas du travail utile apporté au système est un travail électrique, on observe des réactions d'électrolyse.

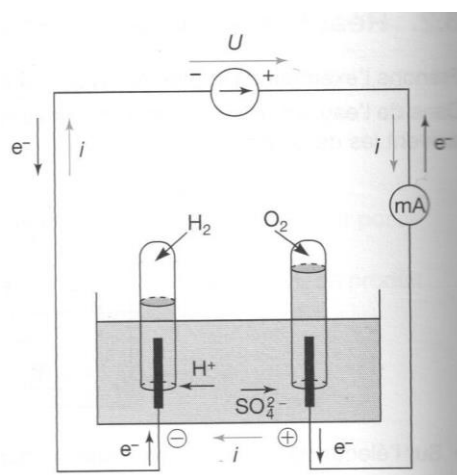
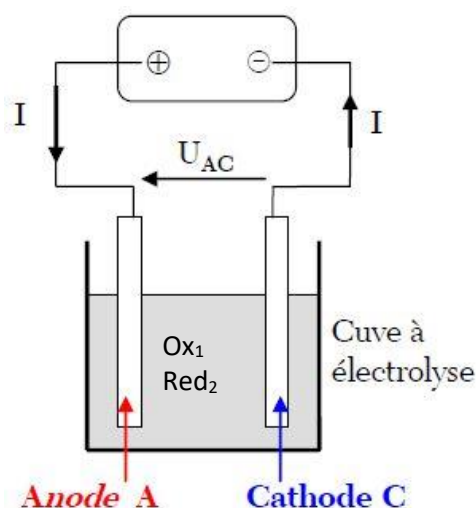
1. Principe de l'électrolyse

a. Dispositif expérimental

Les schémas ci-dessous représentent le dispositif de mise en œuvre d'une électrolyse.

À gauche : cas général (avec $E_{N,2} > E_{N,1}$)

À droite : application à l'électrolyse d'une solution concentrée d'acide sulfurique.



Pourquoi n'est-il pas nécessaire, lors d'une électrolyse, de séparer les réactifs en deux compartiments comme dans une pile ?

Polarité des électrodes d'un électrolyseur : elle correspond à la polarité des bornes du générateur auxquelles elles sont reliées.

borne $\oplus$:

borne $\ominus$:

Dans les deux cas, écrire les réactions se produisant à chaque électrode et l'équation globale de fonctionnement de l'électrolyseur.

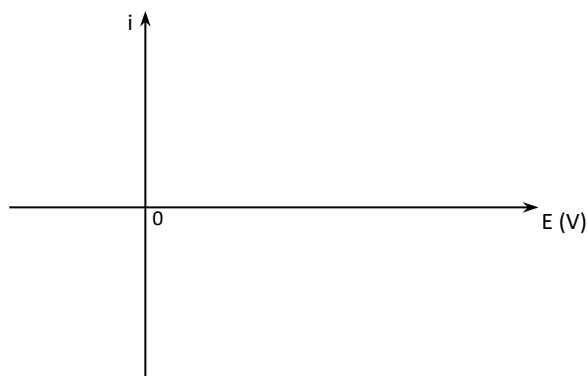
b. Prévision thermodynamique des conditions de forçage

La thermodynamique permet de prévoir quelle est l'énergie électrique minimale à apporter au système pour que la réaction puisse être forcée. En particulier, elle permet de prévoir la tension minimale à appliquer aux bornes de l'électrolyseur.

c. Contraintes supplémentaires

En pratique, appliquer une tension supérieure à $U_{\text{seuil},T}$ ne suffit pas toujours pour engendrer une réaction. Il existe d'autres contraintes.

Ces contraintes supplémentaires peuvent être d'ordre cinétique ; cela se traduit par l'existence de surpotentiels à vide. Allure des courbes i - E :



De plus, pour que la réaction ait lieu, il faut que sa vitesse v soit non nulle, soit $i > 0$. Conséquence :

Enfin, il faut tenir compte de la *chute ohmique*, due à la résistance interne r de l'électrolyseur :

Tension à appliquer aux bornes d'un électrolyseur :

Remarque : quels paramètres ont une influence sur la chute ohmique ?

2. Optimisation des conditions grâce aux courbes i - E

Exemple : on souhaite **produire du zinc** par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc ($c = 2 \text{ mol.L}^{-1}$) acidifiée par de l'acide sulfurique ($\text{pH} = 0$).

a. Choix des électrodes

- **bilan des espèces présentes :**

Oxydants : H^+ , HSO_4^- , Zn^{2+}

Réducteurs : HSO_4^- , H_2O

- **réactions possibles aux électrodes :**

○ <u>Anode</u> :	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$E^\circ = 2,08 \text{ V}$	$\eta_{a,0}$ très élevée
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(g)}$	$E^\circ = 1,23 \text{ V}$	$\eta_{a,0} = 0,72 \text{ V sur Pt}$
○ <u>Cathode</u> :	$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	$E^\circ = -0,76 \text{ V}$	système rapide
	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_{2(s)}$	$E^\circ = 0,17 \text{ V}$	$\eta_{c,0}$ très élevée en valeur absolue
	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	$E^\circ = 0 \text{ V}$	système rapide sur Pt $\eta_{c,0} = -0,90 \text{ V sur Al ou Zn}$

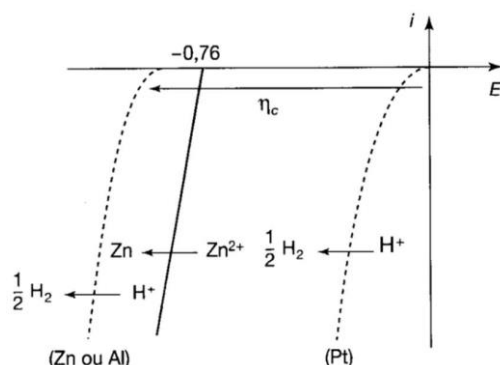
Plusieurs réactions support de l'électrolyse sont possibles.

Réaction la plus favorable : celle qui demande la tension de seuil réelle la plus faible.

Il faut donc tenir compte de la tension de seuil thermodynamique **ET** des surpotentiels à vide éventuelles.

Application :

Compléter le schéma suivant avec les réactions envisagées manquantes :



On en déduit l'importance du choix des l'électrodes :

Cathode en platine

Réaction la plus favorable : oxydation de H_2O à l'anode et réduction de H^+ à la cathode :

Équation globale de fonctionnement : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$

Le but recherché : production de $\text{Zn}_{(s)}$ n'est pas atteint.

Cathode en aluminium

Réaction la plus favorable : oxydation de H_2O à l'anode et réduction de Zn^{2+} à la cathode :

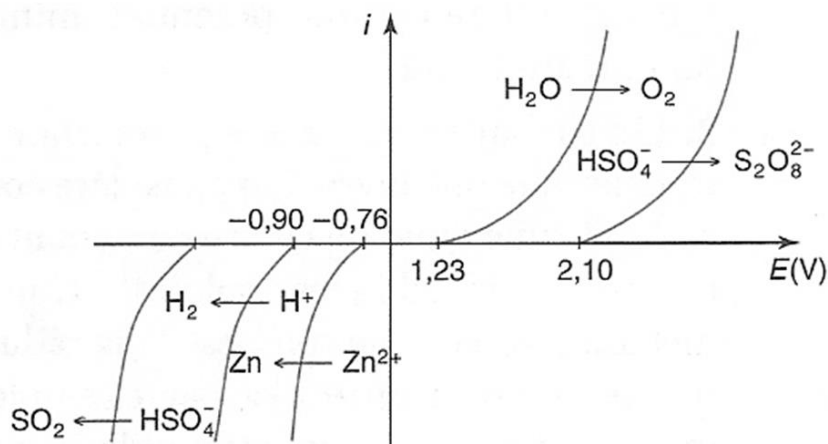
Équation globale de fonctionnement : $\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$

Le but recherché : production de $\text{Zn}_{(s)}$ est atteint.

b. Choix de la tension de fonctionnement

Exemple : on souhaite toujours **produire du zinc** par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc.

Déterminer graphiquement la tension minimale à appliquer à l'électrolyseur (l'échelle horizontale n'est volontairement pas respectée) :



On choisit généralement d'appliquer une tension supérieure à U_{seuil} :

Il n'est pas judicieux d'augmenter trop fortement la tension délivrée par le générateur :

Rendement d'une électrolyse :

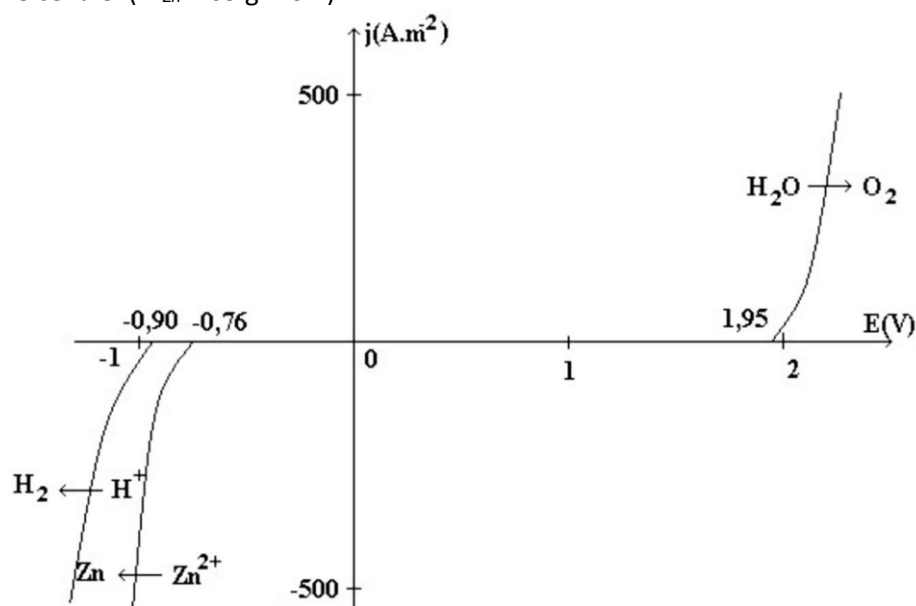
Définition : on définit le **rendement faradique** d'une électrolyse comme le rapport de :

- la charge électrique théorique nécessaire pour faire la réaction souhaitée
- sur la charge électrique réelle consommée

Application :

Une cellule industrielle de production de zinc contient 86 cathodes en plomb, chacune de surface $S = 3 \text{ m}^2$. La densité surfacique de courant est de 500 A.m^{-2} .

Sachant que le rendement faradique est de l'ordre de 90 %, évaluer la masse de zinc produite en une journée par une cellule. ($M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g.mol}^{-1}$).



À partir des courbes i-E, proposer une explication à la perte de rendement.

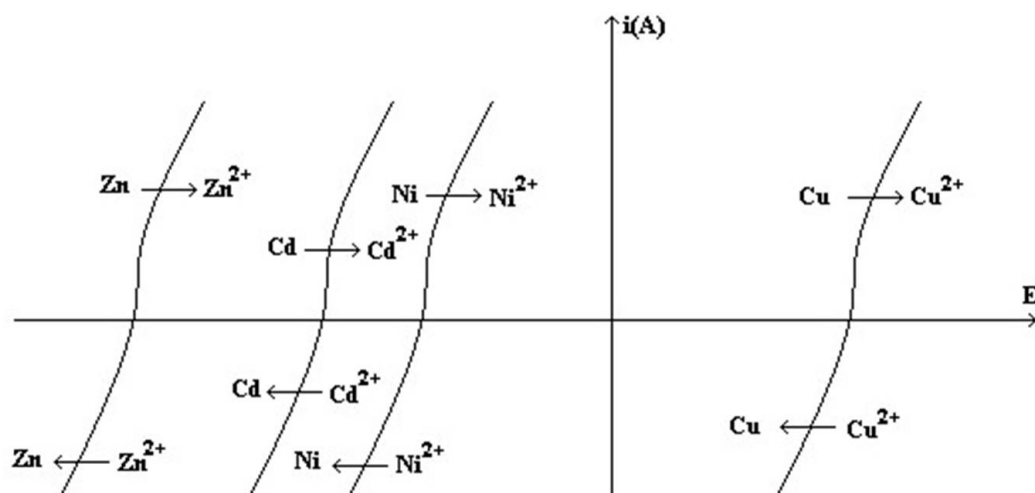
c. Purification préalable de la solution

La présence d'espèces électroactives dans la solution à électrolyser peut entraîner des processus électrochimiques parasites. Une purification préalable de la solution peut alors être nécessaire.

Exemple : À l'issue de divers traitements, le minerai de zinc est dissous en solution aqueuse acide. La solution contient du zinc sous forme Zn^{2+} , mais aussi d'autres cations métalliques comme Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} .

Les courbes i-E des couples correspondant sont reproduites ci-dessous.

Mettre en évidence les branches de ces courbes mettant en jeu, en tant que réactif, les espèces présentes en solution.



Expliquer pourquoi il n'est pas intéressant de produire du zinc par électrolyse à partir de ce mélange. (compléter si besoin le tracé ci-dessus)

Montrer que l'introduction de poudre de zinc dans la solution permet de résoudre ce problème.

Cette opération de purification s'appelle la **cémentation**.