

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction

I) Introduction

On plonge une plaque de plomb dans de l'acide chlorhydrique

- Comparaison des couples
- On rajoute un fil de platine
- Il faut s'intéresser à la cinétique de la réaction.

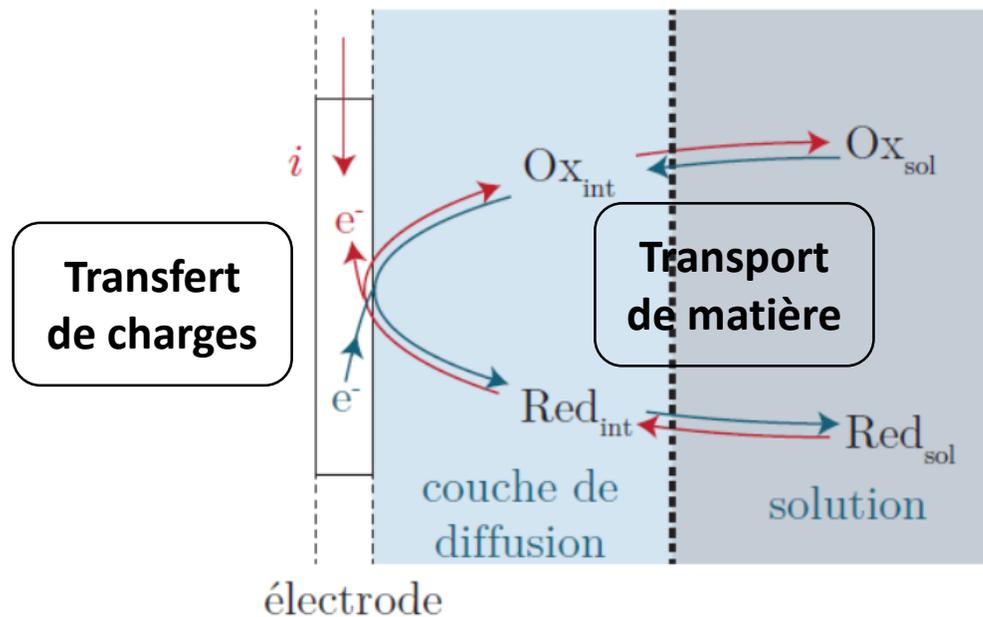
1) Mécanismes fondamentaux en cinétique électrochimique

Une **réaction électrochimique** est une réaction d'échange d'électrons qui se déroule à la surface d'une électrode.

Ex : $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$ sur une électrode de platine

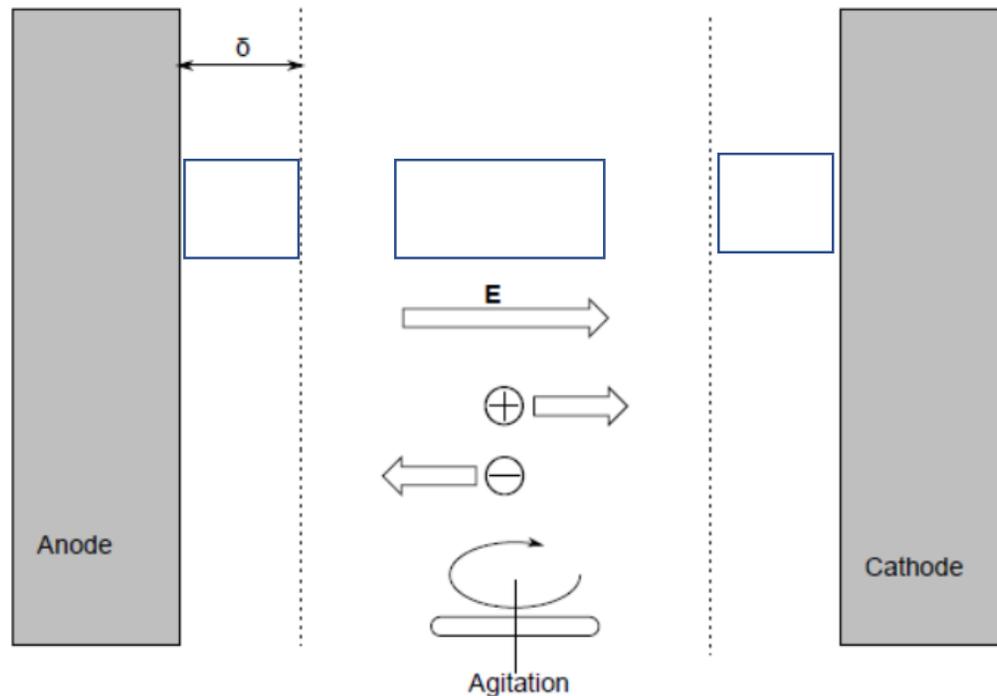
La vitesse de la réaction électrochimique dépend de deux facteurs :

- la vitesse d'échange des électrons (**transfert de charge**) au niveau de la surface de l'électrode.
- la vitesse à laquelle sont renouvelées les espèces (**transport de matière**) de la solution vers l'électrode



- Le transport des ions dans la solution est dû:

- à la
- à la
- à la



La δ joue un rôle fondamental au voisinage des électrodes (couche de diffusion). Dans le transport de matière, c'est ce phénomène qui limite le plus la cinétique d'une réaction (car c'est le plus lent).

2) Lien entre la vitesse d'une réaction et l'intensité

On définit la vitesse surfacique de réaction comme: $v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$

Or, pendant dt , il s'échange $\delta q =$

D'où: $i =$

L'intensité traversant une électrode est directement proportionnelle à la vitesse de la réaction électrochimique.

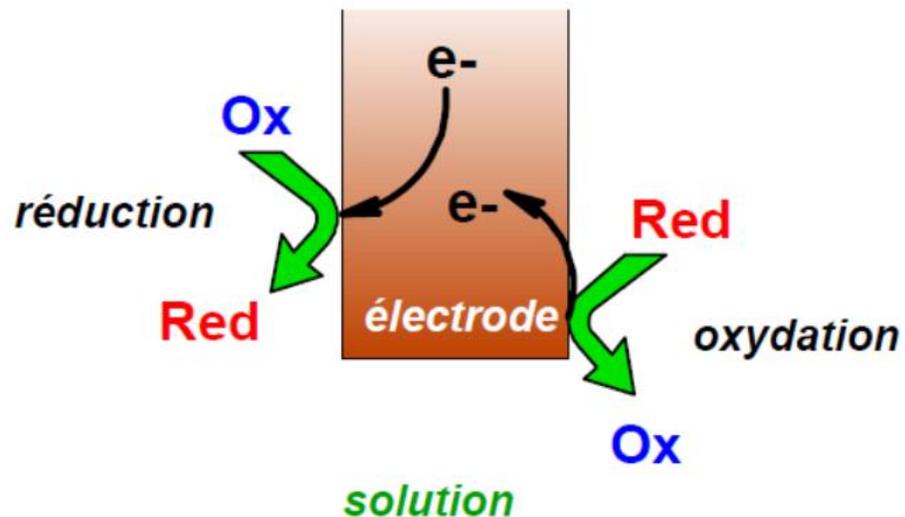


La mesure du courant traversant une électrode renseigne donc sur la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction! Un courant important signifie une cinétique rapide et inversement...

3) Convention de signes

Pour les chimistes, le courant est compté **positivement** lorsque les électrons **proviennent** de la solution.

Par conséquent:

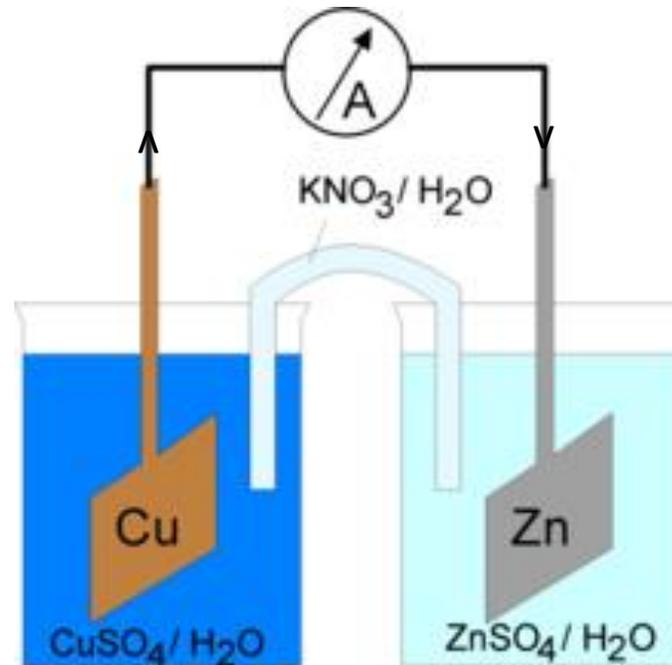


Le courant est compté positivement s'il y a une..... Le courant à l'..... est donc positif: $i_a \geq 0$

Le courant est compté négativement s'il y a une Le courant à est donc négatif: $i_c \leq 0$



Lorsqu'on a un circuit contenant une anode et une cathode, la conservation du courant impose nécessairement:



En résumé...

- La valeur du potentiel d'un couple est important pour savoir si une réaction est permise thermodynamiquement ou pas.
- La valeur de l'intensité du courant sortant d'une électrode est important pour savoir si une réaction est rapide ou pas.
- Comme pour n'importe quel dipôle en électricité, courant et potentiel ne sont pas indépendants. Il faut donc savoir comment varie le courant en fonction du potentiel de l'électrode. On étudie pour cela des courbes **intensité-potentiel**.

II) Courbe intensité-potentiel

1) Montage expérimental

On souhaite tracer la courbe reliant le potentiel E de l'électrode lié à un couple oxydorédox Ox/Red à l'intensité la traversant.

On utilise pour cela un montage à trois électrodes avec:

- L'**électrode de travail**, dont on souhaite mesurer le potentiel E .
- une **électrode de référence** de potentiel constant E_{ref} (par exemple une)
- Une **contre-électrode** qui sert à fermer le circuit.



- On fait varier le potentiel de l'**électrode de travail** à l'aide d'un générateur de tension continue variable.
- On mesure l'intensité I du courant traversant l'électrode de travail à l'aide d'un ampèremètre.
- Un voltmètre entre l'électrode de travail et l'électrode de référence permet de mesurer la tension:

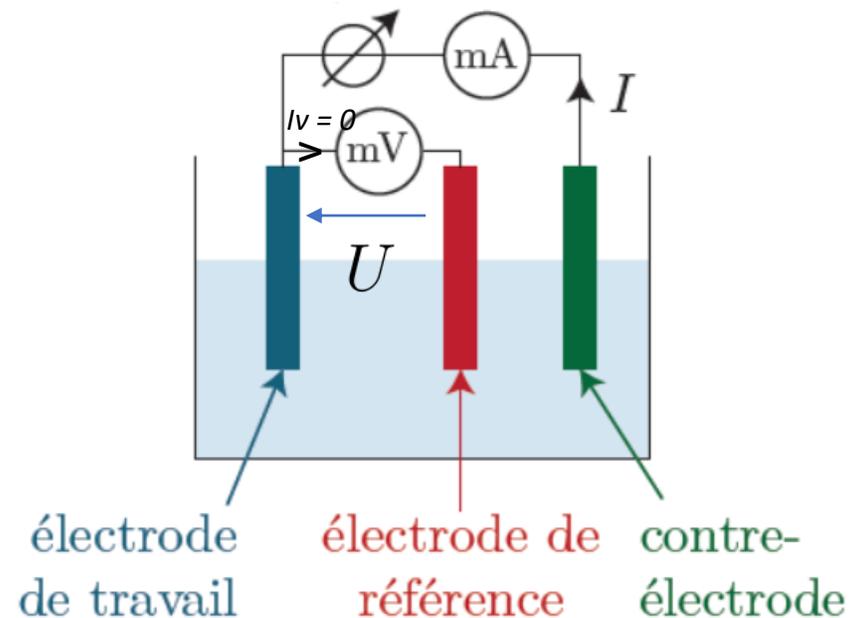
$$U = E - E_{\text{ref}} \Rightarrow E = U + E_{\text{ref}}$$

- On trace l'intensité I en fonction de E .



Courbe intensité-potentiel!

(En physique: caractéristique courant - tension de l'électrode)

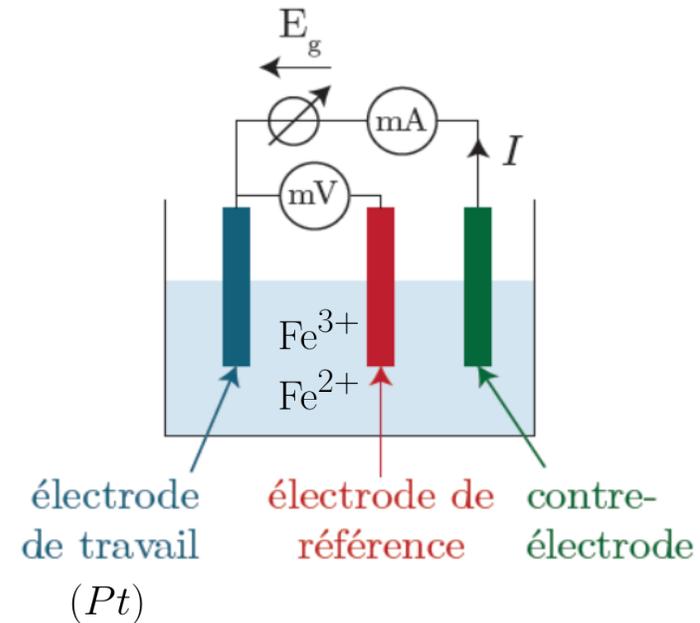
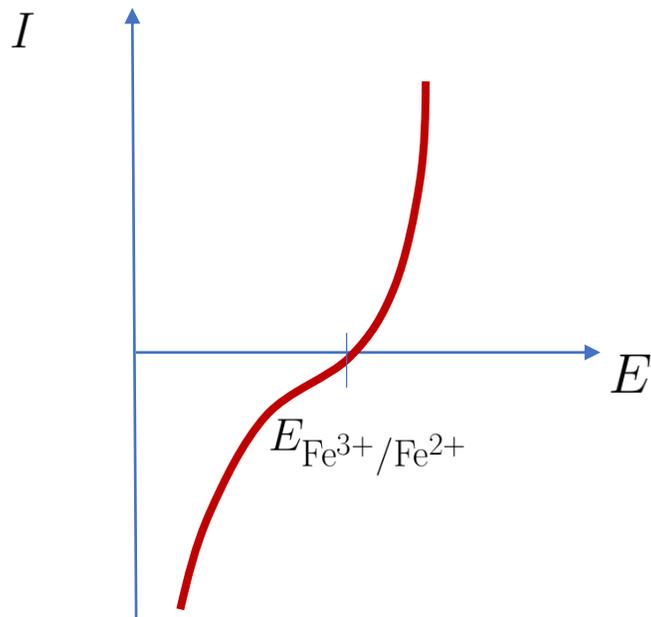


Il ne faut pas que l'électrode de référence soit parcouru par un courant sinon son potentiel n'est plus constant!

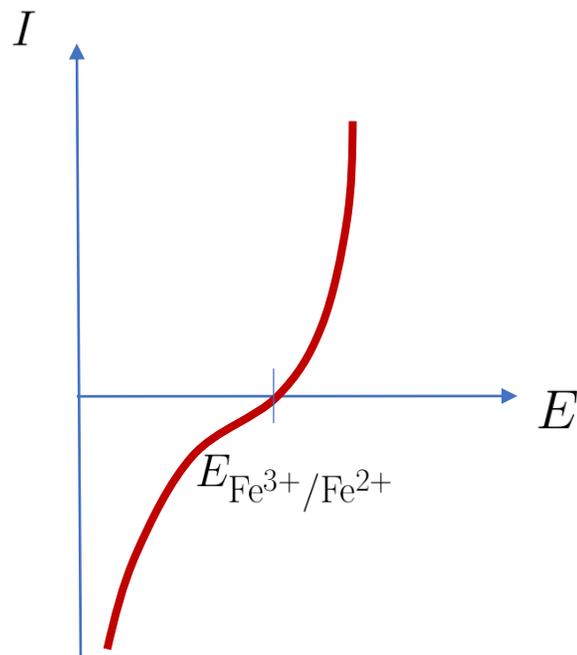
2) Systèmes dits « rapides »

On effectue le montage précédent. L'électrode de travail est une électrode de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{3+} et des ions Fe^{2+} .

La courbe de I en fonction de E ressemble à :



$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ est donné par la formule de Nernst



Si $E > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, $I > 0$: on a une

Si $E < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, $I < 0$: on a une

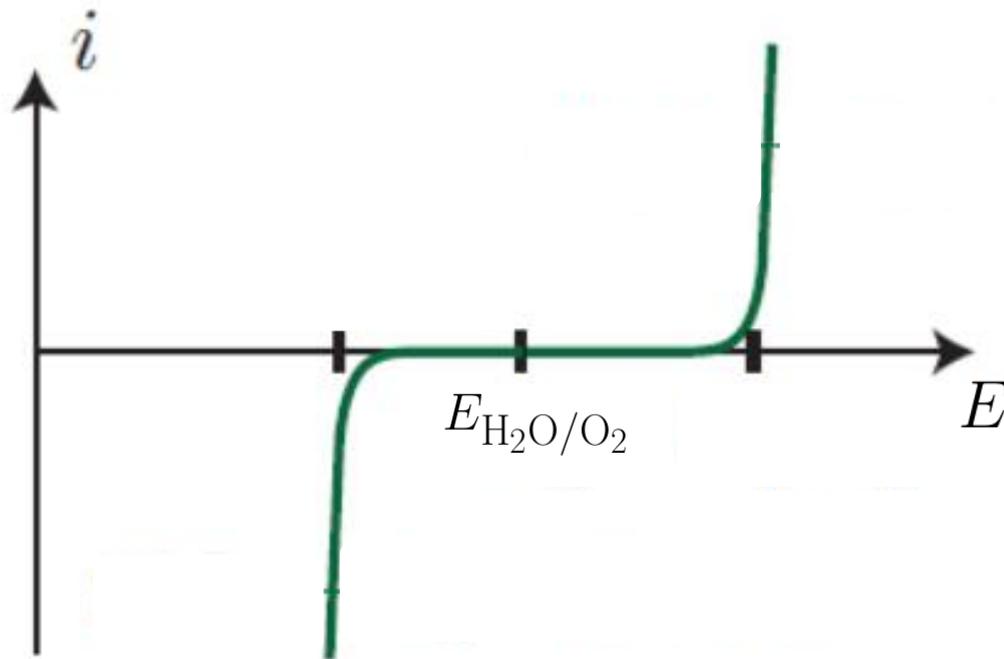
Si $E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, $I = 0$: on est
(pas de réaction électrochimique)

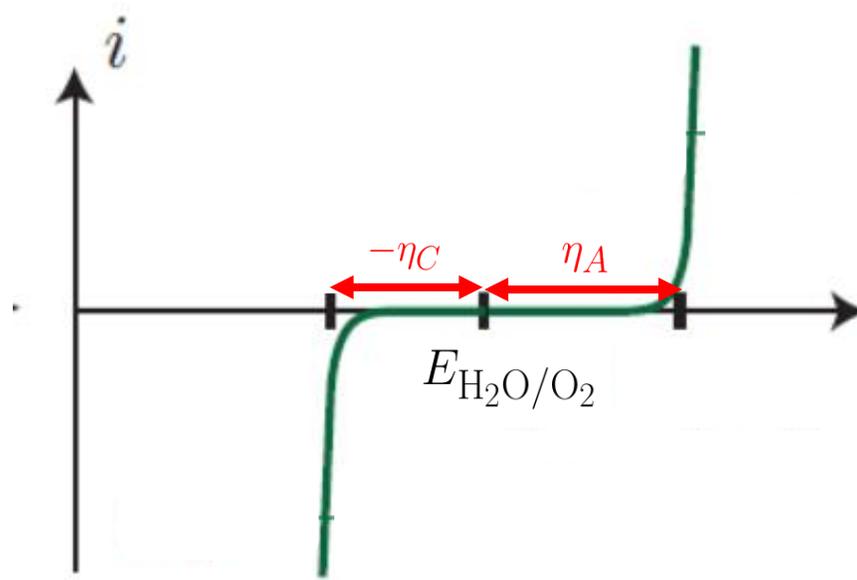


On retiendra que pour un système rapide, dès que $E \neq E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$, on a une réaction électrochimique. Par ailleurs, plus on s'éloigne du potentiel d'équilibre, plus la réaction est

3) Systèmes dits « lents »

Pour d'autres couples électrochimiques, il existe toute une plage autour du potentiel rédox où le courant reste nul. Exemple: le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$





- On observe que l'oxydation n'a lieu que pour un potentiel d'électrode

$$E > E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + \eta_a$$

$\eta_a > 0$ est appelée **surtension anodique**.

- La réduction n'a lieu que pour un potentiel d'électrode:

$$E < E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + \eta_c$$

$\eta_c < 0$ est appelée **surtension cathodique**.

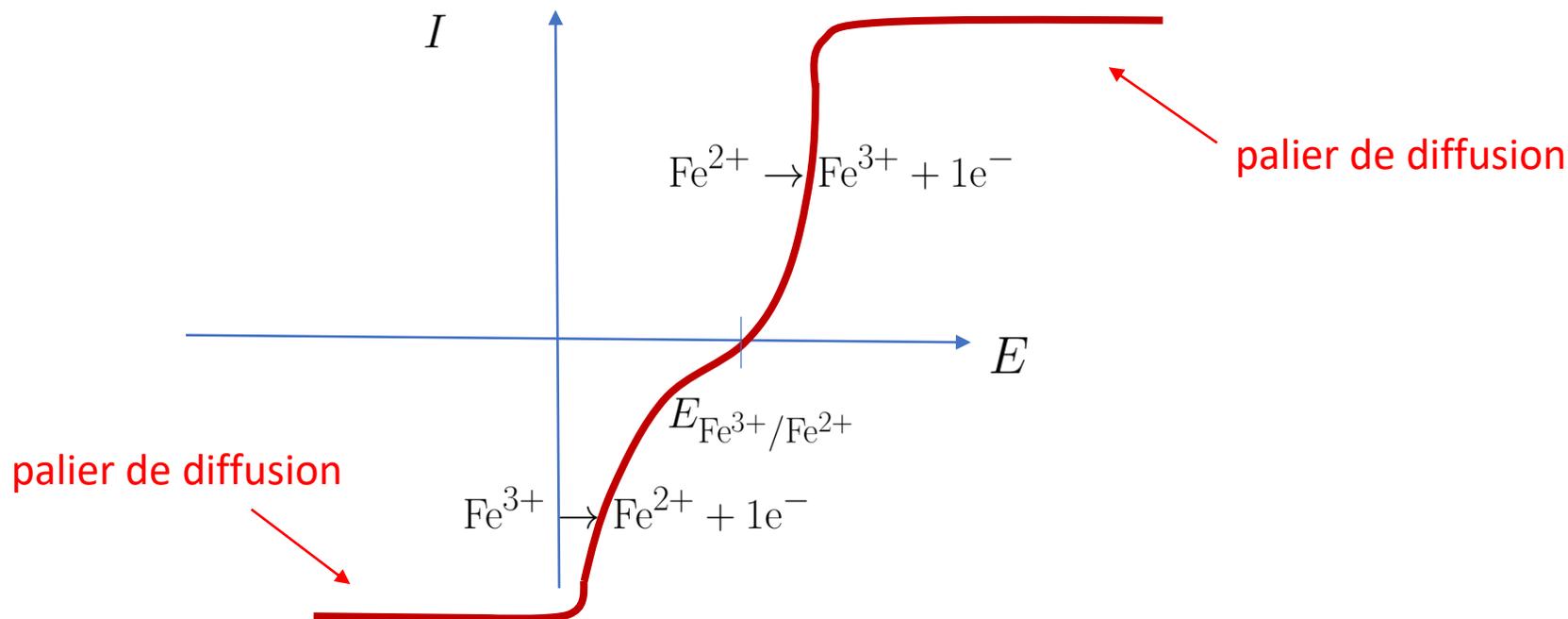
- Entre les deux domaines, on n'observe aucune réaction.



- Les valeurs des surtensions dépendent de la nature du couple électrochimique mis en jeu mais aussi de la **nature de l'électrode!** C'est pourquoi la nature de l'électrode est toujours précisée sur les diagramme intensité-potentiel.
- Par exemple, pour le couple H^+/H_2 sur une électrode en Aluminium, en Fer ou en Platine, on a:

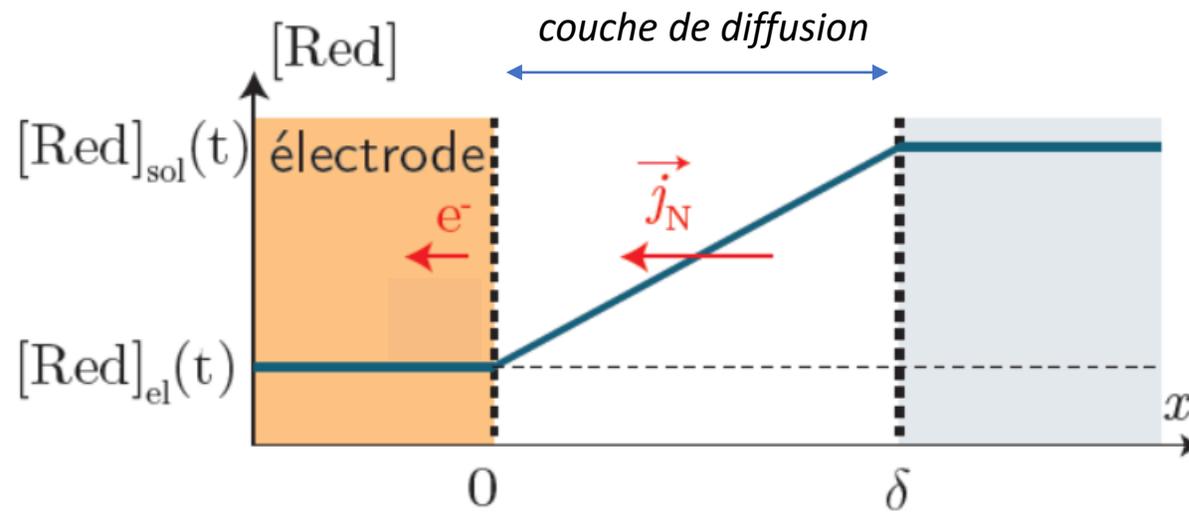
4) Paliers de diffusion

Peut-on augmenter l'intensité (et donc la cinétique) autant qu'on le souhaite? ➡ **NON!**



Lorsqu'on s'éloigne trop du potentiel d'équilibre, la valeur de l'intensité sature, indiquant que la vitesse maximale de la réaction est atteinte. Le phénomène limitant la vitesse de la réaction est la

expression du courant limite

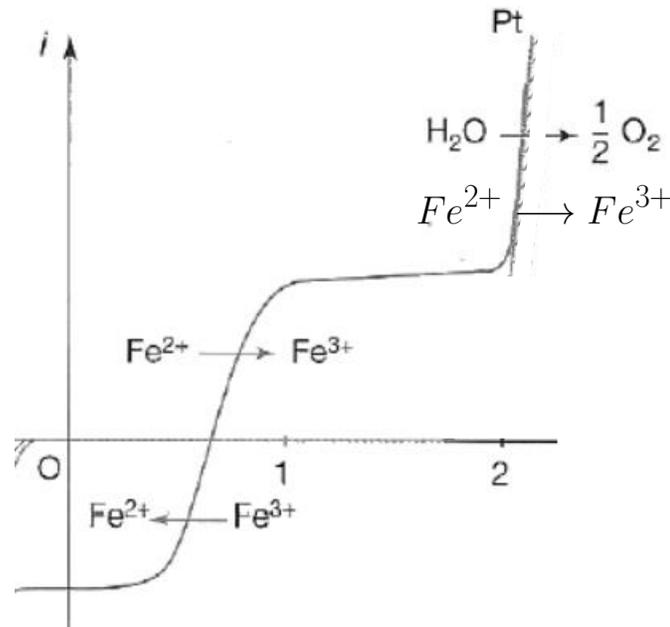


Remarque: il ne peut pas y avoir de palier de diffusion si le réducteur ou l'oxydant en jeu est le solvant lui-même (comme l'eau).

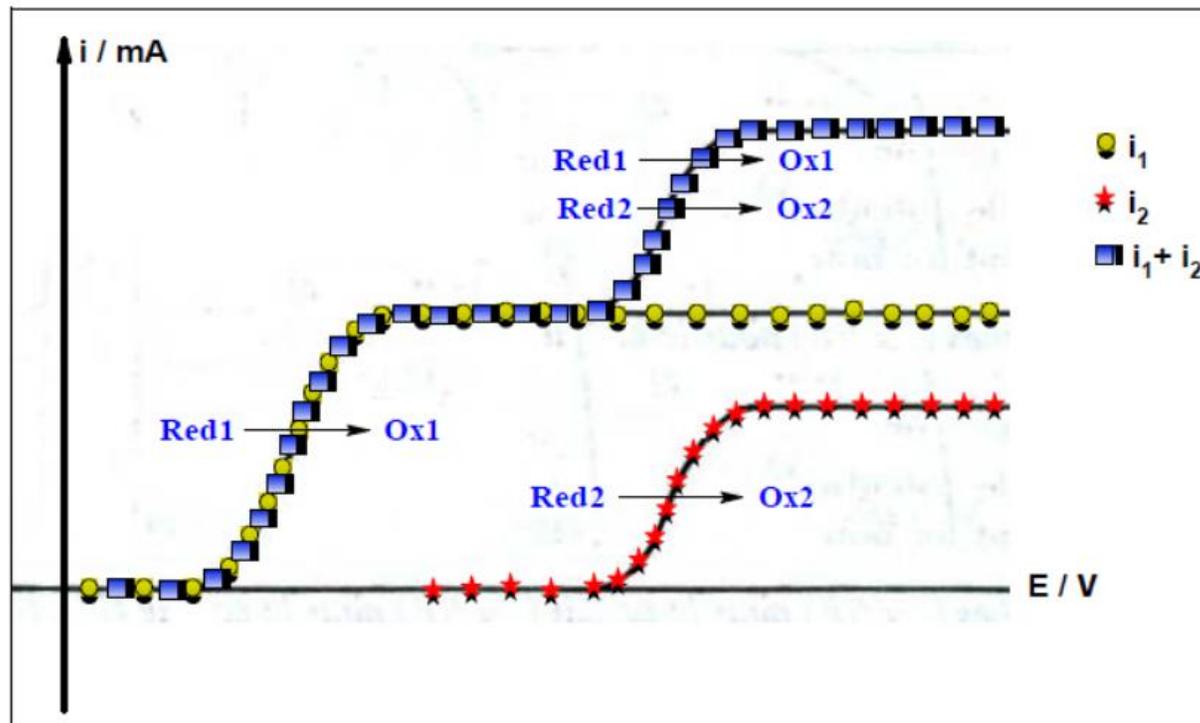
5) Présence de plusieurs couples

Quelle est l'allure de la courbe intensité-potentiel lorsque plusieurs espèces peuvent donner lieu à des réactions électrochimiques?

Par exemple, sur l'électrode de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} , si on étudie l'oxydation de l'ion Fe^{2+} , on l'observe pour une certaine gamme de potentiel, mais si on augmente le potentiel, on finit par observer l'oxydation de l'eau!



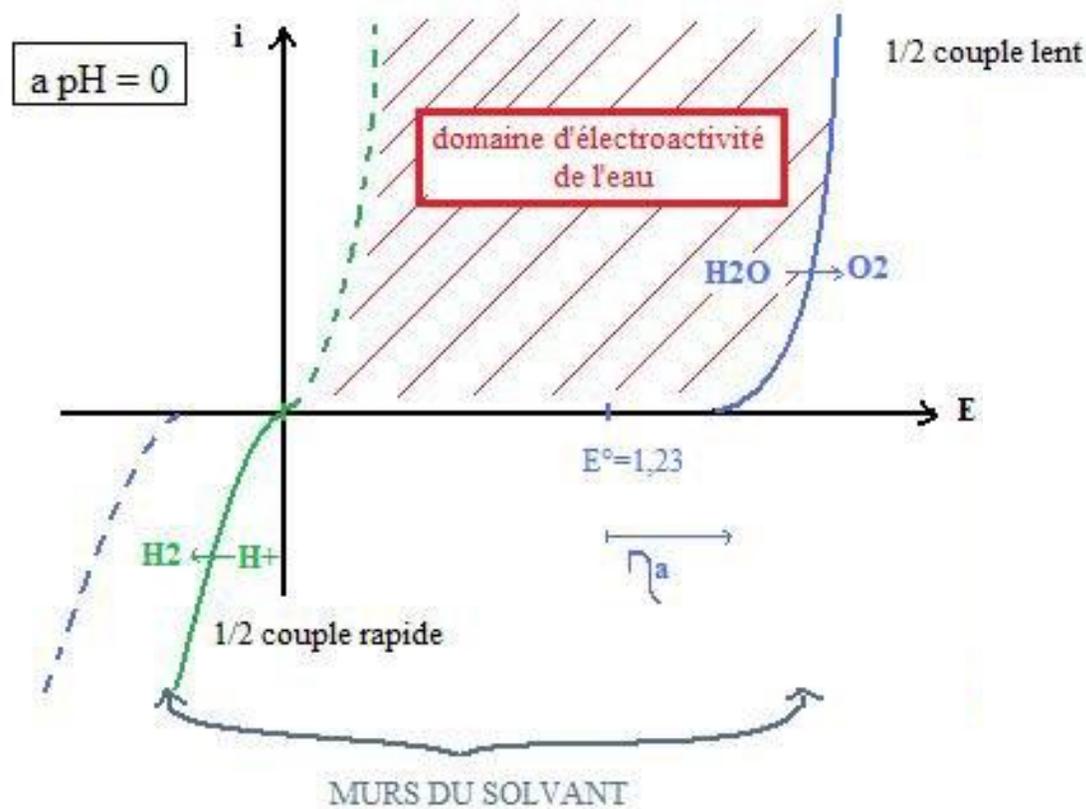
Lorsqu'on a plusieurs couples électrochimiques pouvant agir sur une électrode, la courbe intensité potentiel est égal à la somme des courbes intensité potentiel correspondant à chaque couple.



On parle de « vagues successives »

6) Mur du solvant

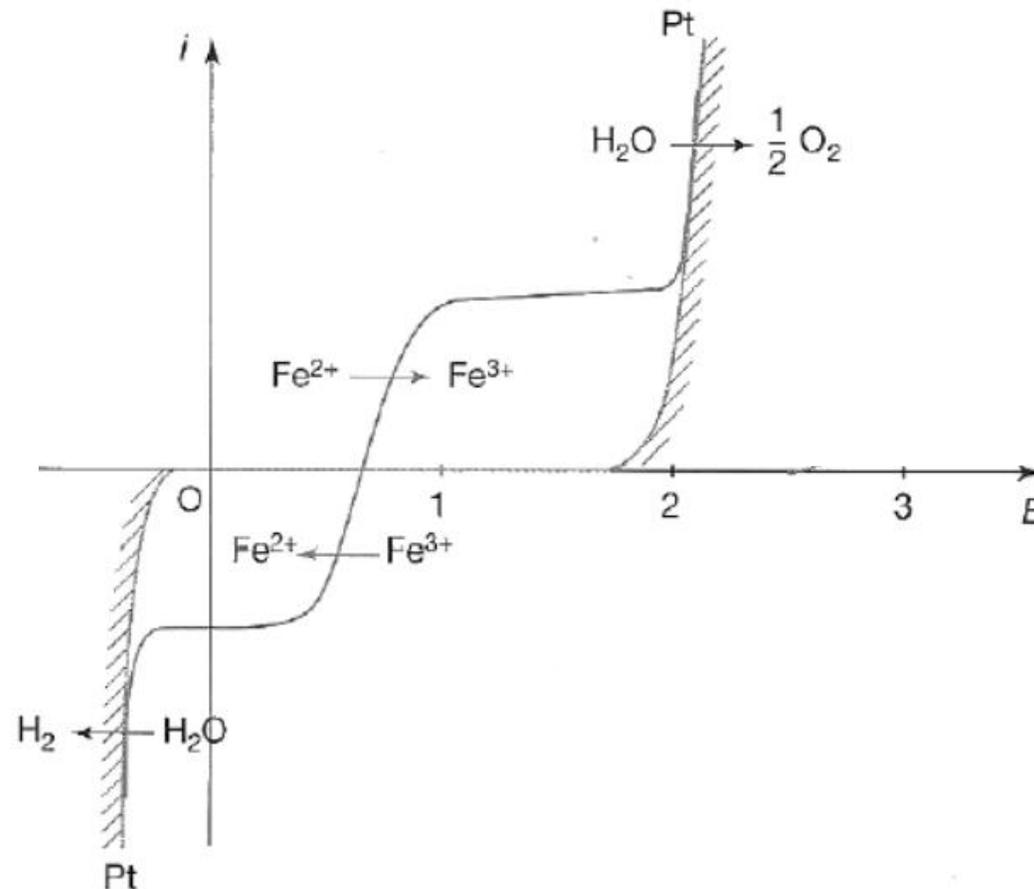
Pour toute électrode plongée dans l'eau, il est toujours possible d'observer les réactions électrochimiques liées à l'eau:

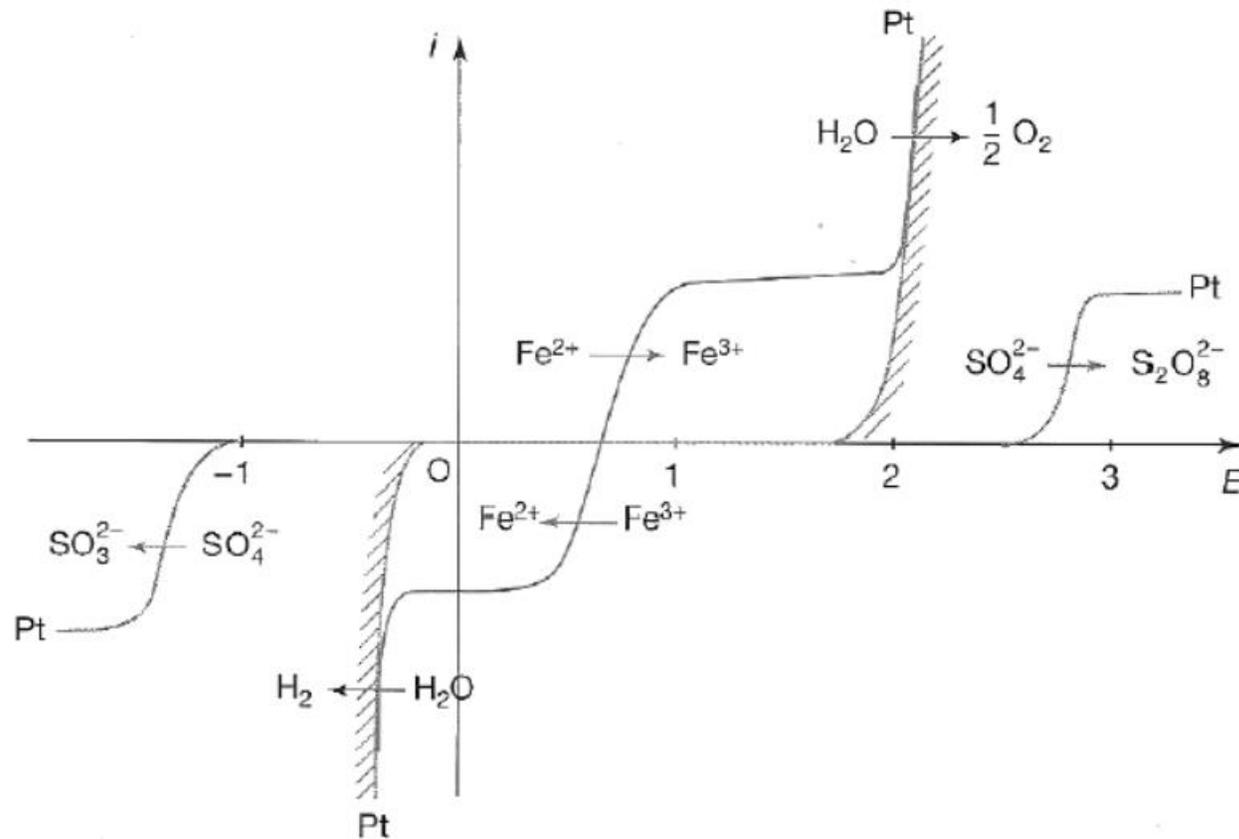


- Ces deux courbes délimitent le domaine d'électroactivité de l'eau.

Comme il n'y a pas de palier de diffusion pour ces deux couples (car elles font intervenir le solvant), les deux courbes imposent les valeurs du potentiel minimal et maximal d'une électrode dans l'eau. On parle de **murs du solvant** ;

Exemple: électrode de platine dans solution contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}





- Certaines espèces ne sont pas électroactives dans l'eau avec des électrodes en platine, comme SO_4^{2-} .

Toutes les réactions électrochimiques dont la courbe intensité-potentiel n'est pas compris dans le mur de l'eau ne peuvent survenir en milieu aqueux!

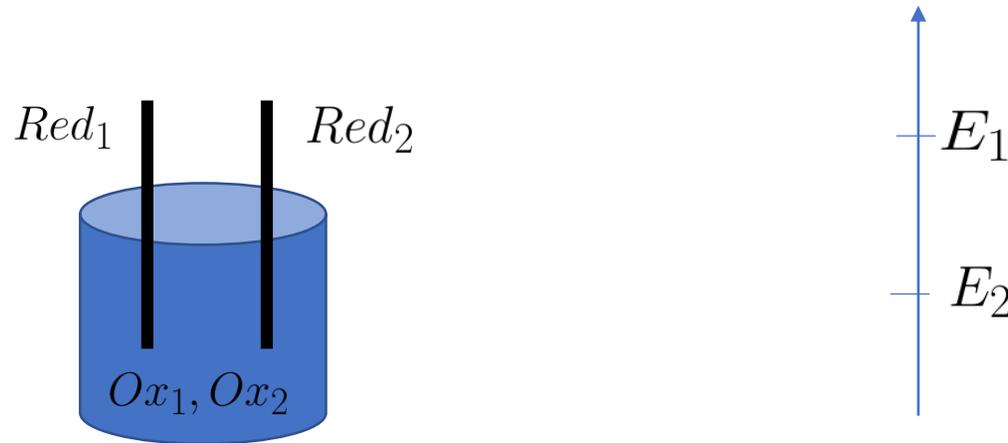


III) Application aux piles

Quels changements par rapport aux prévisions thermodynamiques?

1) Prédiction du fonctionnement d'une pile

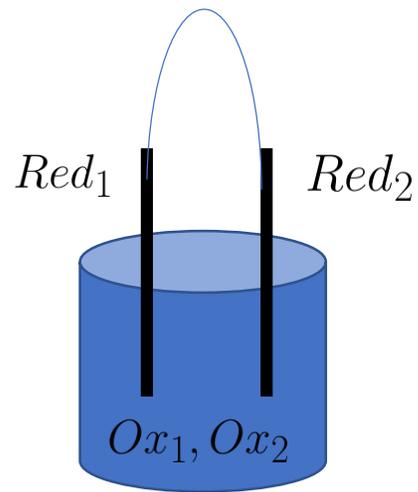
Considérons le mélange d'un oxydant Ox_1 (potentiel d'équilibre E_1) et d'un réducteur Red_2 (potentiel d'équilibre E_2) dans une même cellule électrolytique avec $E_1 > E_2$.



Si la pile est connectée, la thermodynamique prédit la réaction:

Qu'en est-il si on prend en compte les facteurs cinétiques?

Relions simplement les deux électrodes par un fil afin que les électrons puissent passer de la cathode à l'anode.



Les deux électrodes étant reliées par un fil, elles sont au même potentiel. Ce potentiel commun est appelé **potentiel mixte**.

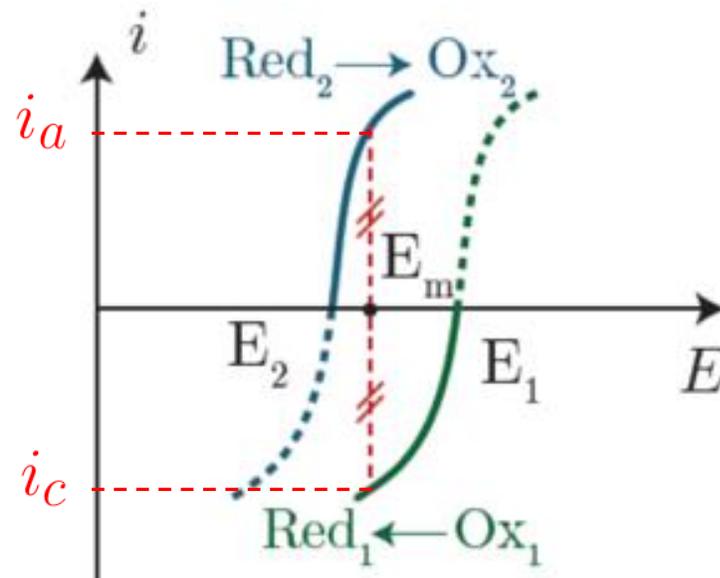
Par ailleurs, le courant traversant les deux électrodes étant le même, on a:

$$i_a = -i_c$$

Pour prédire la cinétique de la réaction, on superpose les courbes intensité-potentiel associées à chaque couple et on cherche l'unique abscisse E_m tel que $i_a = -i_c$.

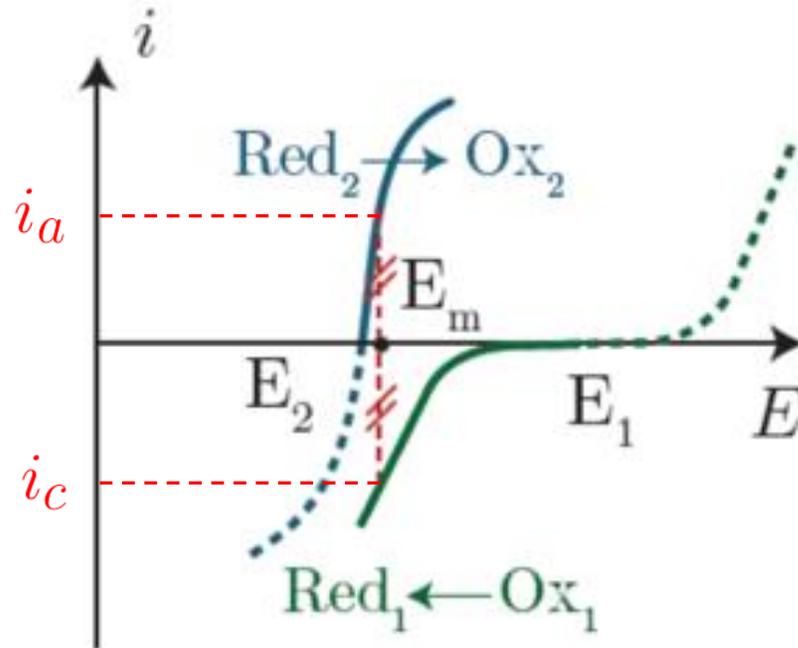


Exemple 1 :



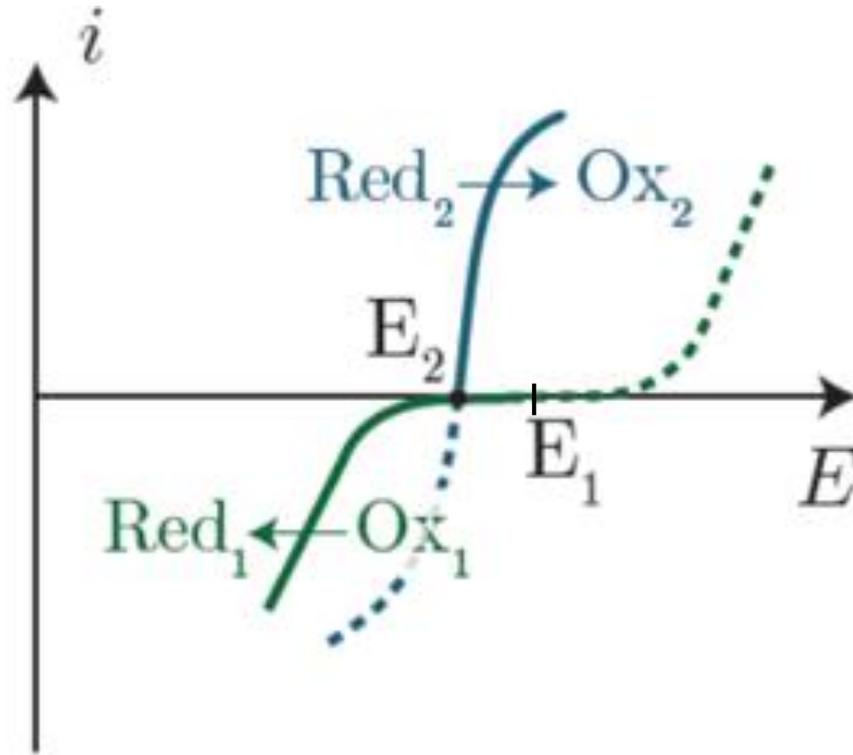
La réaction $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$ a lieu. Les deux électrodes sont au potentiel E_m . Le courant étant important à ce potentiel, la cinétique de la réaction est **rapide**.

Exemple 2 :



La réaction $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$ a bien lieu mais à cause d'une surtension cathodique importante le courant débité est plus faible. La cinétique de la réaction est plus lente.

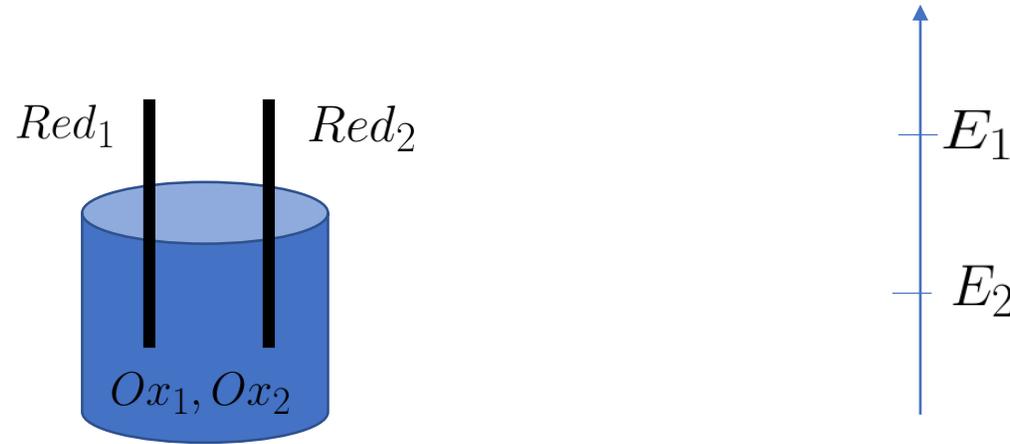
Exemple 3 :



Bien que la réaction $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$ soit thermodynamiquement favorisée, il n'existe aucun potentiel pour lequel $i_a = -i_c$.

La réaction est bloquée cinétiquement et **elle ne se fait pas**.

2) Tension à vide



La thermodynamique prédit que la tension à vide vaut:

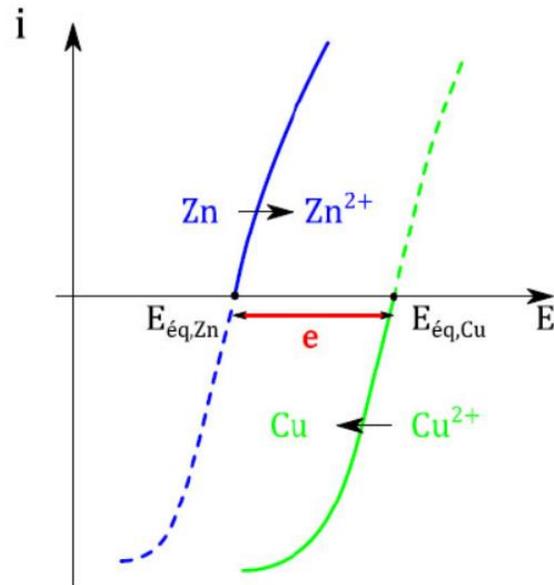
$$e = E_1 - E_2$$

Qu'en est-il réellement?

Méthode: sur le diagramme intensité-potentiel, on lit l'écart de potentiel entre l'anode et la cathode pour $i = 0$.

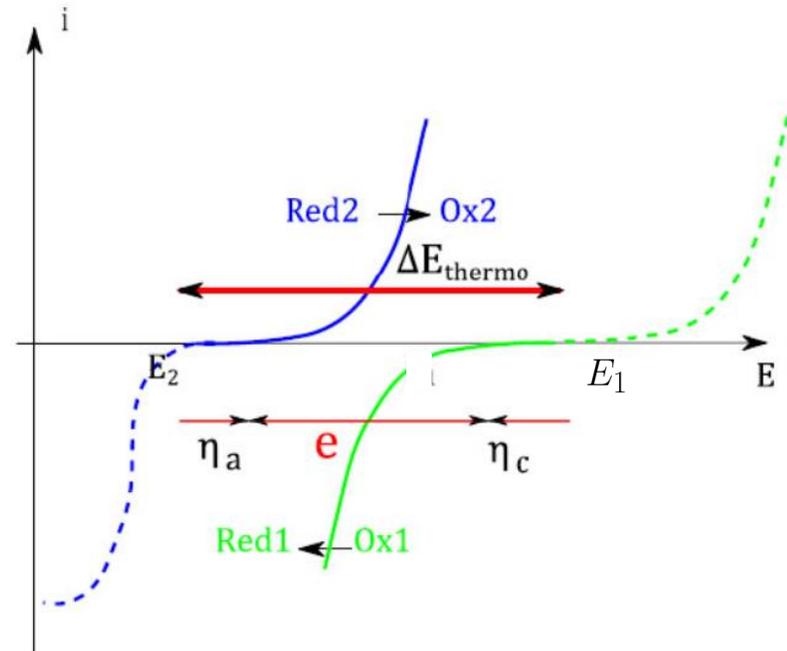


Cas des systèmes rapides



$$e = E_1 - E_2$$

Cas des systèmes lents



$$e = E_1 - E_2 - |\eta_c| - \eta_a$$

Dans le cas des systèmes lents, on fera attention à prendre en compte les surtensions cathodiques et anodiques.

3) Pile en fonctionnement: chute ohmique

En pratique, une pile a toujours une résistance interne qui fait chuter la tension à ses bornes lorsqu'elle débite un courant.

$$U = e - ri$$

La résistance interne d'une pile dépend essentiellement de la nature et de l'état de surface des électrodes ainsi que de l'ensemble des jonctions électrolytiques.

Pour la minimiser, il faut des électrolytes concentrées constitués d'ions les plus mobiles possibles.

Par ailleurs, on évitera l'utilisation de jonction électrolytique contenant des verres frittés, ponts salins et membranes.

En résumé...

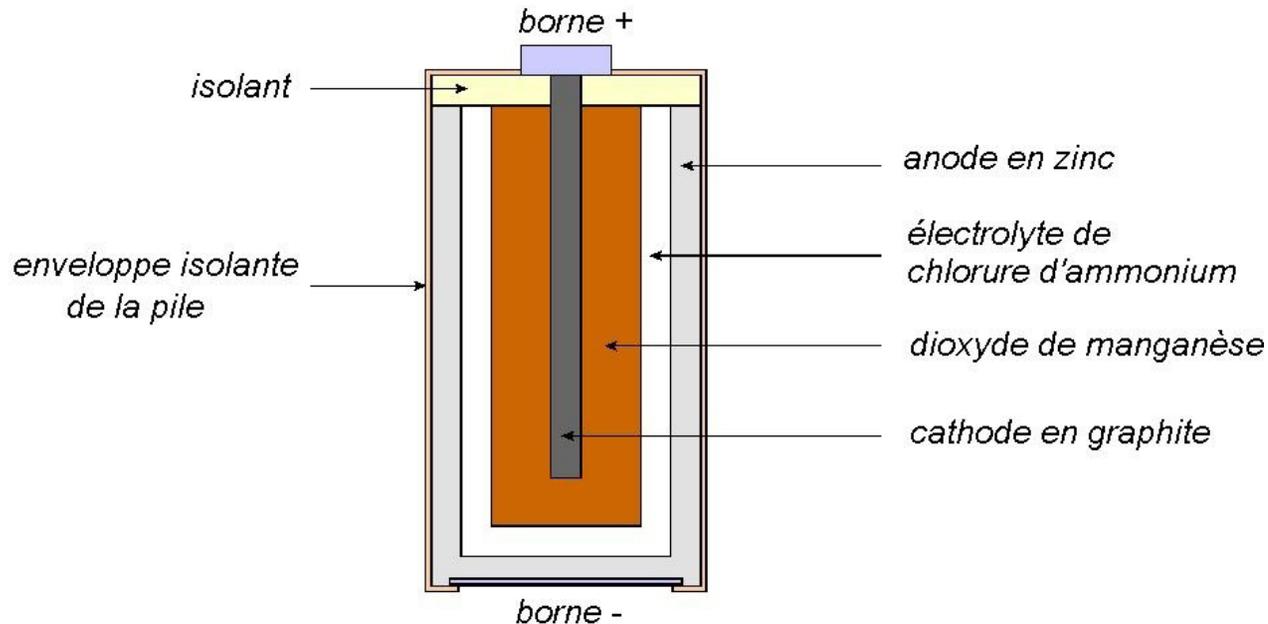
Pour construire une pile performante, on souhaitera:

- des couples rédox les plus éloignés les uns des autres
- des systèmes rapides pour éviter au maximum les surtensions
- des électrolytes concentrés avec des ions très mobiles.

4) Quelques exemples

a) En milieu aqueux

- Pile saline Leclanché (1867)



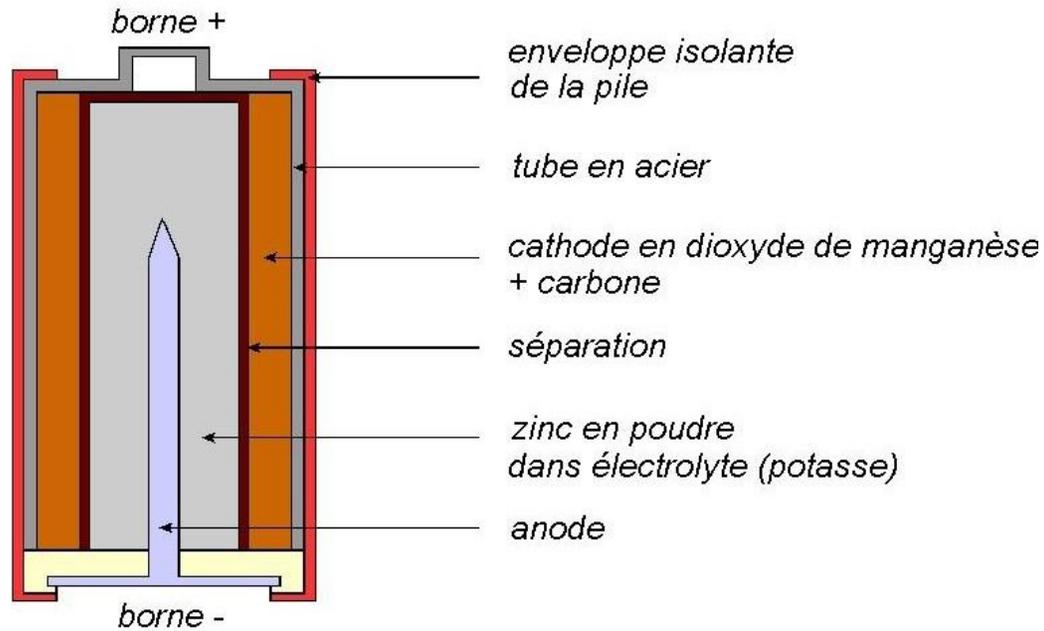
Couples: $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$

Zn^{2+}/Zn

Demi-équations:

$e = 1,5 \text{ V}$, 65-90 Wh/kg, 100-170 Wh/dm³

- Pile alcaline (1959)



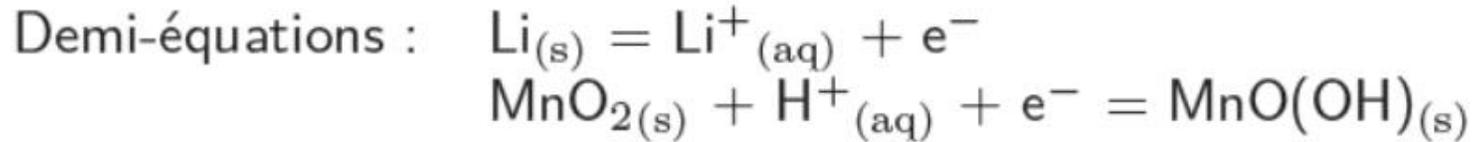
Couples: $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$
 Zn/ZnO

Demi-équations:

$e = 1,5 \text{ V}$, 70-120 Wh/kg, 220-330 Wh/dm³

b) En milieu solide

- Pile au lithium (1976)

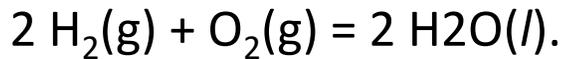


$e = 3 \text{ V}$, $135\text{-}330 \text{ Wh/kg}$, $305\text{-}710 \text{ Wh/dm}^3$

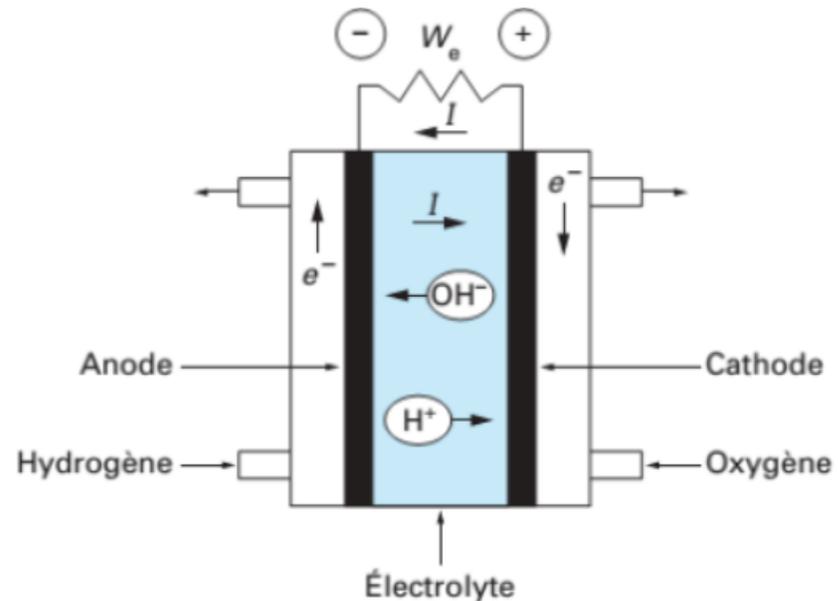


c) Pile à combustible

Réaction de fonctionnement :



$e = 0,8 \text{ V}$.



d) Accumulateurs (ou batteries)

On parle d'accumulateur lorsque la pile est rechargeable. Citons:

- les batteries de voiture au plomb
- les batteries très courantes lithium-ion

