

Chimie

Cinétique électrochimique

Cellules électrochimique

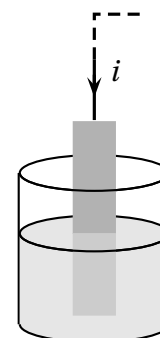
Un système électrochimique est constitué par un couple rédox ox/red et une électrode.

Une électrode rédox est constituée par un système électrochimique, comprenant :

- une phase aqueuse dans laquelle la conduction électrique est assurée par des ions;
- une phase conductrice métallique dans laquelle la conduction électrique est assurée par des électrons.

► Si le réducteur du couple rédox étudié est un métal, il est pris comme électrode.

La réaction électrochimique associée au couple est notée symboliquement



Potentiel d'équilibre

Quand aucun courant ne traverse l'électrode, l'équilibre électrochimique est réalisé entre l'oxydant et le réducteur du couple. L'électrode prend alors son **potentiel d'équilibre**¹ E donné par la **loi de Nernst**.

► La réaction (1) se produit avec la même vitesse dans le sens $\xrightarrow{1}$ et le sens $\xleftarrow{2}$. Aucun électron ne circule dans l'électrode.

Potentiel hors d'équilibre électrochimique

Lorsque la réaction (1) n'est plus à l'équilibre, on observe selon le sens de la réaction une oxydation ou une réduction.

Anode : électrode siège d'une **oxydation** $\text{red} \longrightarrow \text{ox} + n e^-$
Cathode : électrode siège d'une **réduction** $\text{ox} + n e^- \longrightarrow \text{red}$

Des électrons étant échangés, un courant circule dans l'électrode.

Le courant i est orienté conventionnellement dans le sens électrode \rightarrow solution.
 Pour une oxydation : $i > 0$, l'électrode est une anode.
 Pour une réduction $i < 0$, l'électrode est une cathode.

Lorsque $i = 0$, une électrode prend son potentiel à l'équilibre donné par loi de Nernst, $E_{\text{éq}} = E(i = 0)$.

Lorsque $i \neq 0$, on observe que l'électrode prend un potentiel $E \neq E_{\text{éq}}$.

On appelle **surpotentiel** (ou surtension) l'écart de potentiel à l'équilibre quand un courant d'intensité i circule :

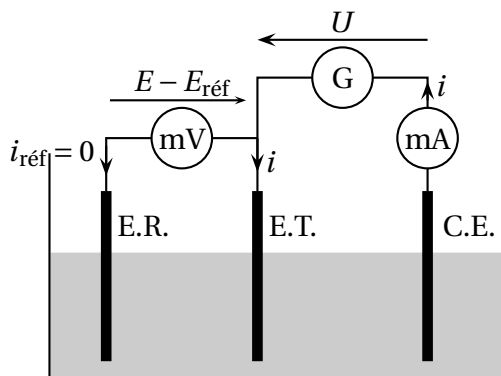
$$\eta(i) = E(i) - E_{\text{éq}}.$$

► On peut utiliser la densité de courant $j = i/S$, où S est la surface de l'électrode. Intérêt : c'est une grandeur intensive qui ne dépend pas de la taille de l'électrode.

1. On parle aussi de *potentiel d'abandon*.

Courbe courant-potentiel

Pour un système électrochimique, on représente le courant i fonction du potentiel E selon une courbe courant-potentiel, obtenue expérimentalement à l'aide du **montage à trois électrodes**



On relève la courbe $i = f(E)$ à l'aide d'un montage à trois électrodes :

E.R. est une électrode de référence (électrode Ag/AgCl, ou au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ usuellement)

E.T. est l'électrode de travail, constitutive du système étudié ;

C.E. est la contre-électrode, dont le rôle est d'assurer la fermeture du circuit électrique (usuellement électrode de platine).

- L'impédance du voltmètre étant très grande, l'intensité traversant l'électrode de référence peut être considérée comme nulle : son potentiel est alors donné par la loi de Nernst, et est bien déterminé.
- L'allure de la courbe courant-potentiel dépend du couple rédox, des concentrations des espèces et de la nature de l'électrode ; on indique l'espèce constituant l'électrode sur la courbe.

Interprétation de l'intensité

L'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse v de la réaction $\text{ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red}$:

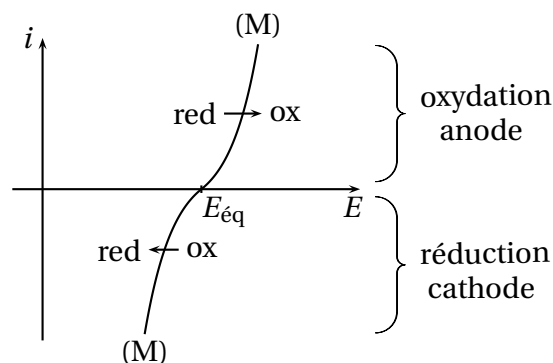
$$|I| = nFv$$

où $F = eN_A = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

Système rapide

Un système est dit **rapide** si dès que $E \neq E_{\text{éq}}$, l'intensité i prend une valeur significative.

- Un système rapide correspond généralement à un faible changement de structure entre ox et red, tel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Dans le cas d'un système rapide, l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière; le transfert d'électron est rapide.

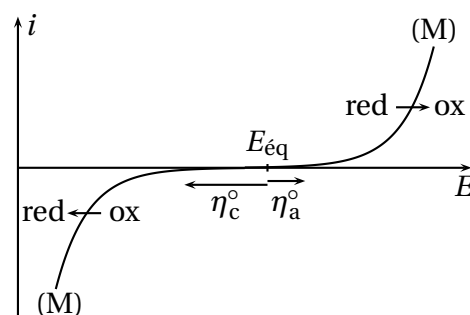


Système lent

Un système est dit **lent** si l'intensité garde une valeur négligeable sur une plage de potentiel autour de $E_{\text{éq}}$.

Un système lent est caractérisé par des **surpotentiels** à courant nul $\eta_a^\circ > 0$ et $\eta_c^\circ < 0$:

- il faut appliquer un potentiel $E > E_{\text{éq}} + \eta_a^\circ$ pour observer une intensité anodique significative ;
- il faut appliquer un potentiel $E < E_{\text{éq}} + \eta_c^\circ$ pour observer une intensité cathodique significative.



- On ne peut pas lire précisément $E_{\text{éq}}$ sur la courbe intensité-potentiel d'un système lent.
- Les surpotentiels η_a° et η_c° dépendent du couple rédox mais aussi de la nature de l'électrode.

Mécanismes des réactions électrochimiques

Les étapes élémentaires constituant une réaction électrochimiques sont de deux nature : le transfert de matière (TM) et le transfert de charges (TC) à l'interface électrode-solution (c'est l'échange électronique proprement dit).

Le transfert de matière se fait par convection et migration au sein de la solution, et par diffusion au voisinage de l'électrode.

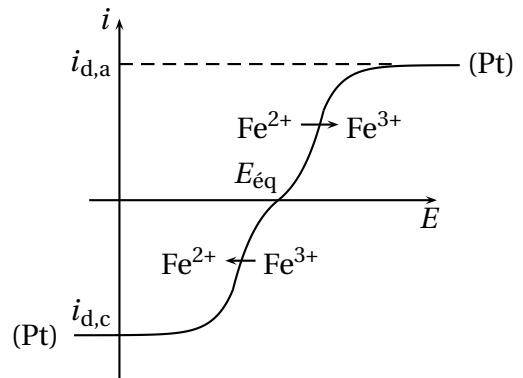
Le transfert d'électrons se fait à la surface de l'électrode.

Courant limite de diffusion

Plus le surpotentiel est élevé, plus le courant est important, et donc plus la réaction électrochimique est rapide. Si le réactif est une espèce en solution, on peut atteindre un courant limite correspondant à la vitesse maximum de transfert de matière par diffusion dans la solution. On observe alors un **palier de diffusion**.

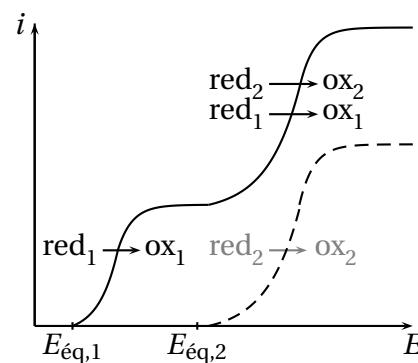
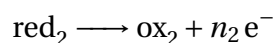
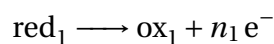
Le courant limite de diffusion est proportionnel :

- à la concentration du réactif;
 - au nombre d'électron échangé entre ox et red dans la réaction électrochimique;
 - à la surface de l'électrode.
- Sur le palier de diffusion, la réaction électrochimique a lieu avec sa vitesse maximale.
- On n'observe pas de courant limite de diffusion lorsque le réactif est le métal constituant l'électrode ou le solvant



Vagues successives

Lorsque plusieurs espèces sont susceptibles de réagir à une électrode, les courants correspondants s'ajoutent; la courbe intensité-potentiel présente alors des vagues successives correspondant, dans l'exemple ci-contre, aux réactions :



- Dans le cas où ox_1 et red_2 sont identiques (oxydations successives), le courant limite (palier de diffusion) de chaque vague est dû uniquement au transport de red_1 ; le rapport des hauteurs de vague est alors égal à n_2/n_1 .
- Lors de la 2^e vague, la première réaction ($\text{red}_1 \longrightarrow \text{ox}_1 + n_1 e^-$) continue de se produire. Les deux réactions se produisent toutes les deux à l'électrode.

Domaine d'inertie électrochimique du solvant

L'eau, oxydant et réducteur, peut réagir à chaque électrode :

anode : oxydation $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, avec $E^\circ = 1,23\text{ V}$;

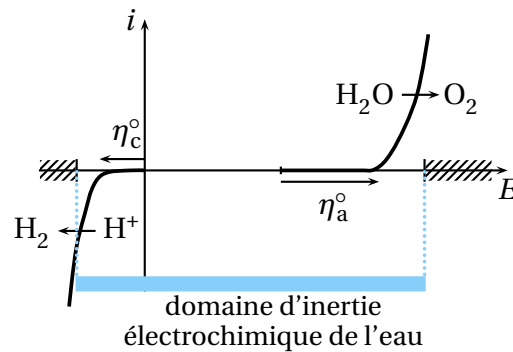
cathode : réduction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$, avec $E^\circ = 0,00\text{ V}$.

- Les couples de l'eau sont lents et présentent des surpotentiels qui dépendent des électrodes utilisées.

Le domaine d'inertie électrochimique du solvant est la plage de potentiel située entre les deux courbes intensité-potentiel du solvant.

Toute espèce dont la courbe intensité-potentiel est située hors de ce domaine ne peut réagir à l'électrode correspondante : elle est dite électro-inactive.

Le domaine d'inertie électrochimique est donc le domaine dans lequel on peut étudier une réaction électrochimique. En dehors de ce domaine, on ne peut observer que l'oxydation (à l'anode) ou la réduction (à la cathode) du solvant.



On appelle **mur du solvant** chacune des courbes intensité-potentiel de l'eau qui délimite ce domaine.

- La largeur du domaine d'électroactivité de l'eau dépend de la nature des électrodes utilisées et du pH. Il est le plus étroit avec des électrodes de platine.
- Tous les paliers de diffusion se terminent sur les murs du solvant.
- Les courbes anodique et cathodique de l'ion sulfate SO_4^{2-} sont situées hors du domaine de l'eau. Cet ion étant électro-inerte, il est fréquemment utilisé comme électrolyte.

Complément : intensité du courant limite de diffusion et loi de Fick

Considérons un réactif R en solution aqueuse. Étant consommé à la surface de l'électrode, sa concentration, que l'on peut supposer uniforme dans l'ensemble de la solution, diminue au voisinage de l'électrode.

On peut considérer que sa concentration diminue de façon affine dans une couche d'épaisseur δ à la surface de l'électrode².

Le courant particulaire de diffusion est donné par la loi de Fick :

$$\vec{j}_N = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = -D N_A \frac{[\text{R}]_{\text{sol}} - [\text{R}]_{\text{él}}}{\delta} \vec{e}_x.$$

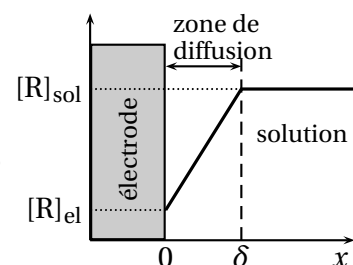
Si n électrons sont échangés lors de la réaction électrochimique, la densité volumique de courant s'écrit $\vec{j} = n(-e) \vec{j}_N$, d'où une intensité dans l'électrode (comme $F = N_A e$)

$$i = n D F S \frac{[\text{R}]_{\text{sol}} - [\text{R}]_{\text{él}}}{\delta}.$$

Le courant limite de diffusion (valeur maximale de $|i|$) est atteint quand $[\text{R}]_{\text{él}} = 0$, soit

$$i_{\text{lim}} = n D F S \frac{[\text{R}]_{\text{sol}}}{\delta}$$

2. On l'appelle couche de diffusion, ou couche de Nernst; son épaisseur est de l'ordre de quelques μm à quelques dizaines de μm .



Application : évolution spontanée d'un système à l'abandon

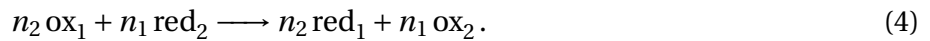
Considérons les deux couples rédox



et



susceptibles de réagir selon l'équation rédox



La réaction s'effectue au sein du système; aucun circuit électrique n'est traversé par un courant.

Aspect thermodynamique

L'enthalpie libre de la réaction (4) est donnée par³ $\Delta_r G = -n_1 n_2 F(E_1 - E_2)$, où E_1 et E_2 sont les potentiels des deux couples donnés par la formule de Nernst. La réaction (4) a lieu spontanément si $\Delta_r G < 0$.

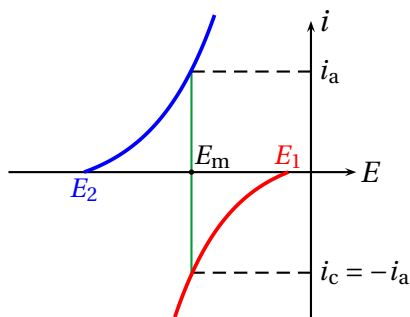
La réaction (4) se déroule spontanément du point de vue de la thermodynamique si $E_1 > E_2$.

- L'étude thermodynamique peut se mener avec les diagrammes potentiel-pH : la réaction est spontanée si les domaines des deux réactifs sont disjoints.

Aspect cinétique

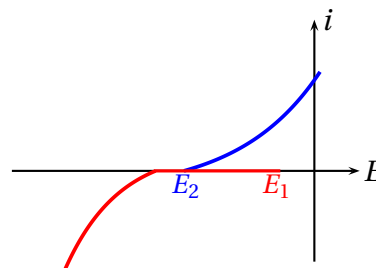
Dans le cas où la réaction est thermodynamiquement spontanée ($E_1 > E_2$), la cinétique de la réaction (4) est donnée par les courbes intensité-potentiel : l'intensité est proportionnelle à la vitesse de réaction.

1^{er} cas



On observe un potentiel mixte E_m pour une valeur notable de l'intensité : la réaction est rapide.

2^e cas



La présence d'une surtension cathodique ne permet pas d'avoir l'existence d'un potentiel mixte tel que $i \neq 0$: la réaction est **cinétiquement bloquée**.

La réaction est observée s'il existe un potentiel E_m , appelé **potentiel mixte**, tel que

$$i_a(E_m) = -i_c(E_m)$$

avec une valeur notable.

L'existence de surpotentiels à courant nuls dans le cas de systèmes lents peut décaler les courbes, de telle sorte qu'il n'y a plus de potentiel mixte possible : il y a alors **blocage cinétique** et on n'observe pas de réaction.

- La cinétique peut bloquer une réaction prévue par la thermodynamique, mais l'inverse n'est pas possible : une réaction thermodynamiquement impossible ne peut pas être rendue possible grâce à la cinétique.

3. On a $\Delta_r G = n_2 \Delta_r \tilde{G}_1 - n_1 \Delta_r \tilde{G}_2$ avec $\Delta_r \tilde{G}_1 = -n_1 F E_1$ et $\Delta_r \tilde{G}_2 = -n_2 F E_2$.