

LC 30 : Cinétique électrochimique

Niveau classe préparatoire

Pré-requis : Oxydoréduction / Électrolyse / Loi de Nernst / Cinétique de réaction / Diagramme potentiel-pH

Dans les précédentes leçons, les réactions d'oxydo-réduction sont étudiées principalement sous l'aspect thermodynamique (sens spontané de réaction et constante d'équilibre), à travers les notions de potentiels standard et de la loi de Nernst. Pour rendre compte complètement des réactions électrochimiques, une étude cinétique est nécessaire, et on se rend compte qu'en pratique la cinétique peut imposer les réactions préférentielles et l'évolution des variables thermodynamiques du système.

Introduction : Oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique à pH = 0 [1]

$$E^\circ(H^+/H_2)=0V \quad E^\circ(Pb^{2+}/Pb)=-0,13V$$

En milieu acide, la réaction spontanée se produisant est : $Pb_{(s)} + H_{(aq)}^+ = Pb_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$

Expérience :

On trempe une électrode de plomb préalablement décapée dans l'acide chlorhydrique à 1 mol/L. La réaction thermodynamiquement prévu laisse supposer un dégagement gazeux de dihydrogène ; en pratique on ne l'observe pas : la réaction prévue est lente sur électrode de plomb : on parle de blocage cinétique. Si l'on met une électrode de platine au contact du plomb, des bulles de dihydrogène se forment sur celles-ci : on peut donc catalyser cette réaction en l'effectuant sur platine.

I) Courbes intensité potentiel

1) Vitesse de réaction [2]

On considère une réaction d'oxydo-réduction de la forme :

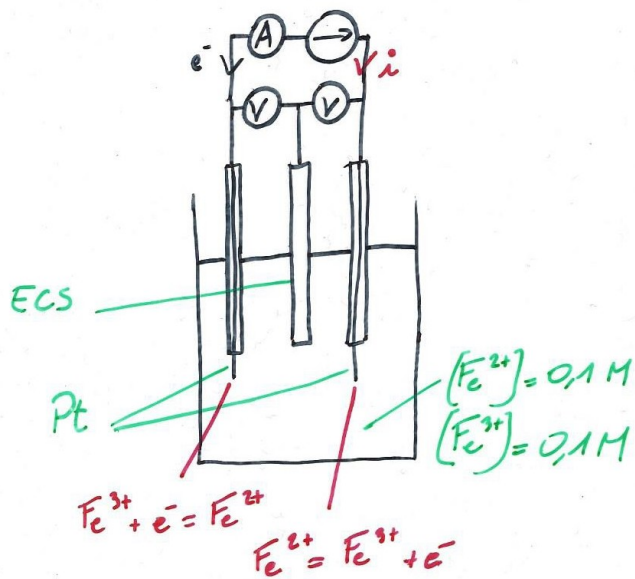


On peut relier la vitesse de réaction v à l'intensité i traversant les électrodes par : $i = nFv$, avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, et F la constante de Faraday. Cette relation est algébrique : par convention on compte le courant comme positif quand il part de l'électrode vers la solution (soit lors d'une oxydation).

Pour caractériser un système électrochimique, on peut donc tracer sa *courbe intensité-potentiel* : pour une tension d'électrode, on trace le courant traversant celle-ci. Ce courant est ainsi directement proportionnel à la vitesse de réaction.

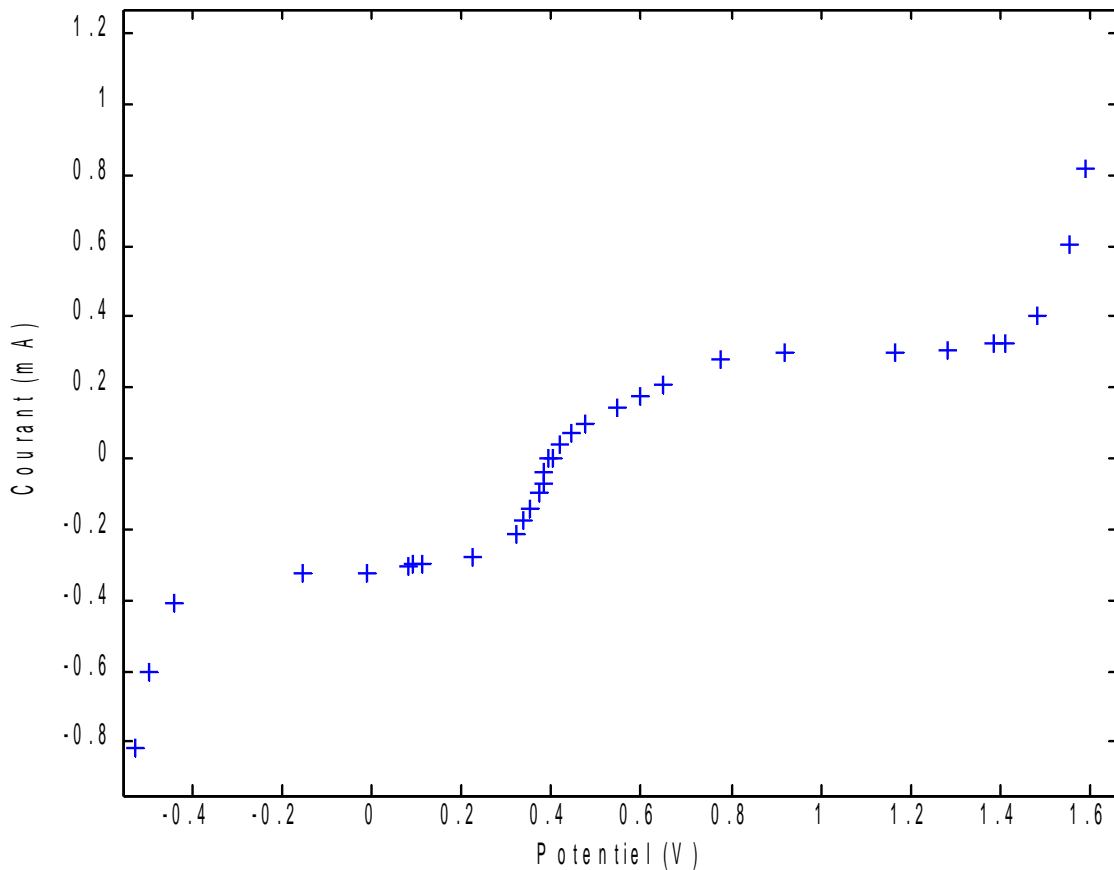
2) Exemple Fe^{2+}/Fe^{3+} : [3]

Expérience : On trace la courbe i - E du système $Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$ sur électrode de platine par un montage à trois électrodes. On utilise deux électrodes de platine comme électrodes de travail et une ECS pour mesurer le potentiel des électrodes de platine. L'ECS est nécessaire car l'électrode servant à la mesure de tension ne doit être traversée par aucun courant pour que son potentiel soit fixé. On impose la ddp à l'aide d'un générateur de tension.



IMPORTANT : Si l'on fait cette expérience avec des électrodes de platine, la surface des électrodes est faible, et le courant mesuré est faible (de l'ordre de 0,1 – 0,01 mA, avec notre setup). Avec la plupart des multimètres, la résistance d'entrée est trop élevée pour pouvoir mesurer des courants aussi faibles, nous avons fait la mesure avec un multimètre de la salle d'électronique (HP34401 A), qui permet de mesurer le courant de manière satisfaisante.

Courbe courant-potential du système Fe^{2+}/Fe^{3+}



On obtient la courbe jointe, le potentiel à $i = 0$ est le potentiel d'équilibre thermodynamique de notre système, on observe un palier de diffusion de l'ordre de 0,3 mA, et l'électrolyse de l'eau pour une surtension de l'ordre de 0,8V.

Cet exemple permet d'illustrer la notion de système rapide : si l'on impose une petite différence de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre, on mesure un courant non nul. A l'inverse, un système lent présente une surtension, c'est à dire une valeur minimale de différence de potentiel à appliquer avant d'avoir une intensité non nulle.

Pour une réaction se déroulant uniquement en solution, on observe un palier de diffusion, soit une saturation de l'intensité à partir d'une certaine valeur. On observe également le mur du solvant, c'est à dire la différence de potentiel à partir de laquelle on réalise l'électrolyse du solvant, et aucune autre réaction n'est alors possible.

3) Mécanismes cinétique : [2]

La notion de système lent/rapide, et l'existence de paliers de diffusion s'expliquent simplement en considérant un modèle simple d'interface métal-électrode. Les réactions électrochimiques se déroulent au voisinage immédiat de l'interface, et deux phénomènes sont cinétiquement déterminants : le transfert de charge (échange d'électrons entre solution et électrodes), et le transfert de masse.

Le transfert de charge est l'échange électronique, et les réactions chimiques associées se déroulent à la surface de l'électrode. Si le transfert de charge se fait efficacement, le système électrochimique est rapide, sinon il est lent. La rapidité de ce transfert dépend du couple électro-chimique et de l'état de surface de l'électrode.

Le transfert de matière correspond au transport des réactifs de la solution vers l'électrode. Lorsque la réaction red-ox se produit au niveau de l'électrode, les réactifs sont consommés, et la concentration en réactif chute localement au niveau de l'électrode. Il apparaît ainsi un gradient de concentration qui entraîne un transport diffusivo-convectif de la solution vers le voisinage de l'électrode. Lorsque la concentration en réactifs au voisinage de l'électrode tend vers 0, le flux diffusif de matière atteint une valeur maximale, et la vitesse de réaction atteint un palier : on parle alors de palier de diffusion, qu'on lit comme une valeur maximale sur la courbe intensité-potentiel.

I) Applications

1) Piles Daniell [2]

Si la thermodynamique a un rôle majeur dans la détermination des caractéristiques d'une pile électrochimique, le point de fonctionnement de cette pile est en fait partiellement dicté par la cinétique électrochimique.

On utilise l'exemple de la pile Daniell (cuivre/zinc) pour illustrer ce point. Les couples en présence dans cette pile sont Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu ($E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 V$ et $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 V$).

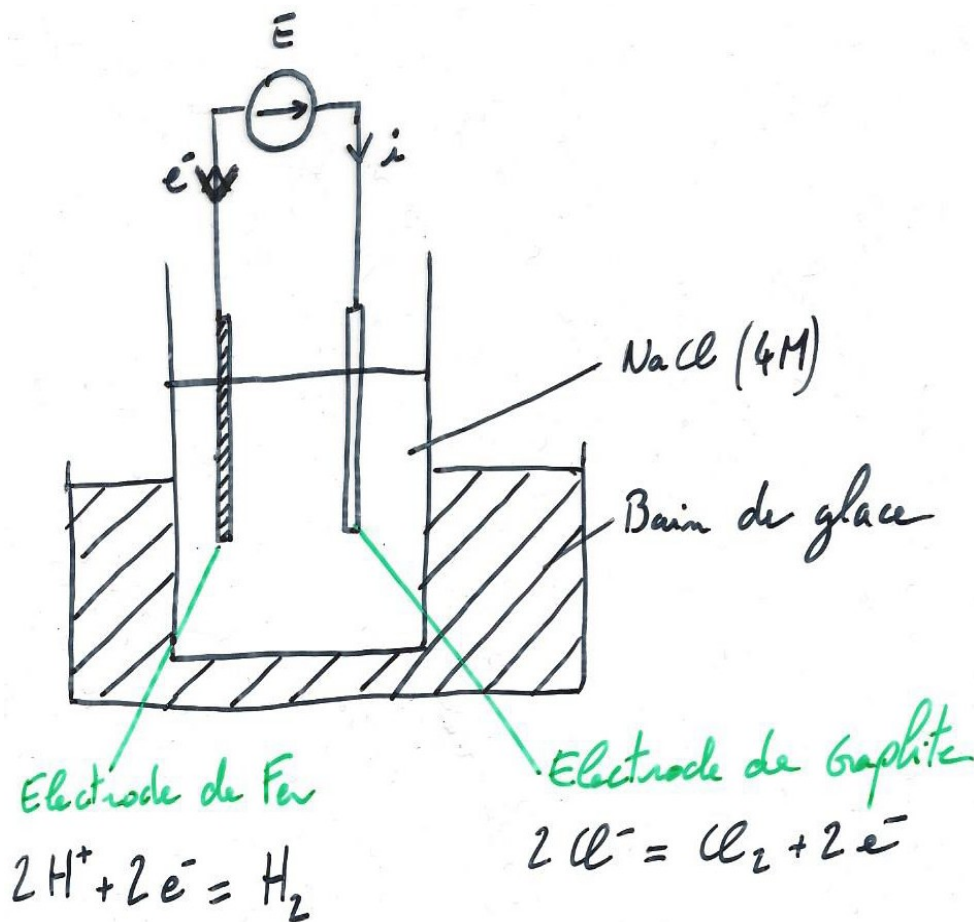
Pour modéliser simplement le point de fonctionnement de cette pile, on suppose que les couples en présence sont rapides, et que leur courbe i - E ne présente pas de palier de diffusion (ce qui est raisonnable si le courant débité est faible). On peut alors supposer que les courbes i - E sont des droites, dont la pente vaut l'inverse de la résistance interne de la pile (en pratique la résistance du pont salin dans la plupart de nos expériences).

On en déduit le point de fonctionnement de la pile : $E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} - \eta_c + \eta_a - RI$. On voit

ainsi apparaît l'influence de la thermodynamique, à travers la différence des potentiels des couples, de la cinétique, à travers les surtensions, et de la résistance interne. On a donc les trois critères pour avoir une "bonne" pile : des couples rapide à potentiels standard éloignés, et un système électrochimique présentant une faible résistance interne (en pratique, les deux demi-piles d'une pile commerciale sont imbriquées l'une dans l'autre et séparées par un gel, ce qui permet d'avoir un bon contact électrique sans permettre l'échange d'ions entre demi-piles).

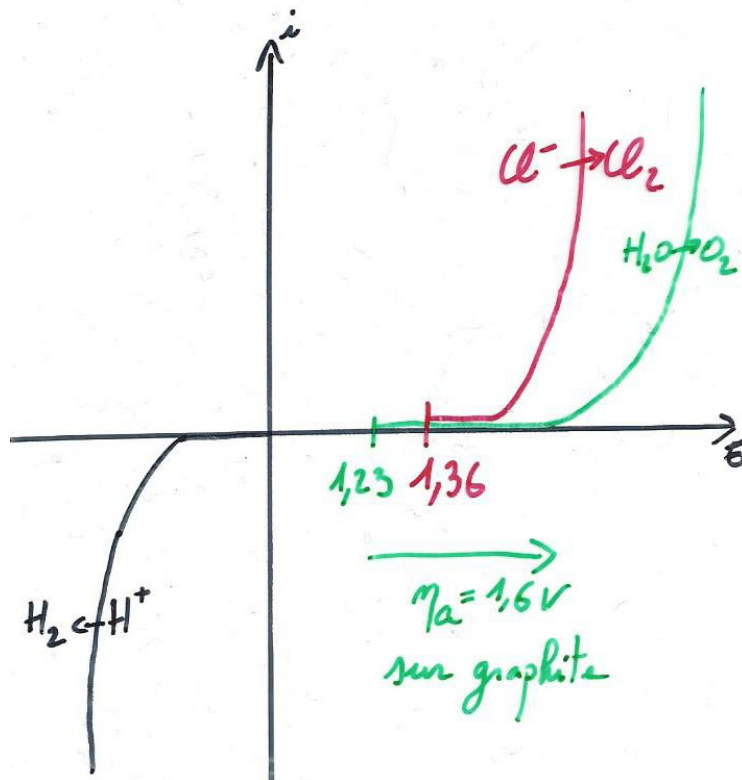
2) Réaction forcée : synthèse du dichlore (Cl_2) [3]

Le dichlore est un élément essentiel de la synthèse de l'eau de Javel qu'on peut obtenir par électrolyse de l'eau salée. On illustre ici la possibilité de choisir une réaction en forçant un blocage cinétique par le choix des électrodes.



On réalise l'électrolyse d'une solution de NaCl à 4M. La cathode est une électrode de fer à laquelle se déroule la réaction de réduction $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$. L'anode est une électrode de graphite à laquelle se déroule la réaction d'oxydation $2Cl_{(aq)}^- = Cl_2 + 2e^-$. On forme ainsi du dichlore en solution par cette électrolyse.

Les potentiels standards des couples en présence sont : $E^\circ(H^+/H_2) = 0V$
 $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36V$ $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,24V$. Dans le cas d'une réaction forcée, on s'attend donc à observer l'électrolyse de l'eau, car le potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- est plus élevé que celui de O_2/H_2O . Cependant, ce dernier couple est particulièrement lent sur certaines électrodes. Les courbes i-E des couples en présence sont :



Le couple O_2/H_2O est lent sur électrode de graphite, avec une surtension de 1,6 V. Ainsi, malgré que le potentiel standard de Cl_2/Cl^- soit plus élevé, la cinétique permet à cette réaction de se produire à un potentiel plus bas que celui de O_2/H_2O . On arrive donc à contourner le problème posé par la thermodynamique par un choix d'électrode judicieux.

Une fois l'électrolyse effectuée, on teste la présence de Cl_2 à l'aide d'une solution de KI, on observe la formation de diiode.

Remarque : Dans notre expérience, nous avons utilisé un bain de glace pour y faire l'électrolyse. Ce bain n'est au fait pas nécessaire si l'on s'arrête à la synthèse du dichlore sans former l'eau de Javel.

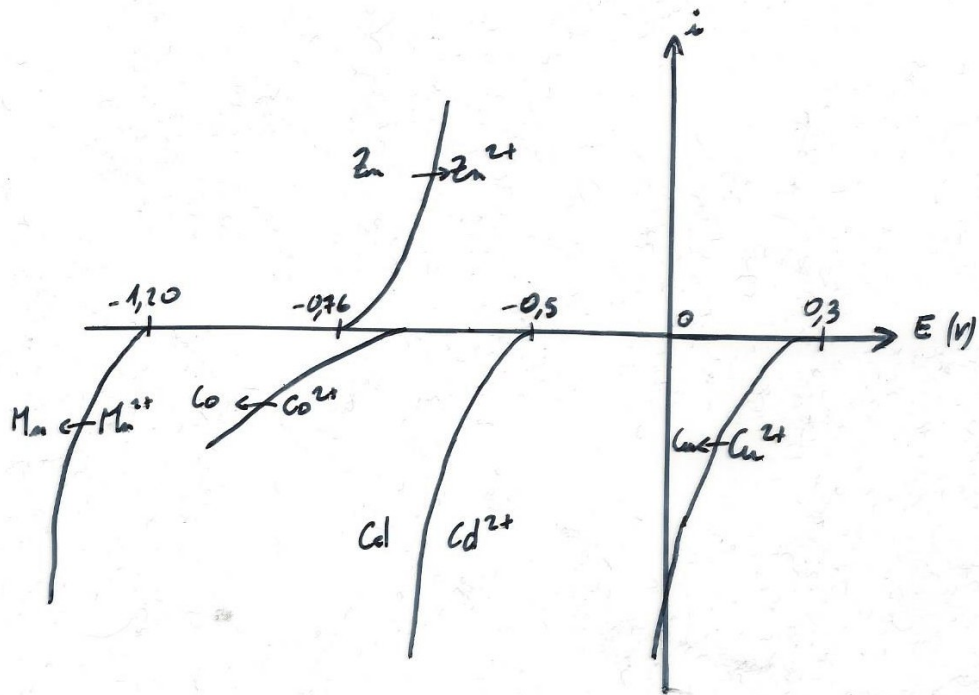
3) Hydrometallurgie du zinc : [1]

L'hydrometallurgie du zinc est un processus industriel permettant l'obtention de zinc solide d'une grande pureté. Ce processus illustre la nécessité d'étudier de pair l'aspect thermodynamique et l'aspect cinétique d'un système de réactions électrochimiques.

Le zinc est extrait majoritairement sous la forme de minerai ZnS, à laquelle viennent s'ajouter des impuretés métalliques. Plusieurs étape préliminaire permet d'obtenir une solution d'ions Zn^{2+} souillée par les impuretés originelles : $Cd^{2+}/Ca^{2+}/Mn^{2+}/Cu^{2+}$.

La première étape est appelée cémentation, et sert à éliminer les impuretés ioniques en solution. On introduit de la poudre de zinc solide en solution. Les courbes i-E des systèmes mis en jeu sont :

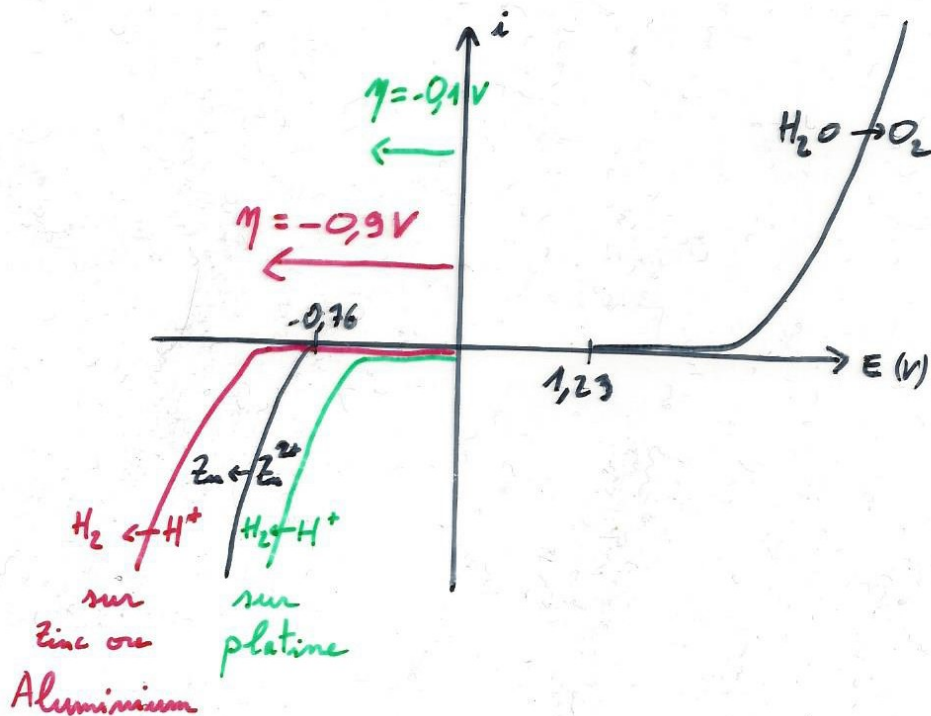
Cementation :



Les impuretés dont les potentiels standard sont situés à droite de celui du zinc sont donc réduites sous forme solide sur la poudre de zinc, on filtre ensuite cette poudre pour obtenir une solution de Zn^{2+} .

La deuxième étape est une électrolyse de la solution pour former du zinc solide.

Electrolyse:



On utilise une électrode de zinc ou d'aluminium pour rendre le couple H^+/H_2 plus lent que le couple Zn^{2+}/Zn , et choisir la réaction d'intérêt.

Conclusion : Par cette leçon, on complète l'étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction par une approche cinétique, on montre sur des exemples classiques de réactions l'importance de cet aspect : blocage cinétique de certaines réactions, possibilité de choisir des réactions par un choix d'électrodes.

Questions :

- Lorsqu'on caractérise le produit de l'électrolyse, quelle est la réaction se déroulant après introduction de KI ? Quelles sont ses caractéristiques ?

Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction formant du diiode : $Cl_2 + I^- \rightarrow 2Cl^- + I_2$.
Comme toute réaction d'un indicateur coloré, elle doit être rapide et totale.

- Comment, à partir de données tabulées, déterminer si cette réaction est totale ?

Les potentiels standard des couples en présence sont : $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 V$ et $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 V$. L'enthalpie standard de réaction vaut :

$$\Delta_r G^\circ = -2F(E^\circ(Cl_2/Cl^-) - E^\circ(I_2/I^-)) \text{ et la constante de réaction : } K^\circ = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

A 300K, on a : $K^\circ = 3 \times 10^{27}$, la réaction est donc totale.

- De quoi dépend l'intensité du palier de diffusion ?

Elle dépend de la surface des électrodes, de la concentration en réactifs de la solution, et de l'éventuelle agitation de la solution.

- Quelle est la différence entre couple d'oxydo-réduction et système électrochimique ?

Un couple d'oxydo-réduction est simplement deux espèces pouvant se transformer l'une en l'autre par transfert d'électrons. Un système électrochimique est l'ensemble des espèces oxydantes et réductrices, ainsi que des électrodes où se déroulent les réactions. Une courbe intensité-potential caractérise un système électrochimique et non un couple d'oxydoréduction.

- Comment caractériser le dihydrogène produit lors de l'expérience d'introduction ?

On isole le gaz dégagé, et on approche une flamme, on doit entendre un "whouff" caractéristique de la combustion du dihydrogène.

Commentaires :

- o Bonne leçon dans l'ensemble
- o Attention aux signes lors de la démonstration de la relation $i = nFv$, il faut bien expliquer la convention de signe sur i pour pouvoir l'introduire naturellement comme grandeur algébrique
- o Il faut bien insister sur les points clés de la leçon, et sur ce qu'apporte en plus l'étude cinétique en oxydo-réduction
- o Il faut bien insister sur la notion de palier de diffusion et de mur du solvant, et de manière plus générale sur les compétences exigibles dans le programme des classes préparatoires. La cinétique électrochimique y est abordé d'un point de vue relativement descriptif, et l'essentiel du chapitre porte sur la lecture et la compréhension des courbes i - E .

- L'électrolyse est ici considérée comme un pré-requis, il pourrait être judicieux d'introduire cette notion au cours de cette leçon, en expliquant de manière plus détaillée le principe de la réaction.
- Il est intéressant de faire l'étude thermodynamique de l'électrolyse, notamment pour montrer comment la cinétique intervient dans la tension minimale pour réaliser l'électrolyse.
- On peut rajouter une expérience sur la pile Daniell, qui porterait sur la mesure de la tension à vide, et éventuellement la mesure de la résistance interne.
- Dans cette leçon, et plus généralement toutes les leçons red-ox, toujours prendre le temps d'expliquer où (sur quelle électrode, dans quelle solution) se déroulent les réactions
- Et pour finir, depuis la réforme des programmes, ceux-ci parlent maintenant de courbes "courant-potentiel" au lieu de courbes "intensité-potentiel", à savoir donc. J'ai tout de même du mal à croire qu'on puisse nous reprocher de parler de courbes "intensité-potentiel" sachant que l'intégralité de la littérature chimique utilise ce terme.

Biblio :

[1] "Chimie générale", Tec & Doc, P. GRECIAS, R. DIDIER

Description de l'expérience du plomb dans l'acide (attention, pas de protocole, il faut juste se souvenir de bien décaper l'électrode, et d'utiliser de l'acide à 1M)

Chapitre sur l'hydrométallurgie du zinc

[2] "L'oxydoréduction : concepts et expériences", Ellipses, J. SARRAZIN, M, VERDAGUER

Le chapitre sur la cinétique électrochimique contient toute la théorie nécessaire pour traiter cette leçon (et bien plus encore...), le passage sur les mécanismes cinétiques en particulier est assez clair. Comme les chapitres cinétique électrochimique de la plupart des bouquins de prépa sont plus ou moins "inspirés" (pour ne pas dire pompés) sur le Sarrazin, vous pouvez le remplacer par votre bouquin de prépa préféré si ça vous chante.

[3] "Des expériences de la famille red-ox", De Boeck, D. CACHAU

Expérience du tracé des courbes i-E du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (attention : se souvenir que sur électrodes de platine, le courant est faible)

Expérience de l'électrolyse : formation de dichlore