

Cinétique des réactions électrochimiques

Les réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu :

- ▷ en solution aqueuse : les électrons n'existent pas en solution, donc l'échange se fait localement, à la rencontre entre un oxydant et un réducteur
- ▷ via des électrodes (cf piles) : les réactifs ne se rencontrent jamais et échangent leurs électrons via un parcours de ces derniers dans un conducteur. On modélise alors la réaction par l'ensemble de deux **réactions électrochimiques**. Ce sera l'objet des 3 chapitres de ce thème.

En PTSI est étudié le contrôle thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction, via les diagrammes potentiel-pH. Nous allons, dans ce chapitre, nous intéresser aux aspects cinétiques de ces réactions : ils sont importants car ils peuvent totalement renverser la prépondérance des réactions possibles.

I - Réaction électrochimique

I.A - Rappels

Définition (Oxydant/réducteur et oxydation/réduction)

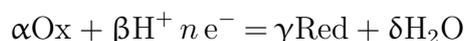
Définition (Cathode et anode)

Remarque

La cathode n'est pas nécessairement le pôle +!

Définition (Equation de demi-réaction)

On modélise l'échange d'électron pour un couple Ox/Red par la demi équation :



Remarque 

Attention, l'équation de demi-réaction n'est PAS une équation de réaction, car une demi-réaction n'est pas une réaction et ne peut se produire seule.

Par abus de langage, on pourra cependant parler d'équation de réaction électrochimique.

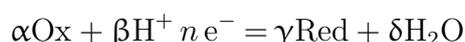
**Application**

Dans les 3 exemples suivant, préciser l'équation de réaction électrochimique, la nature de la réaction (réduction ou oxydation) et la nature de l'électrode (cathode ou anode).

1. Solution contenant Fe^{2+} , une lame de fer solide et un dispositif extérieur qui apporte des électrons.
2. Solution contenant Fe^{2+} , une lame de fer solide et un dispositif extérieur qui capte des électrons.
3. Solution contenant H^+ , une lame de platine solide et un dispositif extérieur qui apporte des électrons.

Formule de Nernst

Considérons un couple Ox/Red



$$E = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a^\alpha(\text{Ox}) \cdot a^\beta(\text{H}^+)}{a^\gamma(\text{Red}) \cdot a^\delta(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

avec $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$, T la température, n le nombre d'électrons échangés et $\mathcal{F} = 96500 \text{ C/mol}$ la constante de Faraday.

Généralement, on se place à $T = 20^\circ\text{C}$, et on peut donc transformer la formule :

$$E = E^0(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a^\alpha(\text{Ox}) \cdot a^\beta(\text{H}^+)}{a^\gamma(\text{Red})} \right)$$

Remarque 

Erreurs à ne pas commettre :

- Dans la formule avec le $0,06/n$, il faut bien mettre \log et pas \ln
- Ne pas oublier le $/n$
- Les activités côté oxydant au numérateur, côté réducteur au dénominateur !
- Attention à l'état physique des constituants
- Le potentiel standard E° est tabulé dans les conditions standards, donc à pH nul. Il faudra donc veiller à utiliser la demi-équation en milieu acide (et pas en milieu basique) pour appliquer la formule de Nernst.

I.B - Vitesse d'une réaction électrochimique

Vitesse de réaction - rappel :

Définition (Vitesses surfacique ou spécifique)

Lien entre la vitesse surfacique d'une réaction électrochimique et l'intensité

Démonstration

Convention d'orientation pour l'intensité

Remarque

En plus des facteurs cinétiques usuels en réaction homogène (température, concentrations des réactifs, solvant,...) l'état de surface des électrodes est un grand facteur cinétique pour les réactions électrochimiques, ainsi que le potentiel auquel est l'électrode.

II - Courbe intensité potentiel

Définition (Courbe intensité potentiel)

Une courbe intensité potentiel (ou courbe i - E) est une courbe expérimentale représentant l'évolution de i (ou j) pour un couple rédox associé à une électrode en fonction du potentiel sur l'électrode.

II.A - Tracer une courbe i - E : montage à 3 électrodes

Montage à 3 électrodes

Objectif : mesurer i pour différents E pour un couple redox + une électrode

II.B - Allure d'une courbe i - E

Définition (Surpotentiel)

La différence entre le potentiel à imposer pour avoir un courant i et le potentiel de Nernst est appelée surpotentiel (ou parfois surtension, mais à éviter) :

$$\eta(i) = |E(i) - E_N|$$

Les courbes d'oxydation et de réduction ne sont pas nécessairement symétriques (elles le sont même rarement) : on pourra donc parler de surpotentiel cathodique (sur la courbe de réduction) ou anodique (sur la courbe d'oxydation)

2 facteurs d'impact sur l'allure des courbes i-E

II.C - A faible courant : impact du transfert de charge

Définition (Systèmes lent et rapide)

Définition (Surpotentiel à vide pour un couple lent)

Pour un système lent, on définit le surpotentiel anodique (ou cathodique) à vide comme le potentiel minimum à appliquer à partir du potentiel de Nernst pour que l'intensité devienne non négligeable sur la courbe d'oxydation (ou de réduction).

Remarques

II.D - A courant élevé : impact du transfert de matière

Définition (Palier de diffusion)

Remarque

Si la solution est agitée, on augmente la convection et le palier monte.



Application

On considère le couple Cu^{2+}/Cu . Il s'agit d'un couple rapide.

Représenter l'allure de sa courbe i - E pour $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ et pour $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

II.E - Cas de plusieurs couples présents : vagues successives

Vagues successives

Lorsque plusieurs couples peuvent réagir sur une même électrode et que ces espèces sont dans des quantités comparables, les intensités de chaque réaction électrochimique s'ajoutent.

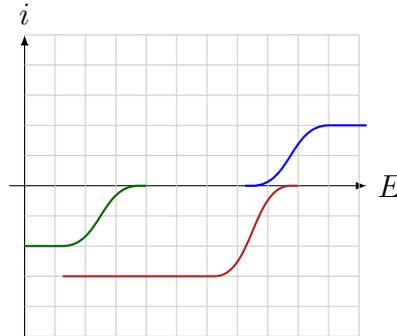


Application

À l'aide d'un montage à trois électrodes dont l'électrode de travail est en platine, on trace successivement les trois courbes intensité-potentiel correspondant à trois solutions contenant un même anion inerte et respectivement uniquement des ions Fe^{2+} , uniquement des ions Fe^{3+} et uniquement des ions Cu^{2+} .

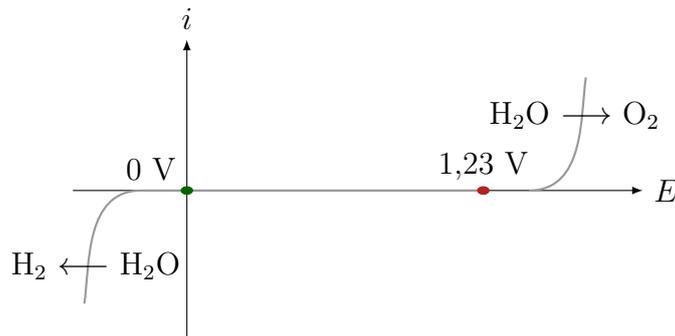
Données : $E_{Cu/Cu^{2+}}^{\circ} = 0,34V$ et $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77V$.

1. Affecter chaque courbe au processus électrochimique correspondant.
2. Pourquoi les deux courbes correspondant aux ions du fer ne coupent-elles pas l'axe des abscisses au même potentiel ?
3. On réalise dans un second temps le tracé pour une solution contenant un mélange des trois cations aux mêmes concentrations que précédemment. Tracer la courbe i - E obtenue.



Mur de l'eau - domaine électrochimique de l'eau

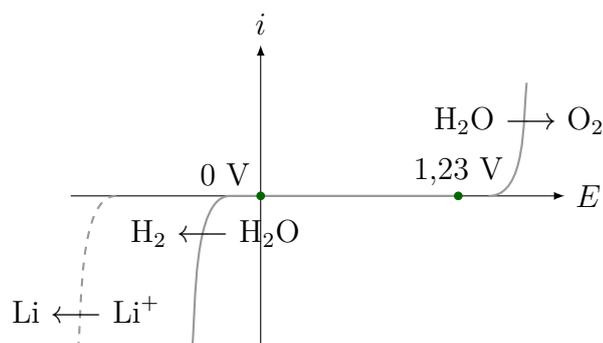
L'eau est toujours présente en solution et sa courbe i - E est donnée ici à pH nul :



Le domaine de potentiel compris entre les deux vagues en réduction et en oxydation de l'eau est appelé domaine d'inertie électrochimique de l'eau : l'eau n'est pas active sur le plan électrochimique dans cette gamme de potentiel, c'est-à-dire qu'elle ne réagit pas. Les deux vagues forment les murs du solvant, dont la position exacte dépend du pH et de la nature des électrodes, via les surpotentiels à vide.

Remarques

- ▷ Les couples de l'eau sont généralement lents sur la plupart des électrodes.
- ▷ Il n'y a pas de palier de diffusion car l'eau est très majoritaire.
- ▷ Comme vu en thermodynamique, les couples de l'eau imposent les potentiels accessibles à la solution. Dans l'exemple ci-dessous, les ions Li^+ ne peuvent être réduits en Li car la solution ne peut atteindre le potentiel nécessaire pour que la réaction s'opère.



On en déduit donc que tous les paliers de diffusion se terminent sur le mur du solvant.

III - Aspects cinétiques d'une transformation chimique spontanée

III.A - Potentiel mixte

On cherche ici à utiliser les résultats précédents pour étudier non plus uniquement ce qu'il se passe à UNE électrode, mais des transformations d'oxydo-réduction. En particulier, on va comprendre où et à quel potentiel ont lieu les transformations d'oxydoréduction.

Définition (Potentiel mixte)

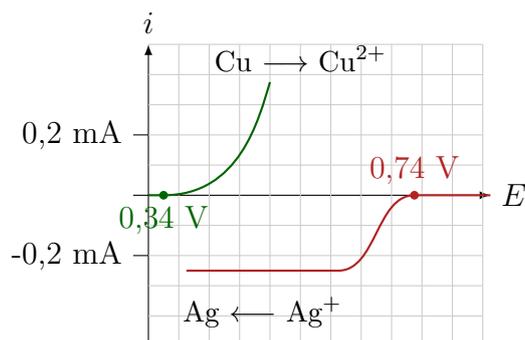
On appelle potentiel mixte le potentiel rédox du système pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux.



Application

On place du cuivre solide $\text{Cu}(s)$ dans une solution de nitrate d'argent à $1,0 \text{ mol/L}$.

1. Donner l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre de la réaction.
2. On donne ci-après les branches associées à la réduction de Ag^+ et à l'oxydation de Cu. Déterminer le potentiel mixte de la solution.
3. Déterminer le courant circulant dans le système sans circuit extérieur.



III.B - Blocage cinétique



Application

On étudie la stabilité du plomb solide (couple Pb^{2+}/Pb , $E_1^\circ = -0,13 \text{ V}$) en milieu acide (couple H^+/H_2 , $E_2^\circ = 0 \text{ V}$).

1. Donner l'équation-bilan de la réaction prépondérante.
2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Que peut-on dire sur la réaction ?
3. La réaction peut-elle se produire ? Justifier.

On place maintenant une électrode en platine sur l'échantillon de plomb.

4. Que peut-on dire maintenant de la faisabilité de la réaction ?

