

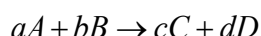
Cinétique des réactions électrochimiques

Dans le cas d'une réaction électrochimique qui a lieu par l'intermédiaire d'une électrode (interface métal/solution), nous verrons qu'il est possible d'étudier une unique réaction redox (ne faisant donc intervenir qu'un seul couple redox) dont nous pourrions contrôler le déroulement (sens d'évolution, quantité d'espèces qui va réagir,...).

L'enjeu de cette partie est d'apprendre à décrire les systèmes électrochimiques en termes de cinétique, c'est-à-dire du point de vue de la vitesse de l'échange d'électrons à la surface d'une électrode métallique.

Notions générales de cinétique chimique

Comment peut-on définir la vitesse de cette réaction permettant de transformer les réactifs A et B en produits C et D ?



L'expression de la vitesse d'une réaction chimique prend alors la forme suivante :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

où ξ désigne l'avancement de la réaction : grandeur positive définie pour chaque espèce « i » intervenant dans une réaction chimique :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

$n_i(t)$ est la quantité de matière de l'espèce « i » au temps t quelconque.

$n_i(t=0)$ est la quantité de matière de l'espèce « i » au temps $t=0$, c'est-à-dire initialement.

ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique associé à l'espèce « i » dans la réaction (nous aurons donc $\nu_i > 0$ si « i » est un produit et $\nu_i < 0$ si « i » est un réactif).

Si nous remplaçons l'avancement ξ par son expression, nous allons pouvoir définir la vitesse d'une réaction chimique en tenant compte du coefficient stœchiométrique de chaque espèce considérée.

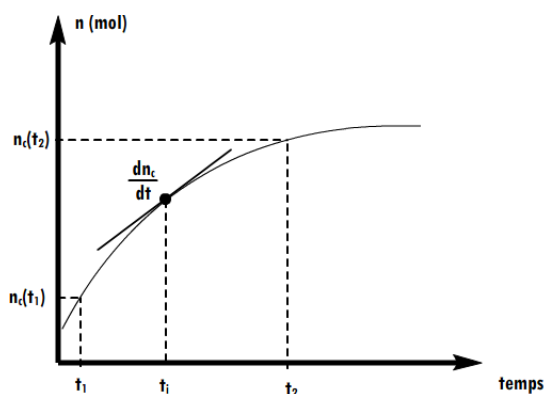
$$v = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t)}{\nu_i} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t=0)}{\nu_i} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t)}{\nu_i} \right)$$

Nous pouvons alors définir la vitesse spécifique associée à l'expression générale d'une réaction chimique :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \times \left(\frac{dn_i(t)}{dt} \right)$$

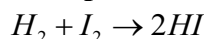
Appliquée à notre réaction, la vitesse peut se définir à partir de chaque constituant :

$$v = -\frac{1}{a} \times \left(\frac{dn_A(t)}{dt} \right) = -\frac{1}{b} \times \left(\frac{dn_B(t)}{dt} \right) = \frac{1}{c} \times \left(\frac{dn_C(t)}{dt} \right) = \frac{1}{d} \times \left(\frac{dn_D(t)}{dt} \right)$$



Telle que nous l'avons définie, la vitesse de la réaction chimique s'exprime en mol.s^{-1} ou en mol.mn^{-1} , la vitesse étant liée à l'apparition (ou à la disparition) de matière au cours du temps.

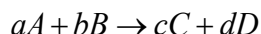
Exemple : La vitesse spécifique de la réaction



$$v = -\left(\frac{dn_{H_2}}{dt} \right) = -\left(\frac{dn_{I_2}}{dt} \right) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{dn_{HI}}{dt} \right)$$

Remarque : vitesse volumique

Pour un système homogène à **volume constant** de la réaction :



L'expression de la **vitesse volumique** d'une réaction chimique s'écrit sous la forme :

$$\mathfrak{V} = \frac{1}{V} \times \left(\frac{d\xi}{dt} \right)$$
$$\mathfrak{V} = -\frac{1}{a} \times \left(\frac{d\left(\frac{n_A(t)}{V}\right)}{dt} \right) = -\frac{1}{b} \times \left(\frac{d\left(\frac{n_B(t)}{V}\right)}{dt} \right) = \frac{1}{c} \times \left(\frac{d\left(\frac{n_C(t)}{V}\right)}{dt} \right) = \frac{1}{d} \times \left(\frac{d\left(\frac{n_D(t)}{V}\right)}{dt} \right)$$

Ceci donne, dans notre cas :

$$\mathfrak{V} = -\frac{1}{a} \times \left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -\frac{1}{b} \times \left(\frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{c} \times \left(\frac{d[C]}{dt} \right) = \frac{1}{d} \times \left(\frac{d[D]}{dt} \right)$$

L'unité de la vitesse sera alors $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

Notions générales d'électricité : Charge électrique-courant

La charge électrique échangée : $q = F \times n_e$

n_e : la quantité d'électrons (en mol), échangée au niveau du conducteur métallique

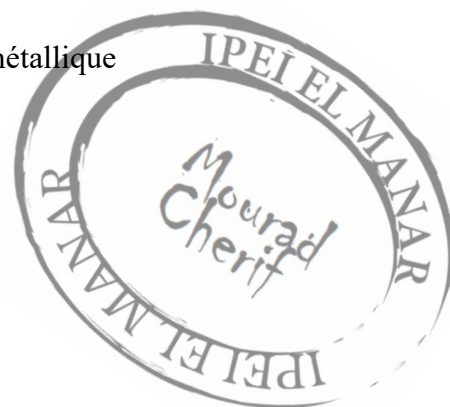
F : la constante de Faraday.

$$F = e^- \times N_A \quad [\text{C.mol}^{-1}]$$

$$F = 1,602176 \times 10^{-19} \times 6,02 \times 10^{23} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

La charge électrique échangée pendant dt vaut donc : $dq = F \times dn_e$

Le courant : $i = \frac{dq}{dt}$ unités : $[\text{C.s}^{-1}] = [\text{A}]$



Relation courant « i » vitesse d'une réaction électrochimique

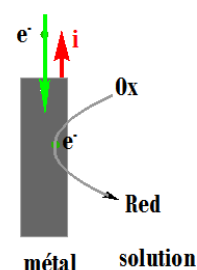
Réduction

Dans le cas d'une demi-réaction de réduction : $\alpha \text{Ox} + ne^- = \beta \text{Red}$

La vitesse peut être exprimée :

$$v_{\text{red}} = \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{1}{\beta} \times \left(\frac{dn_{\text{red}}}{dt} \right) = -\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} \right) = -\frac{1}{n} \times \left(\frac{dn_e}{dt} \right)$$

Rappelons que les électrons sont « libres » et nombreux dans un métal alors qu'ils sont inexistantes en solution.



L'électrode va donc servir de réservoir d'électrons pour une réaction électrochimique. Ainsi, l'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/solution (et qui mène soit à l'oxydation, soit à la réduction d'une espèce) sera fortement dépendant de la surface métallique permettant cet échange.

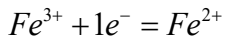
Il est donc essentiel de prendre en compte la surface S de l'électrode métallique dans l'expression de la vitesse d'une réaction électrochimique.

Pour ce faire, nous allons introduire la notion de vitesse surfacique, c'est-à-dire une vitesse ramenée à la surface S de l'électrode, soit :

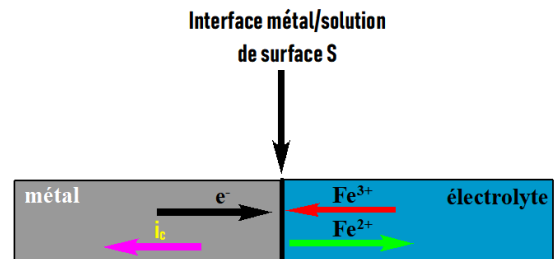
$$v_{red} = \frac{1}{S} \times \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{1}{\beta} \times \left(\frac{dn_{red}}{S \times dt} \right) = -\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{dn_{ox}}{S \times dt} \right) = -\frac{1}{n} \times \left(\frac{dn_e}{S \times dt} \right)$$

Il faut noter que la **vitesse surfacique** de la réaction électrochimique est exprimée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ou $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Exemple :



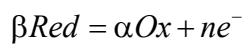
$$v_{red} = \left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{S \times dt} \right) = - \left(\frac{dn_{Fe^{3+}}}{S \times dt} \right) = - \left(\frac{dn_e}{S \times dt} \right)$$



Réduction de Fe^{3+} à l'interface avec un électrode en platine

Oxydation

Soit, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red en l'absence de Ox. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une oxydation :



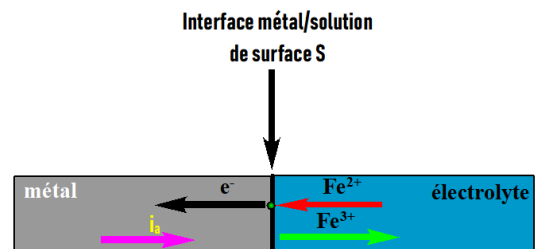
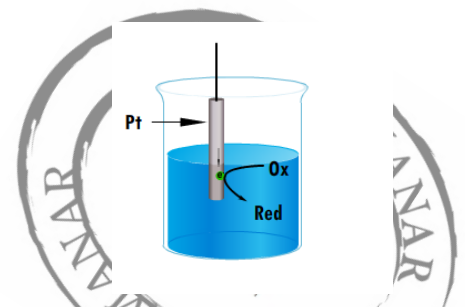
La **vitesse surfacique** s'exprime comme suite :

$$v_{ox} = \frac{1}{S} \times \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = +\frac{1}{\alpha} \times \left(\frac{dn_{ox}}{S \times dt} \right) = -\frac{1}{\beta} \times \left(\frac{dn_{red}}{S \times dt} \right) = +\frac{1}{n} \times \left(\frac{dn_e}{S \times dt} \right)$$

Exemple :

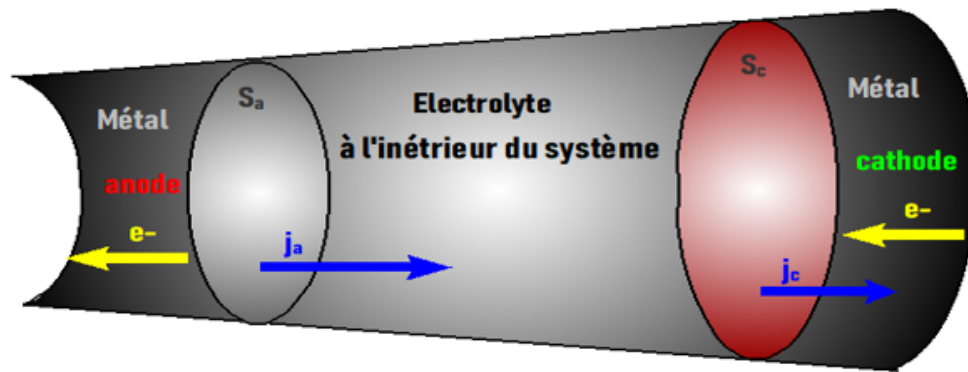


$$v_{ox} = \left(\frac{dn_{Fe^{3+}}}{S \times dt} \right) = - \left(\frac{dn_{Fe^{2+}}}{S \times dt} \right) = + \left(\frac{dn_e}{S \times dt} \right)$$



oxydation de Fe^{2+} à l'interface avec un électrode en platine

Résumé



$$\beta_{\text{Red}} = \alpha_{\text{Ox}} + ne^-$$

$$\alpha_{\text{Ox}} + ne^- = \beta_{\text{Red}}$$

$$v_{\text{ox}} = + \frac{1}{n \times S_a} \times \left(\frac{dn_e}{dt} \right)$$

$$v_{\text{red}} = - \frac{1}{n \times S_c} \times \left(\frac{dn_e}{dt} \right)$$

$$v_{\text{ox}} = + \frac{1}{n \times F \times S_a} \times \left(\frac{dq}{dt} \right)$$

$$v_{\text{red}} = - \frac{1}{n \times F \times S_c} \times \left(\frac{dq}{dt} \right)$$

$$= + \frac{1}{n \times F} \times \frac{i_a}{S_a}$$

$$= - \frac{1}{n \times F} \times \frac{i_c}{S_c}$$

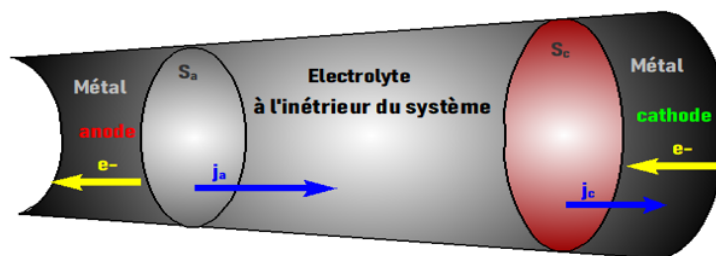
$$= + \frac{j_a}{n \times F}$$

$$= - \frac{j_c}{n \times F}$$

i : l'intensité du courant
traversant le conducteur
métallique

j : la densité de courant

La convention de signe du courant correspond à une autre convention communément trouvée en thermodynamique : ce qui sort du système est compté négativement ; ce qui entre dans le système est compté positivement.



i_a et j_a sont des **grandeurs positives**.

$$i_a = n \times F \times S_a \times v_{\text{ox}} > 0$$

$$j_a = n \times F \times v_{\text{ox}} > 0$$

i_c et j_c sont des **grandeurs négatives**.

$$i_c = -n \times F \times S_c \times v_{\text{red}} < 0$$

$$j_c = -n \times F \times v_{\text{red}} < 0$$

Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique : courbe $i = f(E)$

Nous allons maintenant voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.

Pour cela, considérons une électrode constituée par un métal inerte plongeant dans une solution contenant un mélange de deux espèces appartenant à un couple redox (Ox/red).

Le potentiel d'équilibre (appelé aussi potentiel thermodynamique) pris par l'électrode au repos (courant nul) (système métal + solution) est donné par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations) :

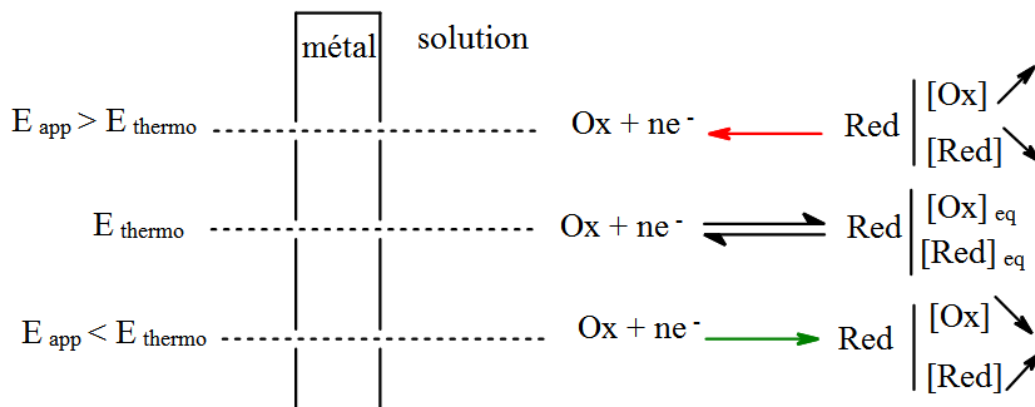
$$E_{(i=0)} = E_{thermo} (Ox / Red) = E^{\ominus} (Ox / Red) + \frac{0,06}{n} \times \log_{10} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right)$$

Si l'on impose à ce système un potentiel E_{app} différent de son potentiel d'équilibre $E_{(i=0)}$, On dit que l'électrode **se polarise**. Les concentrations en oxydant et en réducteur vont devoir évoluer en conséquence. Concrètement, le système va subir une oxydation ou une réduction afin de s'adapter aux nouvelles conditions qui lui sont imposées.

On définit la **surtension** η par : $\eta = E_{app} - E_{thermo}$

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.

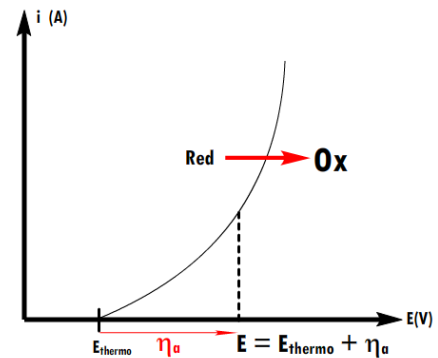
- Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une **oxydation**, l'électrode est une **anode** et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est **comptée positivement**.
- Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une **réduction**, l'électrode est une **cathode** et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est **comptée négativement**.



Conclusion :

* Pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

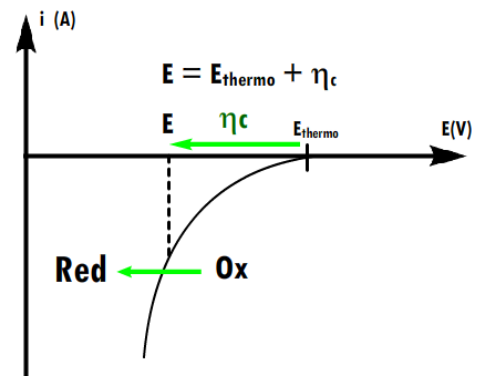
La surtension de l'**anode** est appelée **surtension anodique**, elle est notée $\eta_a > 0$.



* Pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative

($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

La surtension de la **cathode** est appelée **surtension cathodique**, elle est notée $\eta_c < 0$.



Le tracé des courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$) ou densité de courant-potentiel ($j = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des courbes de polarisation $E = f(i)$ ou $E = f(j)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

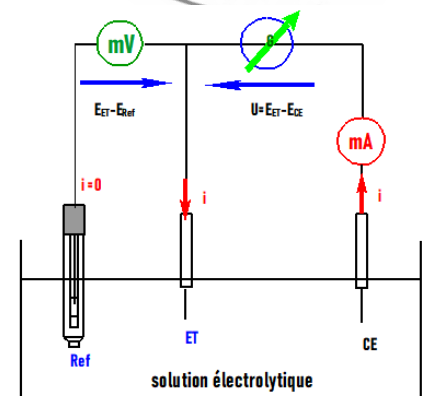
Tracé expérimental des courbes $i=f(E)$

Le montage classique destiné à effectuer la mesure des courbes intensité-potentiel est un montage dit « à trois électrodes ».

Le montage utilisé pour relever les courbes intensité-potentiel tient compte de ces deux contraintes : c'est un montage à **trois électrodes**.

- L'électrode étudiée est appelée **électrode de travail** (E.T.);
- Une électrode en métal inerte permet la circulation du courant. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent. On l'appelle **contre-électrode** (C.E.);
- Une **électrode de référence** ($E_{\text{Réf}}$) permet de déterminer une d.d.p. Elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable.

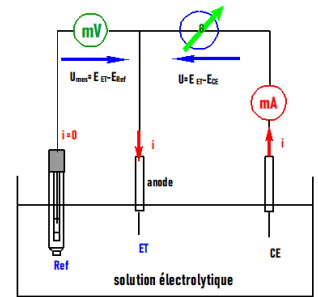
Il est important de préciser que si l'on effectue une réduction à



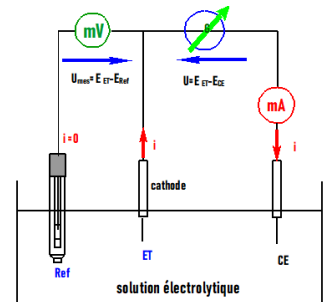
l'électrode de travail, une réaction d'oxydation se déroulera à la contre électrode (et inversement).

La source de tension G est continue et le montage potentiométrique permet d'imposer une d.d.p. ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) de valeur et de signe variable entre les électrodes C.E. et E.T.

- Si ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) > 0, le courant entre dans la solution par E.T. et en sort par C.E. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc positif et E.T. joue le rôle **d'anode**.



- Si ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) < 0, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc négatif : E.T. joue le rôle de **cathode**



On mesure l'intensité parcourant l'électrode de travail à l'aide du milliampèremètre.

La tension mesurée n'est pas ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) mais $U_{MES} = (E_{E.T.} - E_{REF})$.

Dans la suite, on choisit comme origine des potentiels électriques, le potentiel de l'électrode standard à hydrogène. On notera donc : $E_{E.T.} = U_{MES} + E_{REF}$.

avec $E_{Ref} = E_{ESH} = 0 \text{ V/ESH}$ ou $E_{Ref} = E_{ESC} = 0,24 \text{ V/ESH}$.

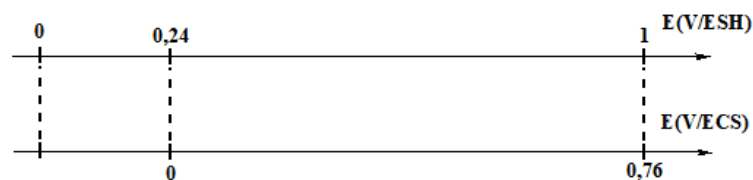


Illustration de changement de référence à l'échelle de potentiel

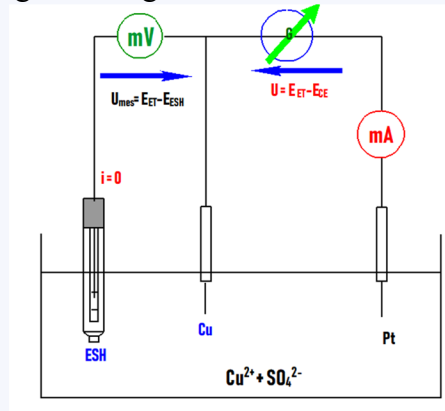
- Si l'électrode de référence est ESH : $E_{ET} = U_{mes}$
- Si l'électrode de référence est ECS : $E_{ET} = U_{mes} + 0,24$
- Si la tension imposée ($E_{E.T.} - E_{C.E.}$) est nulle, l'intensité du courant qui traverse l'électrode de travail est nulle. Le potentiel qu'elle prend est alors caractéristique de son état d'équilibre et l'on peut dire qu'il est égal au potentiel redox du couple mis en jeu dans l'électrode, soit $E(Ox/Red)$.
Il est calculable à partir de la formule de Nernst, connaissant les concentrations des espèces.

$$E(Ox/Red) = (U_{MES})_{I=0} + E_{REF}$$

Exemple : Etude du couple redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{sd})$

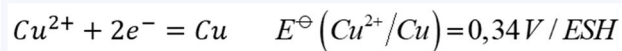
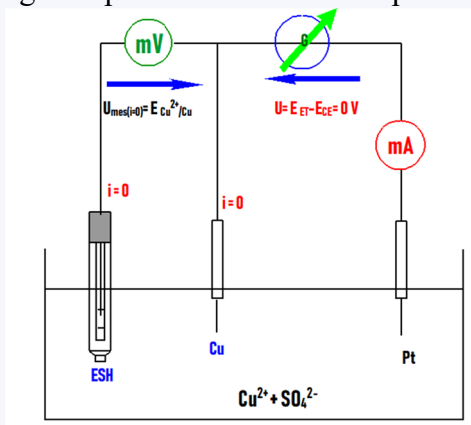
On souhaite tracer les courbes i - E pour une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Considérons le couple formé par les ions cuivre +II et le cuivre Cu^{2+}/Cu . Afin d'obtenir la courbe intensité-potential $i = f(E)$, on utilise le montage de la figure ci-dessous



Tension au repos :

- Si la tension imposée U est **nulle**, l'**intensité du courant** qui traverse l'électrode de travail est **nulle**. Le potentiel qu'elle prend est alors caractéristique de son état d'équilibre et l'on peut dire qu'il est égal au potentiel redox du couple mis en jeu dans l'électrode, soit $E(\text{Ox/Red})$.

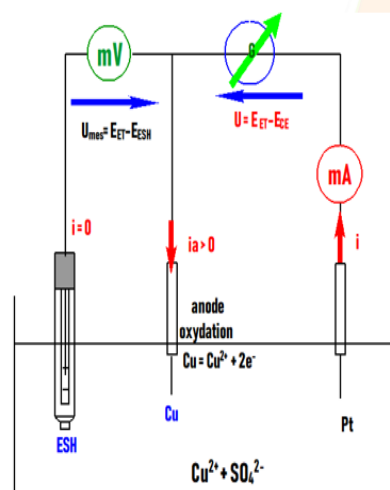
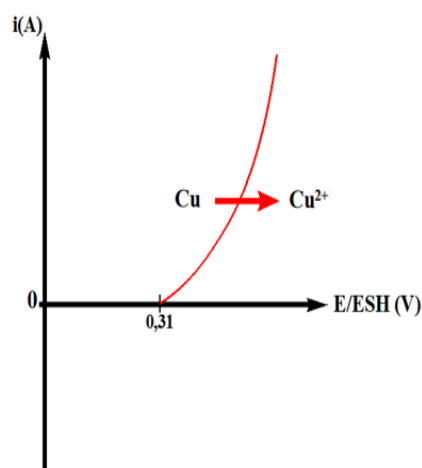


$$U_{\text{mes}(i=0)} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$U_{\text{mes}(i=0)} = 0,34 + 0,03 \times \log_{10}(0,01) = 0,31 \text{ V}$$

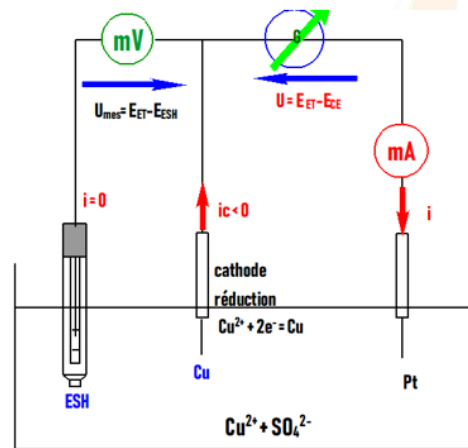
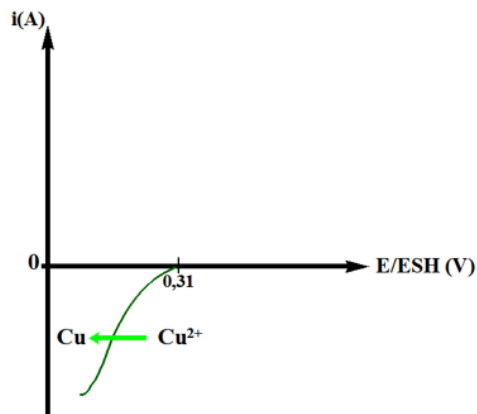
Oxydation

- Si $U > 0$, le **courant** entre dans la solution par E.T. et en sort par C.E. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc **positif** et E.T. joue le rôle d'**anode**.

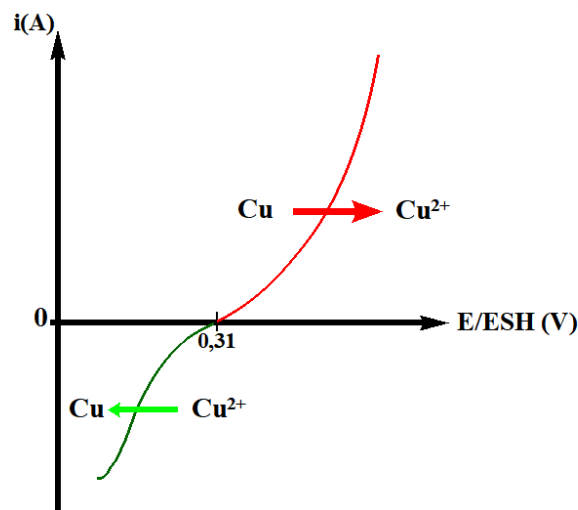


Réduction

- Si $U < 0$, le **courant** entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. Avec l'orientation conventionnelle indiquée, il est donc **négatif** : E.T. joue le rôle de **cathode**.



Courbe i-E expérimentale :



Systèmes rapides –système lents

On distingue les systèmes électrochimiques rapides et lents :

Système rapide

Le système est dit rapide lorsque l'intensité prend des valeurs significatives dès que le potentiel s'écarte du potentiel thermodynamique. Le potentiel pris par le conducteur électronique à **courant nul** est parfaitement défini et est égal au **potentiel thermodynamique** calculé avec la loi de Nernst.

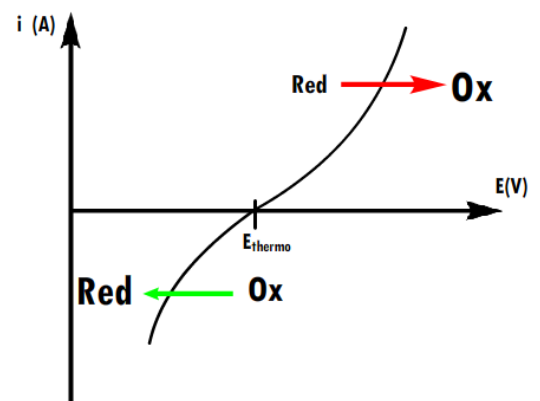
Exemples :

Fe^{3+} / Fe^{2+} sur Pt.

$H^+ / H_{2(g)}$ sur Pt.

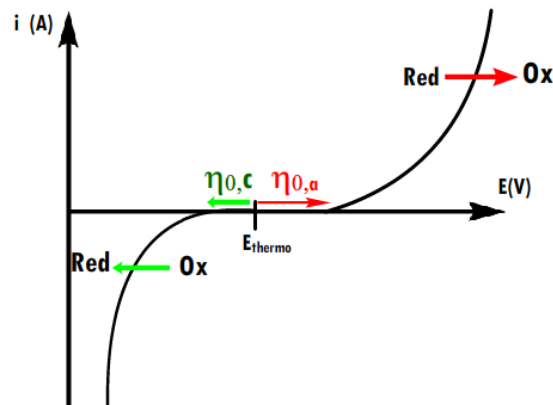
Zn^{2+} / Zn sur Zn.

Ag^+ / Ag sur Ag.



Système lent

Si le système est lent, le système ne réagit pas immédiatement et il est nécessaire d'appliquer une surtension η ($\eta_a > 0$ (dans le sens de l'oxydation) et une surtension $\eta_c < 0$ (dans le sens de la réduction)) afin de voir la réaction démarrer. Cette surtension reflète la différence entre les prévisions thermodynamiques (la relation de Nernst nous dit qu'appliquer un potentiel différent du potentiel d'équilibre engendre une oxydation ou une réduction) et la réalisation réelle de la transformation.



Il résulte de l'allure de la courbe qu'il est impossible de déduire graphiquement le potentiel d'équilibre d'un mélange Ox/Red. À cause des phénomènes de surtension, toute une portion de la courbe correspond à **un courant nul**.

Remarque : Ici, les surtensions correspondent aux valeurs à rajouter au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst pour observer $i \neq 0$. Ces surtensions, appelées **surtensions à vide**, sont parfois notées $\eta_{0,a}$ et $\eta_{0,c}$.

Exemples :

$H^+ / H_{2(g)}$ sur Fe ou Hg.

O_2 / H_2O Sur toutes électrodes.

