

Oxydo-réduction

Chapitre 2 : Cinétique d'oxydoréduction

Savoir	Savoir faire
<p>Courbes courant-potentiel :</p> <ul style="list-style-type: none">• surpotentiel,• systèmes rapides et systèmes lents,• nature de l'électrode,• courant limite de diffusion,• vagues successives,• domaine d'inertie électrochimique du solvant.	<ul style="list-style-type: none">• Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.• Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.• Relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.• Tracer l'allure de courbes courant-potentiel• Identifier les paramètres d'influence du domaine d'inertie électrochimique du solvant.
<p>Transformations spontanées :</p> <ul style="list-style-type: none">• notion de potentiel mixte,• fonctionnement d'une pile électrochimique	<ul style="list-style-type: none">• Reconnaître une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel données.• Utiliser les courbes courant-potentiel pour prévoir la valeur de la tension à vide.• Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile
<p>Transformations forcées :</p> <ul style="list-style-type: none">• électrolyse,• recharge d'un accumulateur.	<ul style="list-style-type: none">• Utiliser les courbes courant-potentiel pour prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.• Déterminer un rendement faradique• Déterminer la masse de produit formé• Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif siège d'une électrolyse.

Introduction

La thermodynamique donne des informations sur les états d'équilibres des réactions. Cependant, elle ne renseigne pas sur la vitesse de ces processus. En particulier, elle n'explique pourquoi certaines transformations attendues ne sont jamais observées. D'où la nécessité de compléter l'étude thermodynamique par une étude cinétique. Les réactions d'oxydoréduction ont cela d'intéressant qu'elles mettent en jeu des échanges d'électrons. Mesurer l'intensité du courant traversant une électrode métallique revient à mesurer la quantité d'électrons mis en jeu par unité de temps, et par conséquent la vitesse du processus électrochimique.

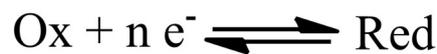
I) Cinétique des réactions électrochimiques

1) Réactions électrochimiques

Modélisation

Réaction électrochimique : réaction d'oxydo-réduction à l'interface métal/solution.

Pour la réaction :



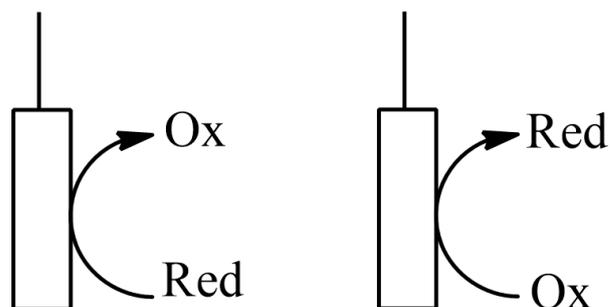
On peut la modéliser par deux actes élémentaires :

Vitesse molaire volumique v :

La vitesse v de réaction s'écrit pour ces 2 actes élémentaires :

- Si $v > 0$:
- Si $v < 0$:

Intensité

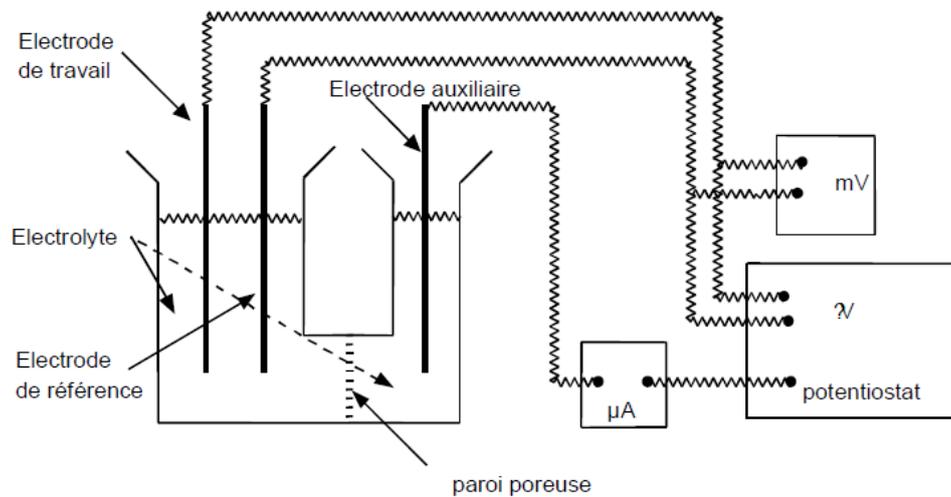


La charge échangée dq s'écrit pour une réaction d'avancement $d\xi$:

On en déduit alors l'expression du courant i en fonction de la vitesse v de réaction :

2) Tracé des courbes intensité-potentiel

On utilise un montage particulier : le **montage à trois électrodes**.



3) Facteurs influençant la vitesse

Facteurs cinétiques expérimentaux

- Facteurs cinétiques « classiques » :

- Facteurs liés à l'électrode :

Pour s'affranchir de l'influence de l'aire de l'interface solution-conducteur, il est possible de définir une densité surfacique de courant, grandeur intensive définie localement :

Densité surfacique de courant :

La vitesse globale, évaluée par l'intermédiaire de l'intensité du courant traversant l'électrode, est le résultat de plusieurs phénomènes à l'échelle microscopique.

- **Transfert de matière jusqu'à la surface de l'électrode**

Diffusion

Migration

Convection

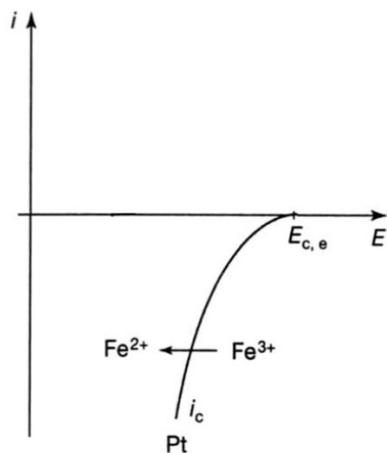
- **Transfert de charge**

Selon les conditions, l'un de ces transferts, matière ou charge, peut s'avérer limitant et contrôler la vitesse globale.

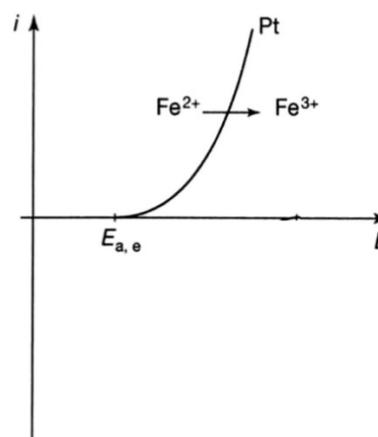
II) Analyse de courbes intensité-potentiel $i=f(E)$

1) Système rapide

Soit le système constitué d'une électrode de travail en platine immergée dans une solution acide (acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) contenant soit l'ion Fe^{3+} , soit l'ion Fe^{2+} .

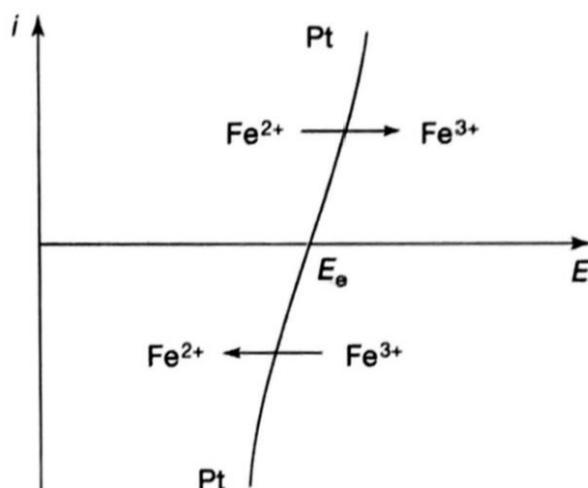


Système contenant initialement l'ion Fe^{3+} en milieu acide concentré sur électrode de Pt



Système contenant initialement l'ion Fe^{2+} en milieu acide concentré sur électrode de Pt

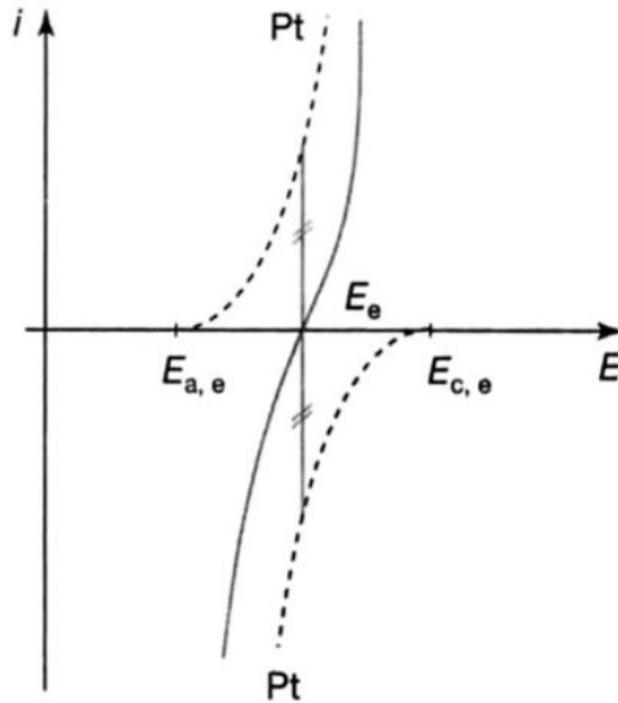
Une autre expérience consiste à tracer la courbe courant-potentiel lorsque les deux partenaires du couple sont introduits dans le système à l'état initial.



Système contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu acide concentré sur électrode de platine

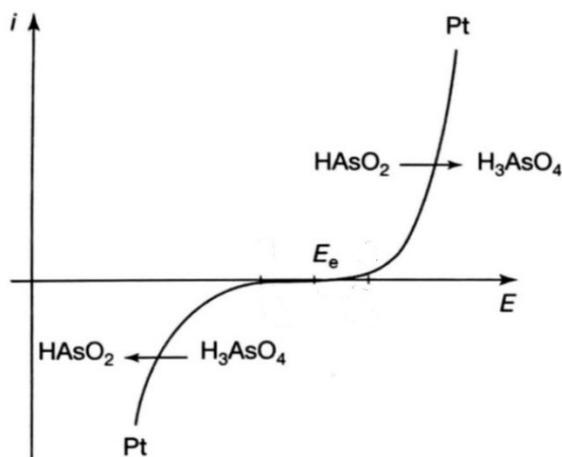
Système rapide :

Dès que le potentiel s'écarte de la valeur à l'équilibre, un courant est enregistré dont le signe dépend du processus prépondérant à la surface de l'électrode : $i > 0$ oxydation et $i < 0$ réduction .



2) Système lent

Considérons cette fois le système électrochimique constitué d'une électrode de travail en platine immergée dans une solution contenant de l'acide arsénieux HAsO_2 et de l'acide arsénique H_3AsO_4 .



Système contenant les espèces chimiques HAsO_2 et H_3AsO_4 sur électrode de platine

Surpotentiel

On appelle surpotentiel la différence entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'équilibre :

Les systèmes lents font le plus souvent intervenir des couples pour lesquels la transformation de l'oxydant ou celle du réducteur entraîne de forts réarrangements structuraux. Ces réarrangements limitent la vitesse du processus.

Influence de l'électrode sur le surpotentiel

Pour un couple oxydant/réducteur donné, la nature du métal constituant l'électrode, ainsi que l'état de sa surface, influencent le surpotentiel à appliquer pour rendre le processus électrochimique détectable.

Exemple : Réduction de H^+ en H_2 pour $j = 1 \text{ mA/cm}^2$.

Métal	Ag	Au	Hg	Pt
η_c (V)	0,59	0,12	1,03	0,05

Représenter $i=f(E)$ pour les 4 électrodes à $pH=0$

3) Diffusion limitante

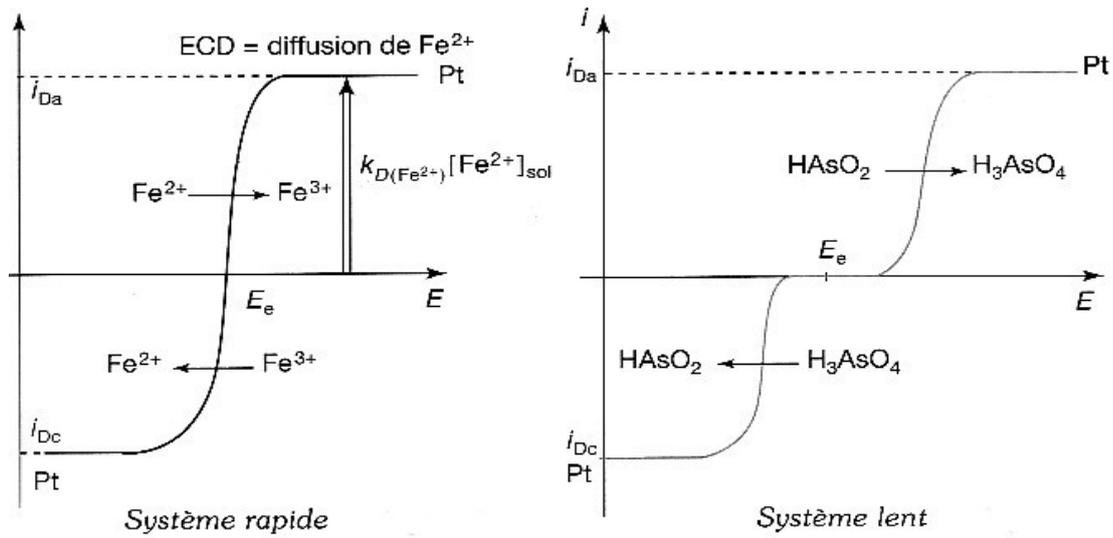
L'électrode immergée dans l'électrolyte présente à sa surface une couche au sein de laquelle la convection est négligeable. Cette couche δ porte le nom de « couche limite de diffusion ». Lorsque l'espèce électroactive est un soluté, sa consommation à la surface de l'électrode entraîne une baisse locale de sa concentration qui induit, au sein de la couche limite, une diffusion de matière.

Considérons une section droite d'abscisse x et d'aire S au sein de la couche limite. Le flux Φ de soluté la traversant par unité de temps peut s'écrire au moyen de la loi de Fick, en considérant le régime stationnaire établi et en l'absence de création au sein de la couche limite :

Le flux diffusif est borné et sa valeur est maximale lorsque la concentration du soluté à la surface de l'électrode est nulle :

Lorsque le transfert de matière devient limitant, le flux d'électrons échangés à la surface de l'électrode est limité par le flux diffusif de l'espèce vers la surface de l'électrode.

Exemples



Représenter l'allure des courbes courant-potentiel pour le système constitué d'une électrode de zinc plongeant dans une solution de nitrate de zinc à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

4) Limitation par le solvant eau

L'eau est un ampholyte, on peut exprimer ses potentiels d'oxydation et de réduction en fonction du pH :

Surpotentiels anodiques et cathodiques

Les processus d'oxydation et de réduction de l'eau constituent des exemples de systèmes lents sur de nombreuses électrodes. La détection d'un dégagement de dihydrogène (par réduction de l'eau) ou de dioxygène (par oxydation de l'eau) nécessite généralement d'appliquer des surpotentiels qui peuvent être importants.

Murs du solvant

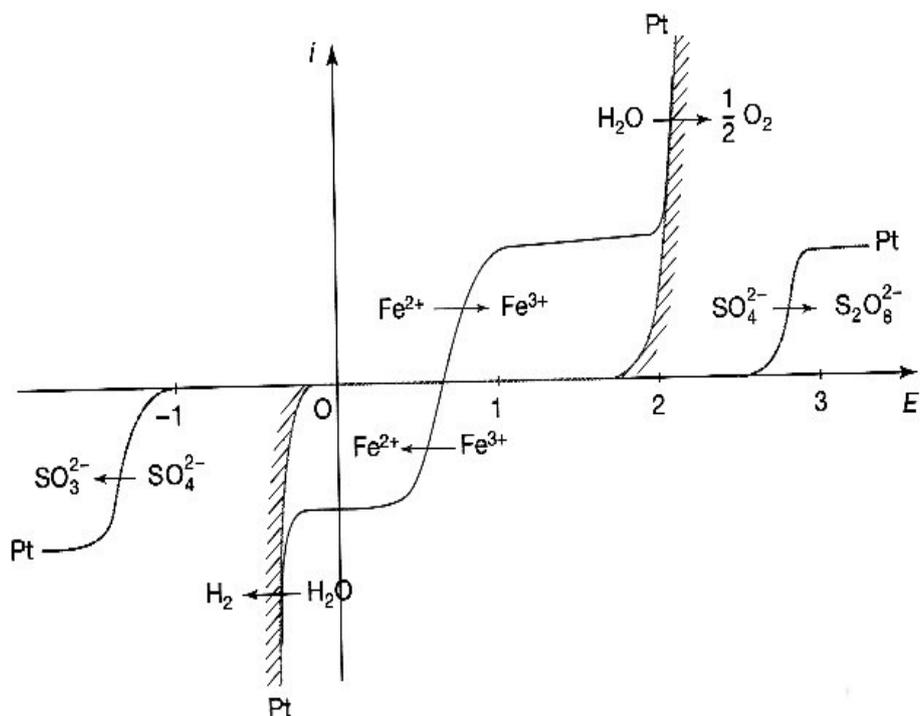
Les processus précédents impliquant l'eau en tant que réactif ne donnent pas lieu à une limitation par diffusion. D'autre part, l'abondance de l'eau autour de l'électrode entraîne une augmentation très forte de l'intensité dès que ces processus ont démarré.

Exemple : Tracer, à pH = 0, la courbe de polarisation enregistrées dans l'eau, acidifiée par de l'acide sulfurique, sur électrode de platine. On donne : Surpotentiel sur platine pour la réduction de l'eau : $\eta_c = -0,01 \text{ V}$ et son oxydation $\eta_a = 0,5 \text{ V}$.

Domaine d'inertie électrochimique de l'eau

Les mesures effectuées entre les deux « murs du solvant » ne sont pas perturbées par l'oxydation ou la réduction de l'eau. On appelle cet intervalle de potentiels « domaine d'inertie électrochimique de l'eau ». La position de ce domaine dépend du pH ; sa largeur dépend des électrodes utilisées .

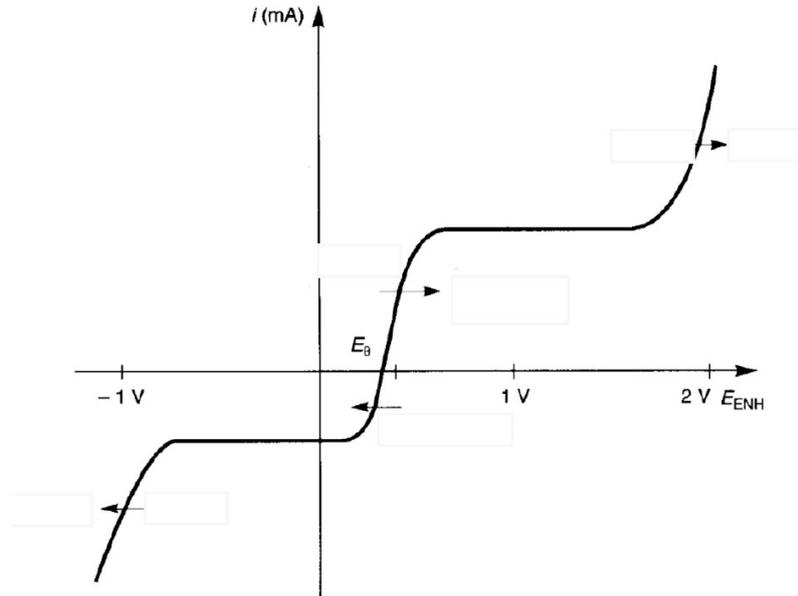
Exemple :



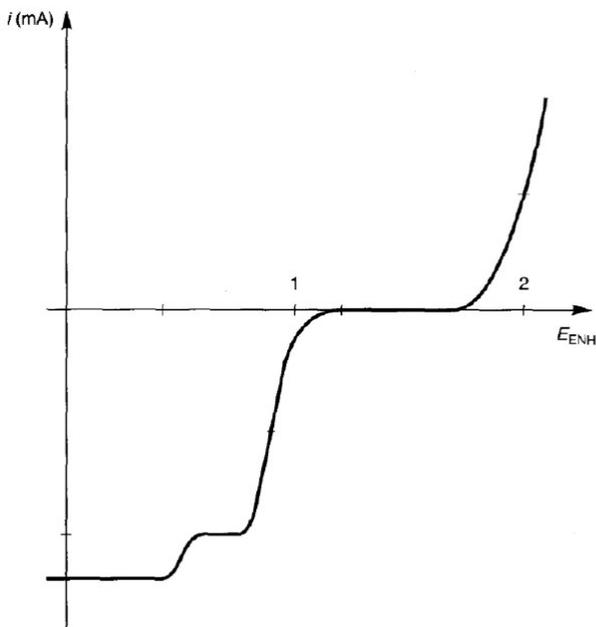
5) Additivité des intensités

Les courbes expérimentales présentées jusqu'ici se limitaient à présenter des transformations isolées. Pourtant, si plusieurs espèces électroactives sont présentes dans le milieu, l'électrode peut être le siège de plusieurs échanges d'électrons simultanés. Les courbes enregistrées expérimentalement présentent des vagues successives.

Exemple : Electrode de platine immergée dans une solution aqueuse contenant les complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



Electrode de platine plongeant dans une solution aqueuse d'ions iodates IO_3^- . $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,19\text{V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$.



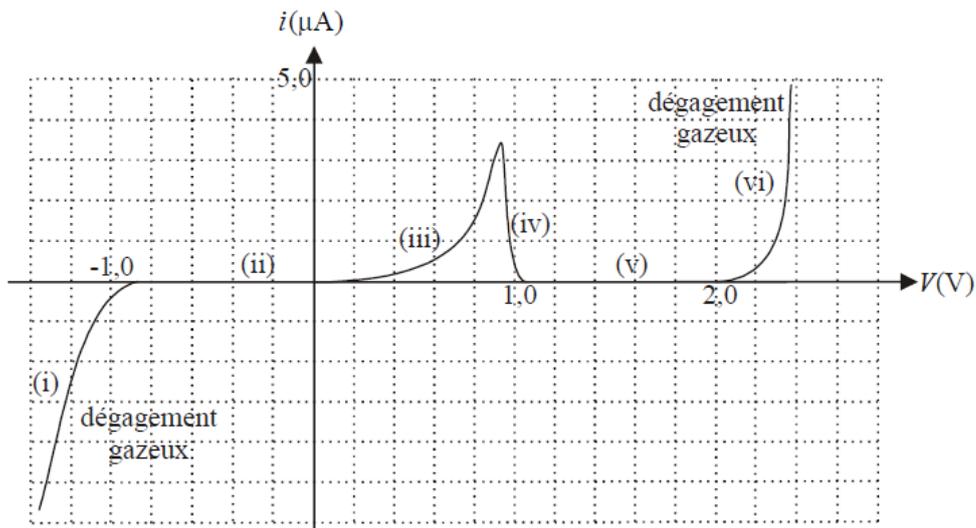
6) Passivation

La passivation correspond aux zones des diagrammes $E = f(\text{pH})$ pour lesquels on a **formation d'un solide** issu de l'oxydation du métal.

Ce solide peut jouer un rôle sur les courbes $i = f(E)$.

Exemple : Compléter la courbe $i = f(E)$ suivante.

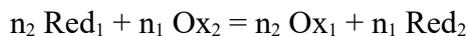
Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$



III) Etude de réactions spontanées

1) Caractère spontané d'une réaction

Soit une réaction d'oxydo-réduction :



La réaction sera spontanée si :

Exemple : Confronter les prévisions de la thermodynamique aux résultats des expériences suivantes au cours desquelles un objet métallique est immergé dans une solution aqueuse acide .

- Si l'objet métallique est une lame de plomb, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un fil de platine, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un morceau de magnésium, un dégagement gazeux intense est observé.
- Si la lame de plomb est touchée par un fil de platine, il se produit un dégagement gazeux à la surface du platine et la lame de plomb est progressivement oxydée.

Données à 25 °C : $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = - 2,4 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = - 0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,2 \text{ V}$

2) Etude d'une pile à l'aide des courbes intensité-potentiel

Tension à vide

La tension à vide s'exprime comme la différence des potentiels d'électrodes calculés, en l'absence de courant, au moyen de la relation de Nernst. Il est d'usage de fournir une tension à vide positive pour une pile.

La relation n'est plus valable lorsque la pile débite.

Tension aux bornes de la pile en fonctionnement

Lorsque la pile fonctionne, la tension à ses bornes est inférieure à la tension exprimée ci-dessus. Cette différence trouve plusieurs contributions :

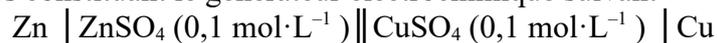
- Une contribution **résistive** liée à la conductivité des milieux internes à la pile
- Des effets cinétiques manifestés par l'existence de **surpotentiels** au niveau des électrodes.

Utilisation de courbes courant-potentiel

Un tracé de courbes courant-potentiel permet de montrer l'influence des effets liés aux surpotentiels sur la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement

Exemple :

Prévoir l'allure des courbes courant-potentiel qui pourraient être tracées lors de l'étude séparée de chacune des demi-piles constituant le générateur électrochimique suivant



Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

Optimisation d'une pile

- Associer des partenaires forts pour maximiser la tension à vide,
- Choisir des électrodes permettant de minimiser les surpotentiels.
- Travailler sans dilution pour éviter les limitations de courant par diffusion.

3) Etude de réactions avec contact direct oxydant-réducteur

À la différence des piles, de nombreux systèmes électrochimiques ne sont pas traversés de part en part par un courant électrique. Lors d'une transformation d'oxydoréduction spontanée, l'oxydant et le réducteur échangent des électrons à une vitesse appréciable, situation qui implique un flux « anodique » i_a d'électrons et un flux « cathodique » i_c non nuls. Le système n'étant pas traversé de part en part par un courant électrique, la résultante de ces flux d'électrons est nécessairement nulle.

- Intensité totale nulle :
- Uniformité du potentiel en l'absence de courant global : le **potentiel mixte**. Sa valeur est telle qu'elle correspond à une compensation des flux d'électrons des deux processus (oxydation et réduction) pour une même valeur de potentiel.

Modèle de la pile court-circuitée Les conditions précédentes reviennent à modéliser ces systèmes électrochimiques par des piles court-circuitées :

Exemple On reprend un exemple précédent en procédant à un tracé de courbes courant-potentiel.

- Si l'objet métallique est une lame de plomb, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un fil de platine, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un morceau de magnésium, un dégagement gazeux intense est observé.
- Si la lame de plomb est touchée par un fil de platine, il se produit un dégagement gazeux à la surface du platine et la lame de plomb est progressivement oxydée.

Données à 25 °C :

- $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,4 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,2 \text{ V}$
- Aucun surpotentiel n'est envisagé pour l'oxydation des métaux.
- La réduction de l'eau sur différentes électrodes est associée à des surpotentiels cathodiques

Électrode	Pt	Pb	Mg
η_c (V)	-0,01	-0,8	-0,00

Potentiel mixte

Dans un système non traversé par un courant d'ensemble, une transformation est spontanée si les courbes courant-potentiel font apparaître, pour un potentiel donné nommé potentiel mixte, des courants anodique et cathodique non nuls mais égaux en valeur absolue.

Plus ces courants sont importants en valeur absolue, plus la transformation est rapide.

Exemples : Tracer les 4 cas suivants :

- réaction spontanée rapide
- réaction spontanée lente
- réaction spontanée nulle
- réaction non spontanée

IV) Etude des électrolyses

1) Caractère non spontané d'une réaction

Pour une réaction non spontanée, on a $\Delta_r G > 0$, c'est-à-dire si $E_{Ox} < E_{Red}$ pour une réaction d'oxydo-réduction.

On a donc l'allure des courbes $i=f(E)$ suivante :

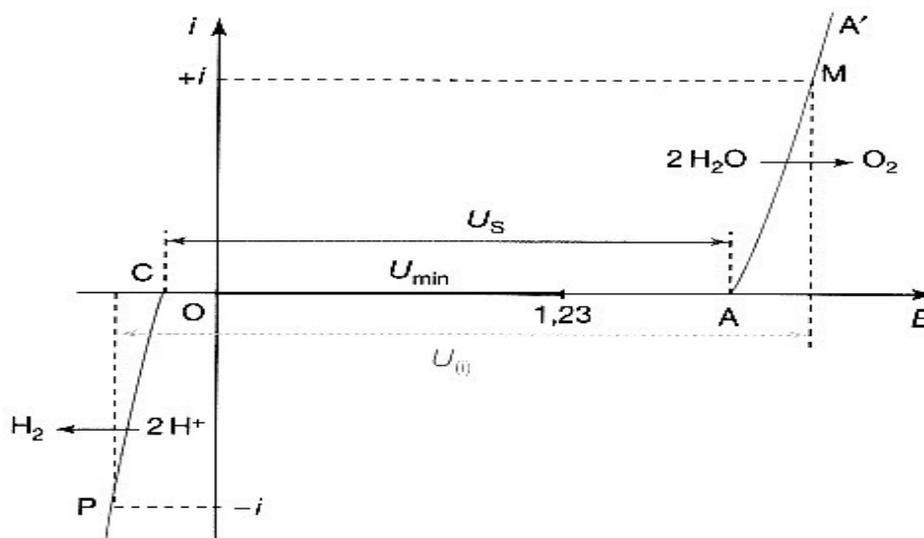
Dans un dispositif d'électrolyse, le système chimique joue le rôle de récepteur : il reçoit un travail électrique de la part du générateur branché à ses bornes : $W_e > 0$.

La **tension minimale** prévue par la thermodynamique doit permettre de dépasser la différence des potentiels d'oxydoréduction donnés par la relation de Nernst. L'expérience prouve cependant que la tension minimale d'électrolyse est systématiquement supérieure à la valeur prévue par la thermodynamique car les contributions cinétiques (surpotentiels) n'y sont pas prises en compte et la résistance du système n'est pas prise en compte.

Une formulation plus adaptée de la condition serait :

2) Electrolyse de l'eau

Nous allons étudier l'électrolyse de l'eau en milieu acide.



Détermination de la tension à appliquer

Rendement faradique

On appelle rendement faradique r_F (ou rendement en courant) la grandeur définie par :

Exemple : Pour une électrolyse de 402 s avec une intensité de 0,185A, on a mesuré un volume de dihydrogène dégagé de 10 mL. Déterminer le rendement faradique.

V) Titration par oxydoréduction

1) Potentiométrie à courant nul

La **potentiométrie à courant nul** est une technique de mesure permettant d'évaluer passivement le potentiel d'une solution entre deux électrodes tout en affectant la solution de manière minimale. L'une des électrodes est appelée électrode de référence (son potentiel reste constant) tandis que le potentiel de la seconde (l'électrode de travail) change en fonction de la composition de l'échantillon.

Montage :

Exemple : Titration d'une solution d'ions Fe^{2+} (c_1, V_1) par une solution de Ce^{4+} (C_2, V_2). On a $E^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}) = 1,71 \text{ V}$.

- Equation-bilan
- Relation à l'équivalence
- Courbes $i = f(E)$

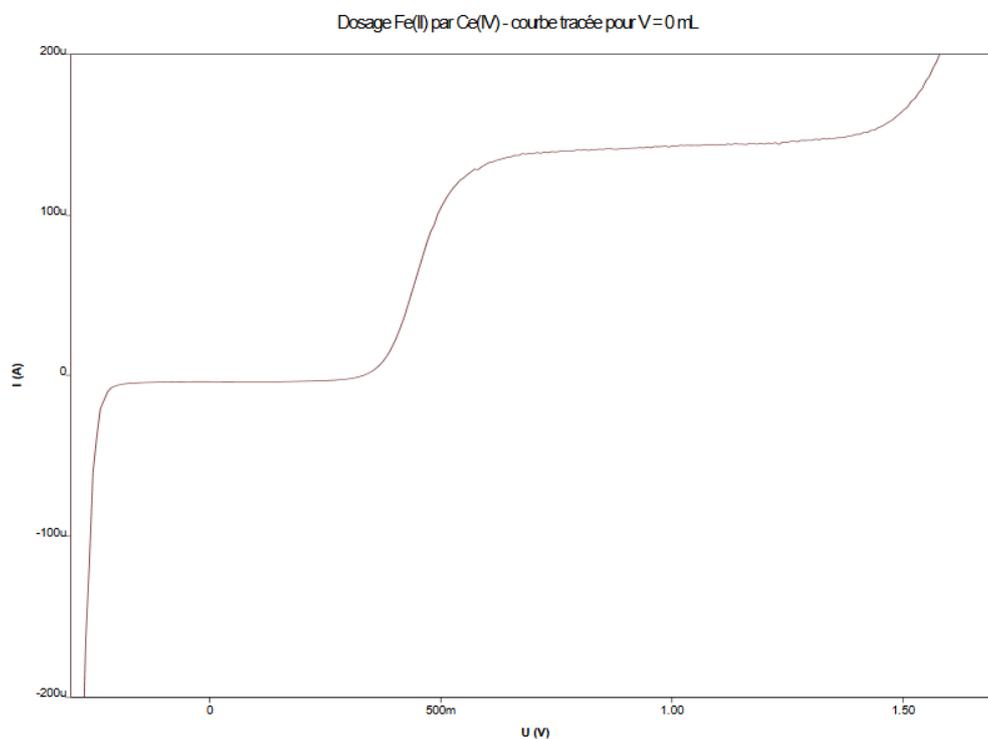
- Allure de la courbe de titrage :

2) Utilisation des courbes $i = f(E)$

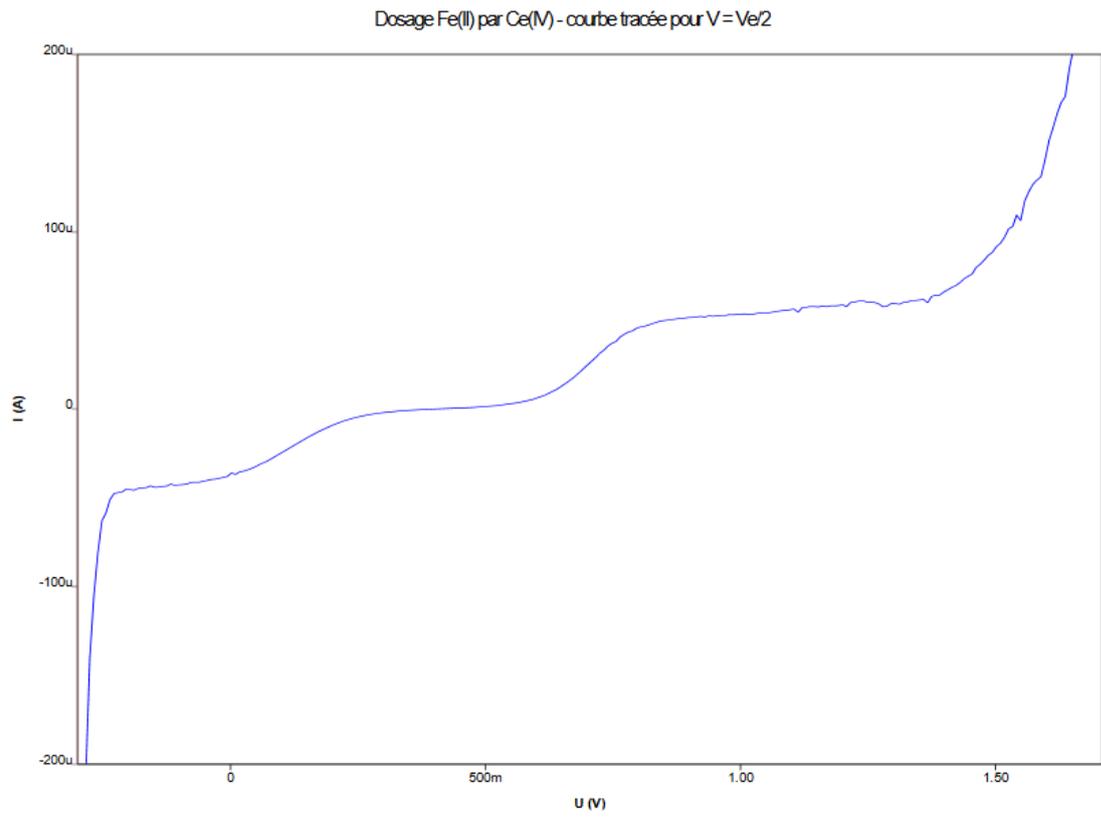
Cette méthode de titrage consiste à tracer un faisceau de courbes $i = f(E)$ pour chaque volume de solution titrante versée.

Exemple : Dosage des ions Fe^{2+} par une solution d'ions Ce^{4+} . L'électrode de travail et la contre électrode sont en platine. L'électrode de référence est au calomel ($E_{\text{ref}} = 244 \text{ mV}$).

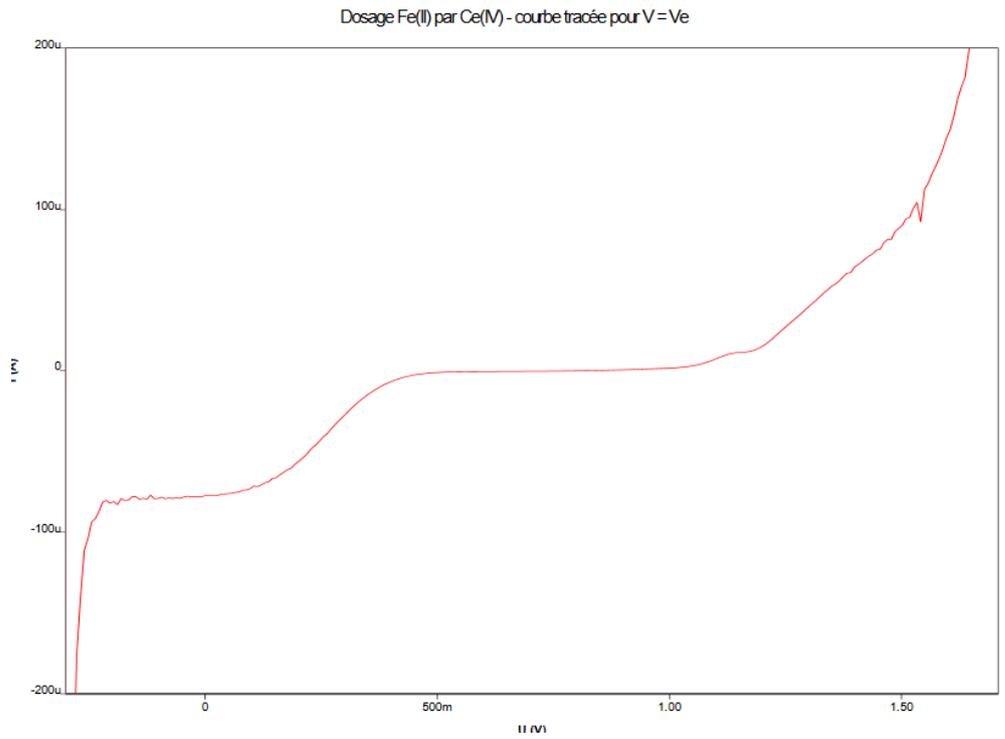
- $V = 0 \text{ mL}$



- $V = V_{eq}/2$



- $V = V_{eq}$



- $V = 3 V_{eq}/2$

