

Cinétique des réactions d'oxydoréduction

L'**électrochimie** est le domaine à l'interface entre l'électricité et la chimie. Il s'agit d'un domaine dont les applications sont d'importance cruciale : piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi tout ce qui a trait à la métallurgie (purification des métaux, protection contre la corrosion, etc.).

Les différences de potentiel aux bornes de piles ont été étudiées en MPSI. Cependant, les potentiels de NERNST sont fournis à l'équilibre, c'est-à-dire sans courant débité ; une telle pile fournirait donc une puissance nulle. Ce chapitre permettra notamment d'étudier plus précisément ce qui se produit quand les intensités diffèrent de 0.

A. Vitesse d'une réaction d'oxydoréduction

A.1 Pourquoi ?

Une réaction thermodynamiquement favorisée peut être bloquée cinétiquement : on observe pas d'évolution du système physicochimique sur le temps de l'expérience.

La notion d'interface entre les différentes parties d'un système est une notion importante : elle est directement liée à la surface (taille, état, ...) de contact.

Enfin, les inhomogénéités sont aussi responsables de la mise en contact plus difficile des réactifs.

Tous ces facteurs sont des facteurs pouvant influencer la vitesse d'une réaction chimique.

A.2 L'intensité, une mesure de v

On considère une électrode sur laquelle se déroule une réaction d'oxydoréduction :



On peut définir la vitesse de réaction v comme : $v = \frac{d\xi}{dt}$. La charge dq échangée à travers l'électrode pendant le temps dt vaut :

$$dq = n\mathcal{F}d\xi$$

$\mathcal{F}$ est la constante de FARADAY : elle représente la charge d'une mole d'électron et vaut 96485 C.mol^{-1} . Comme l'intensité i est définie par $i = \frac{dq}{dt}$, il vient que

$$i = n\mathcal{F}v \quad (2)$$

A.3 Intensité et densité de courant

L'étude de la vitesse des réactions d'oxydoréduction utilise l'intensité i du courant comme grandeur liée à la vitesse. On peut aussi utiliser la densité de courant j , identique à celle définie en électromagnétisme, liée à l'intensité par la relation :

$$j = \frac{i}{S} \quad (3)$$

Dans cette relation, S est la surface active de l'électrode en m^2 . La densité de courant j s'exprime quant à elle en A.m^{-2} .

Quelle grandeur faut-il alors utiliser : i ou j ? La densité de courant j est une grandeur intensive, et à ce titre, ne dépend pas de la géométrie du système. Par contre, la détermination de i à partir de S est ardue, car S est difficilement définissable. Quant à elle, l'intensité i présente l'avantage d'être facilement mesurable, et d'être la même en tout point du circuit. Malheureusement, elle n'est valable que pour une électrode particulière.

B. Tracé des courbes $i = f(E)$

B.1 Potentiel de NERNST d'un système électrochimique

La relation de NERNST définit le potentiel d'un système électrochimique à courant nul. D'ailleurs, les montages utilisés pour réaliser les dosages potentiométriques sont parfois portés parfois la mention « à courant nul ». Cette relation ne permet d'accéder à la différence de potentiel (tension) entre les deux électrodes d'une pile que lorsqu'elle ne débite aucun courant, ce qui en limite grandement l'utilisation.

Finalement, le comportement d'un système électrochimique n'est bien compris que lorsqu'on a établi la dépendance des potentiels E avec le courant i traversant les systèmes. C'est là l'intérêt des courbes $i = f(E)$.

B.2 Le montage à 3 électrodes

Pour effectuer le tracé des courbes $i = f(E)$, on utilise pour cela un montage nommé « montage à 3 électrodes », détaillé ci-après.

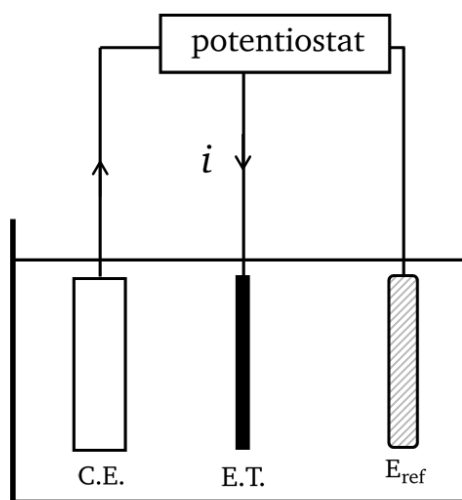


FIGURE 1 – Montage à 3 électrodes

Pour voir apparaître un courant dans une électrode, il est nécessaire que le circuit électrique soit fermé et cela impose la présence de deux électrodes. De plus, on admet que c'est l'électrode parcourue par la densité de courant j la plus élevée qui fixe le comportement du système. Pour permettre de tracer les courbes, deux points sont à noter :

- un courant ne peut traverser une électrode que si elle est intégrée dans un montage d'impédance non-infinie.
- on ne peut mesurer que des différences de potentiels.

L'électrode dont on cherche à tracer la courbe $i = f(E)$ porte le nom d'**électrode de travail (E.T.)** ; c'est l'électrode qui doit fixer le comportement du système.

L'électrode à la surface de laquelle se déroule l'autre réaction (non-étudiée) porte le nom de **contre-électrode (C.E.)**. La taille de celle-ci est grande devant celle de E.T. : ainsi, j est plus grand dans E.T. que dans C.E. et c'est bien E.T. qui fixe le comportement du système. Enfin, la troisième électrode est l'**électrode de référence E_{ref}** : elle est connectée à une entrée de haute impédance, et n'est donc parcourue par aucun courant.

Ces trois électrodes sont reliées à un **potentiostat** dont le rôle est le suivant : tout d'abord, il fixe la tension u entre E.T. et E_{ref} , puis il mesure l'intensité i du courant qui traverse le circuit E.T.-C.E. Un point d'une courbe $i = f(E)$ est placé. Ensuite, le potentiostat fait varier u et mesure l'intensité i pour chaque u .

C. Allures des courbes $i = f(E)$

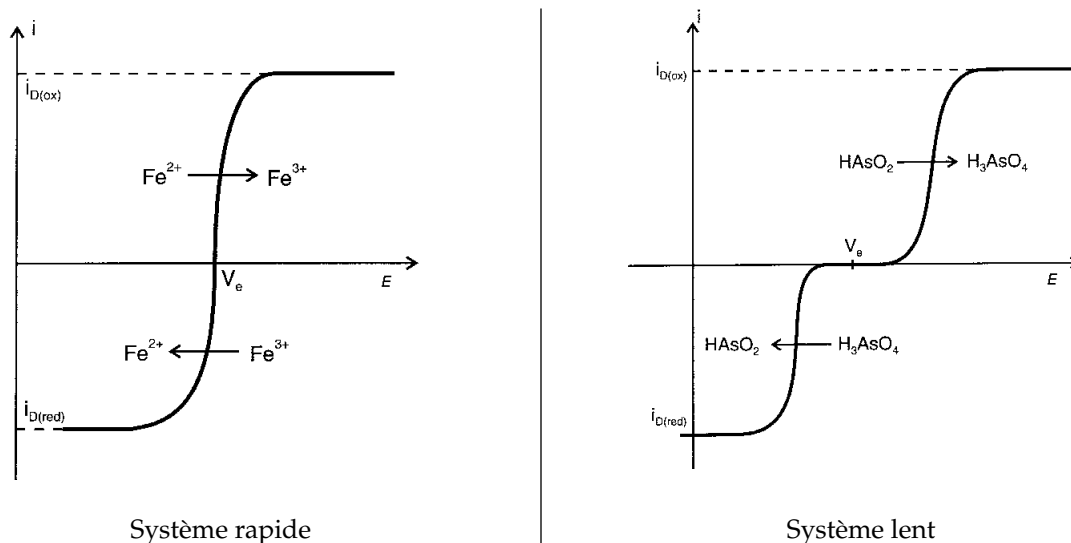
Par choix, lorsque le courant est positif, la réaction ayant lieu sur l'électrode est une oxydation. Au contraire, quand le courant est négatif, la réaction est une réduction.

$i > 0$	Oxydation
$i < 0$	Réduction

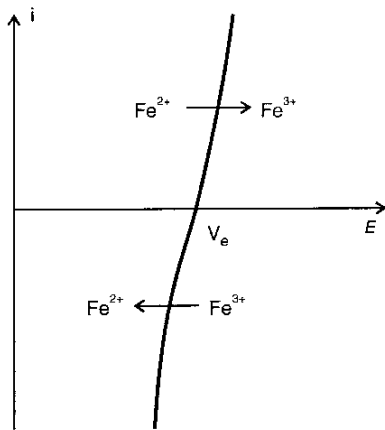
TABLE 1 – Signe du courant et réaction

C.1 Systèmes rapides / systèmes lents

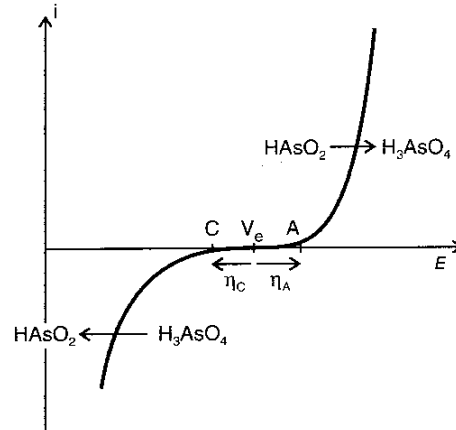
On classe généralement les systèmes électrochimiques en deux catégories. Les courbes $i = f(E)$ ci-dessous illustrent ces deux catégories.



La différence entre les deux types de systèmes se situe au passage à $j = 0$. Zoomons.



A l'équilibre, $j = 0$ et E_{eq} est parfaitement défini expérimentalement, en accord avec la relation de NERNST; la traversée de l'axe des abscisses est franche.



A l'équilibre, $j = 0$ et E_{eq} est mal défini expérimentalement (difficilement mesurable) mais calculable par la relation de NERNST; la traversée de l'axe des abscisses est mal définie.

C.2 Surtensions

A partir de l'équilibre, il faut s'écarter de E_{eq} pour pouvoir observer un courant notable. La surtension η quantifie cet écart. Elle est définie par $\eta(j) = E - E_{eq}$; elle dépend de la valeur de j . Cette grandeur est positive pour un processus anodique (oxydation) et négative pour un processus cathodique (réduction).

Si $E \neq E_{eq}$, un courant notable traverse l'électrode, même pour une faible valeur de la surtension η .

Il faut imposer une valeur du potentiel très différente de E_{eq} (forte surtension η) pour qu'un courant notable traverse l'électrode.

On définit aussi les surtensions de seuil ou surtensions à vide (appelées couramment surtensions) : ce sont les surtensions à partir desquelles le courant i est différent de 0.¹

Dans le cas d'un système rapide, les surtensions de seuils anodique η_a et cathodique η_c sont nulles.

Dans le cas d'un système lent, le courant reste nul si le potentiel E appartient à l'intervalle $[E_{eq} + \eta_c; E_{eq} + \eta_a]$.

On comprend donc que les surtensions de seuils sont définies positives pour un processus anodique ($\eta_a > 0$) et négatives pour un processus cathodique ($\eta_c < 0$).

1. Ces surtensions de seuil sont parfois notées $\eta_{a,0}$ et $\eta_{c,0}$

C.3 Palier de diffusion

C.4 Absence de palier de diffusion

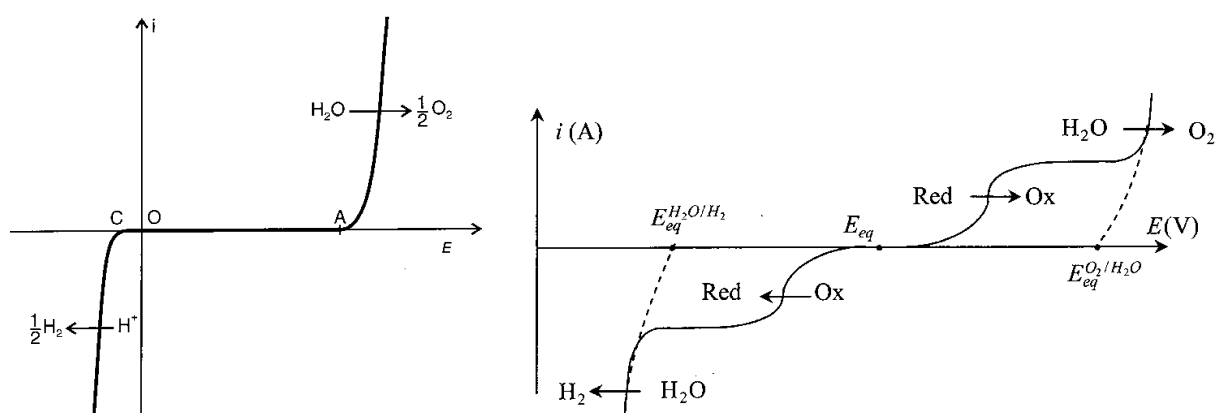


FIGURE 2 – L'eau solvant

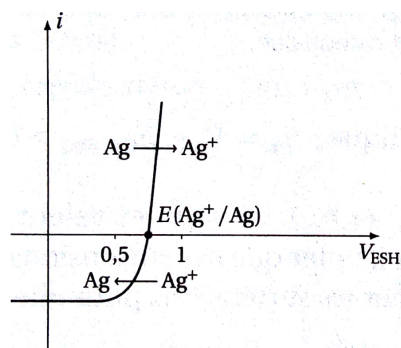


FIGURE 3 – Électrode d'argent

C.5 Vagues successives

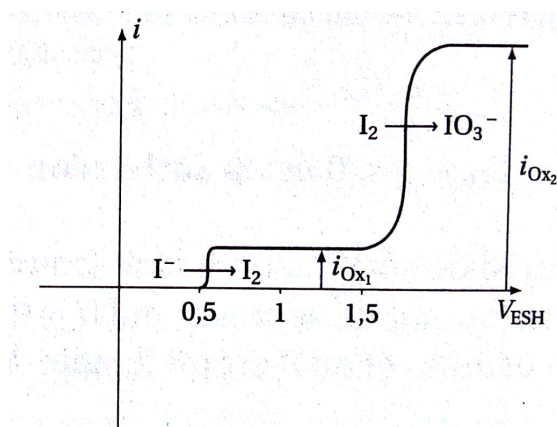


FIGURE 4 – Vagues successives