

# LC29 : CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

15/02/2018

Léo Mangeolle & Lauren Rose

*Mes bulles ! Mes bulles ! Mes bubulles !*  
BUBULLE, SIPHONNÉ DU BOCAL

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

- |                                                          |                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ♣ <i>Compétences Prépa Chimie MP/PT, Grecias</i>         | → Cours très bien fait, pas mal d'exemples et d'applis (manque de valeurs numériques, cependant) |
| ♣ <i>Tout-en-un Chimie PC, Mesplède</i>                  | → Bon cours                                                                                      |
| ♣ <i>H-prépa Chimie MP, Durupthy</i>                     | → Cours plutôt pas mal, beaucoup de données numériques                                           |
| ♣ <i>Des exp. de la famille Red-Ox, Cachau-Herrailat</i> | → Courbes i-E pour l'électrolyse de l'eau et celle de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .          |
| ♣ <i>La chimie expérimentale 1., JFLM</i>                | → Expérience de l'anode soluble p218.                                                            |

## Expériences

- ♣ Plaque de Zn dans HCl, Zn+Pt dans HCl.
- ♣ Courbe i/E  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  en forte concentration
- ♣ (Courbe i/E de l'électrolyse de l'eau, en préparation - rapide à faire)
- ♣ Anode sacrificielle (si temps)

## Prérequis

- Oxydo-Réduction
- Potentiel de Nernst
- Notions de cinétique

## Table des matières

|          |                                                                              |          |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Cinétique électrochimique</b>                                             | <b>2</b> |
| 1.1      | Réaction électrochimique - Vitesse de réaction . . . . .                     | 2        |
| 1.2      | Mécanisme d'une réaction électrochimique . . . . .                           | 2        |
| 1.3      | Obtention des courbes intensité-potentiel : montage à 3 électrodes . . . . . | 3        |
| <b>2</b> | <b>Courbes intensité-potentiel</b>                                           | <b>3</b> |
| 2.1      | Transfert électronique cinétiquement limitant . . . . .                      | 3        |
| 2.2      | Transfert de matière cinétiquement limitant . . . . .                        | 3        |
| 2.3      | Paramètres influents . . . . .                                               | 4        |
| 2.3.1    | Composition du système . . . . .                                             | 4        |
| 2.3.2    | Nature de l'électrode . . . . .                                              | 4        |
| <b>3</b> | <b>Applications</b>                                                          | <b>5</b> |
| 3.1      | Action d'un acide sur un métal & Protection . . . . .                        | 5        |
| 3.2      | Pile & Électrolyseur . . . . .                                               | 5        |

## Introduction

D'habitude, pour étudier l'évolution possible d'un système chimique, on regarde surtout la thermodynamique. Or, ce n'est pas toujours suffisant.



En effet, regardez : je mets une plaque de zinc dans du HCl. La thermo nous dit qu'on devrait avoir des bulles de  $H_2$  qui se forment, puisque le potentiel standard de  $H^+/H_2$  est supérieur à celui de  $Zn^{2+}/Zn$ . Or, on ne voit rien du tout.

Pourquoi ? C'est l'enjeu de cette leçon.

## I) Cinétique électrochimique

### 1. Réaction électrochimique - Vitesse de réaction

➤ Grecias, p.183, 185 ; H-prépa, p.195-197 ; Tout-en-un, p.208

**Réaction d'oxydoréduction** : les électrons sont échangés dans la solution entre deux solutés.

**Réaction électrochimique** : les électrons sont échangés entre la surface d'une électrode en métal et les solutés.

Équation d'oxydoréduction :  $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$ , où  $n$  électrons sont échangés. Ici on suppose que c'est  $Ox_1$  qui est réduit, on est donc à la cathode. Les électrons sortent donc de l'anode pour aller vers la cathode, le courant va de la cathode vers l'anode, et si on note  $i_a$  et  $i_c$  les courants entrants à la cathode et à l'anode, on aura  $i = i_a = -i_c$ .

Si on note  $v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$  la vitesse surfacique de réaction avec  $\xi$  l'avancement de la réaction d'oxydoréduction, la charge échangée pendant un petit avancement  $d\xi$  vaut  $n\mathcal{F}d\xi$ , avec  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96500 C \cdot mol^{-1}$  la charge d'une mole d'électrons. Ainsi,

$$i = n\mathcal{F}Sv$$

Pour mesurer la cinétique de la réaction, il s'agit donc de mesurer le courant qui circule entre les deux électrodes, ce qu'on sait faire.

### 2. Mécanisme d'une réaction électrochimique

➤ Grecias, p.186 ; H-prépa, p.196 ; Tout-en-un, p.210

Pour fixer les choses, plaçons-nous à la cathode. Nous avons la plaque de métal, pleine d'électrons, et un oxydant qui s'approche (étape 1 : approche des réactifs). Ensuite, la réaction se produit : les électrons viennent réduire le réactif (étape 2 : transfert électronique). Celui-ci, devenu réducteur, s'en va (étape 3 : éloignement des produits).

Notons qu'au moment du transfert électronique (qui a lieu dans ce qu'on appelle la couche limite de diffusion), de nombreuses autres réactions peuvent avoir lieu, nous n'en parlons pas ici sauf cas particulier. Les différentes étapes sont chacune gouvernée par un certain nombre de phénomènes :

## Le transfert de matière

Il est dû à :

- la diffusion (déplacement de matière dû à un gradient de concentration)
- la convection (agitation mécanique)
- la migration (déplacement des ions à cause du champ électrique entre les électrodes)

## Le transfert électronique

Il est influencé par la nature du métal de l'électrode (qui aura plus ou moins de facilité à échanger des électrons avec les ions en solution), l'état de la surface (rugueuse ou non), l'aire de la surface de contact.

En définitive, le courant mesuré va dépendre de la nature de l'électrode, de l'aire de contact  $S$ , de la température  $T$ , de la ddp  $E$  entre les électrodes, des concentrations; on suppose tout le monde fixé sauf  $i$  et  $E$  (c'est localement vrai) et on trace  $i$  en fonction de  $E$ .

### 3. Obtention des courbes intensité-potentiel : montage à 3 électrodes

⚡ Grecias, p.187; H-prépa, p.197

Le courant passe entre l'électrode de travail et l'autre (la contre-électrode); on mesure la ddp entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (typiquement, ECS). L'ET peut être la cathode ou l'anode, au choix. En pratique, on ne s'embête pas et on mesure directement le potentiel des deux électrodes par rapport à la référence, chacune est donc une contre-électrode pour l'autre. C'est ce qu'on va faire tout de suite.

## II) Courbes intensité-potentiel



### Courbe $i$ - $E$ du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine

⚡ Des expériences de la famille Red-Ox, Cachau-Herrailat, p.256

⌚ 7 min

On fait ça pour la réaction entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , sur des électrodes Pt. Les deux ions sont en solution dans des concentrations égales. Attention, prenez un petit bécier car si vous diluez les concentrations indiquées dans le bouquin, vous ne verrez rien du tout. Beaucoup de choses à observer sur cette manip. Déjà, en jouant sur la molette fine du générateur, on explore le voisinage du point ( $i = 0, E = E_{\text{Nernst}}$ ). C'est la partie jolie de la courbe, et c'est pour l'observer qu'on doit avoir une solution assez concentrée. Ensuite, si on joue sur la molette grossière, on va d'abord observer les paliers de diffusion, puis le mur du solvant. C'est très intéressant mais le mieux c'est de le montrer au fur et à mesure. Là on se contente de faire la manip, on l'exploitera plus tard.

### 1. Transfert électronique cinétiquement limitant

⚡ Grecias, p.188-189; Tout-en-un, p.211

Ce qu'on vient de voir est un système rapide. Attention subtilité : ce qu'on entend par système, c'est certes le couple redox mais aussi le métal de l'électrode (ici, Pt). La courbe qu'on obtient est la somme de deux courbes, l'une anodique et l'autre cathodique, cf schéma. L'intensité s'annule pour  $E = E_{\text{Nernst}}$ , qui vaut ici 0,68 V soit le potentiel standard du couple (puisque les réactifs sont en concentrations égales).

On peut aussi avoir des systèmes lents, qui présentent des surtensions, à la fois une surtension seuil cathodique (à gauche) et anodique (à droite). C'est en ceci que l'évolution du système peut différer de ce que prédit la thermodynamique.

### 2. Transfert de matière cinétiquement limitant

⚡ Grecias, p.192-193; Tout-en-un, p.212

Si on reprend notre courbe du fer, on observe des paliers de part et d'autre de la zone de type "système rapide". Explication : palier de diffusion. C'est la concentration en réactifs au voisinage de l'électrode qui est cinétiquement déterminante. A l'anode (resp. à la cathode), l'intensité est donc limitée à  $i_{D_a}$  (resp.  $i_{D_c}$ ), avec

$$i_{D_a} = +k_{D_{red}}[Red] \text{ et } i_{D_c} = -k_{D_{ox}}[Ox]$$

où les constantes  $k$  peuvent être déterminées très facilement avec la loi de Fick, mais comme ce n'est pas du tout l'objet de cette leçon on ne va pas faire le calcul.

Notons qu'on n'a pas toujours de paliers de diffusion, en effet deux cas sans palier peuvent se présenter :

## Cas où l'espèce considérée est le solvant

Alors, l'intensité croît (dans les positifs ou les négatifs) exponentiellement avec la ddp, et ce, sans problème de diffusion du solvant dans lui-même évidemment, la croissance ne s'arrête donc jamais, il n'y a pas de palier.

Ce mur du solvant a une autre conséquence : si un couple possède un  $E_{\text{Nernst}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^o$  ou  $E_{\text{Nernst}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o$ , on ne le voit jamais sur la courbe  $i/E$ .



Notre mesure de l'électrolyse de l'eau en préparation : on voit les deux murs, que l'on retrouve d'ailleurs sur notre courbe du fer. On note que le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  est lent sur le platine, alors que  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , non ; mais on peut trouver des métaux sur lesquels les deux sont lents.

## Cas où le réactif est le métal de l'électrode

Par exemple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Pas de transfert de matière, pas de palier. Pas de palier, pas de palier.

### 3. Paramètres influents

🔪 Tout-en-un, p.212-213

#### i) Composition du système

Si on modifie les concentrations, d'une part la courbe  $i/E$  se décale horizontalement (puisque  $E_{\text{Nernst}}$  est modifié), d'autre part les valeurs des intensités-paliers sont modifiées (puisque l'on a vu qu'elles sont proportionnelles aux concentrations).

#### ii) Nature de l'électrode

Si on reprend notre expérience introductive avec l'électrode de zinc qui ne veut pas réagir avec l'eau, on voit que c'est normal : dans le diagramme  $i/E$ , on veut que  $i_a = -i_c$ , tout en étant au même potentiel : en pratique, le courant sera minuscule.



Prendre une électrode de platine et la mettre en contact avec l'électrode de zinc : on observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de platine.

Interprétation : la courbe  $i/E$  de  $H^+/H_2$  sur le platine n'est pas retardée, contrairement à celle du même couple sur le zinc. On observe alors une intensité significative, d'où le dégagement gazeux. L'explication est que le platine transfère facilement des électrons au  $Zn^{2+}$  en solution, contrairement à l'électrode de zinc. D'ailleurs, si le contact électrique entre le platine et le zinc est rompu, ça ne marche évidemment plus.

### III) Applications

🔗 Grecias, p.238-241

#### 1. Action d'un acide sur un métal & Protection



##### Anode sacrificielle

🔗 JFLM1, p.218

⌚ 5 min

Cette expérience prend du temps, mais il faut essayer de dégager quelques minutes pour la faire et montrer qu'on sait manipuler. Attention au sens de branchement du générateur. La manip présente un double intérêt : d'une part, elle fonctionne bien et illustre ce qu'elle doit illustrer. D'autre part, il y a des tubes à essai avec des couleurs, ce qui permet de réveiller le jury en douceur.

#### 2. Pile & Électrolyseur

Sur transparent ; partie tampon avec des schémas et du blabla.

### Conclusion

On peut ouvrir, au choix, sur la sous-partie de la partie III qu'on a sabordée parce qu'on n'avait pas le temps. Merci de votre attention !

### Questions, commentaires, brouillon...