

# LC28 CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

## Bibliographie

- *Chimie PC-PC\**, Grécias
- *Tout en un chimie MP*, Mesplède
- *Rédox*, Cachau-Hereillat

- Le cours
- Le cours
- Tracé Courbes i-E

## Prérequis

- Oxydo-réduction
- Cinétique
- Diffusion

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Etude de la cinétique d'une réaction électrochimique</b>	<b>2</b>
1.1	Vitesse et intensité . . . . .	2
1.2	Suivi cinétique : montage à 3 électrodes . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Courbes intensité-potentiel</b>	<b>3</b>
2.1	Allure d'une courbe intensité-potentiel . . . . .	3
2.2	Exploitation de la courbe . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Applications</b>	<b>4</b>
3.1	Pile et électrolyse . . . . .	4
3.2	Anode sacrificielle . . . . .	5

## Introduction

Nous nous sommes déjà intéressé à la thermodynamique des réactions électro-chimiques. Néanmoins, ce seul aspect n'explique pas tout.

Mettre du Zn dans une solution acide. Le potentiel du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est de  $-0.76V$  VS ESH et celui de de  $H^+/H_2$  est de  $0 V$  donc on s'attend à voir une réaction... mais rien ne se passe. On va essayer d'expliquer cela.

↓ Si la thermodynamique n'explique pas cela, alors il va falloir s'intéresser à la cinétique!

## 1 Etude de la cinétique d'une réaction électrochimique

### 1.1 Vitesse et intensité

On rappelle que la vitesse d'une réaction est définie par :

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

et une réaction d'oxydo-réduction s'écrit  $Ox + ne^- = Red$ . Prenons pour exemple une réaction qui va nous suivre tout au long de la leçon :  $Fe^{+3} + e^- = Fe^{2+}$ . Si on écrit la vitesse de cette réaction, on a :

$$v = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} = -\frac{dn_{e^-}}{dt} \quad \text{pour le cas du Fer}$$

Or, par définition :  $n_{e^-} = \frac{q}{NAe} = \frac{q}{F}$ . Avec  $i = \frac{dq}{dt}$  est par convention l'intensité du courant circulant de l'anode vers la cathode. On a donc :

$$i = -nFv = -Fv \quad \text{pour le cas du Fer}$$

Néanmoins, il semble assez instinctif de dire que plus la surface de l'électrode est grande, plus il y a de réactions. On définit donc une grande indépendante du cas considéré : la vitesse surfacique :

$$j = -nFv_s = -Fv_s \quad \text{pour le cas du Fer}$$

On définit  $i_a = -i = nFv = -i_c$ . Ainsi,  $i_a$  s'interprète comme le courant entrant sur l'anode et  $i_c$  le courant entrant sur la cathode

On remplit deux boites de Pétri avec une solution d'acide chlorhydrique. Dans l'une on trempe une plaque de fer et dans l'autre de la limaille (poudre) de fer. Le dégagement gazeux est plus important dans celle où on a mis la limaille, puisque la surface d'échange est plus importante. Ceci confirme, qualitativement, le bien fondé de notre modélisation du mécanisme électrochimique

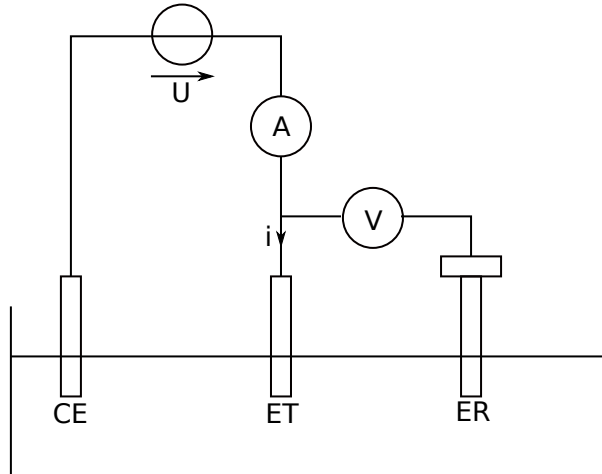
Ainsi, la connaissance du courant permet d'obtenir un suivi cinétique de la réaction électrochimique.

↓ Quel montage expérimentale doit donc être adopté afin de suivre une réaction ?



## 1.2 Suivi cinétique : montage à 3 électrodes

On vient de voir qu'une des grandeurs intéressantes ici était l'intensité donc il est sûr qu'il va falloir la mesurer. Néanmoins, n'oublions pas que nous sommes en thermodynamique donc le potentiel est toujours intéressant. On peut donc essayer de relier ces deux éléments. Pour cela, il faut donc que l'on rajoute une électrode de référence (pour que le courant passe et pour avoir une référence). Néanmoins, si on met juste ça... on va changer notre référence en opérant des réactions chimiques à l'intérieur! Il faut à tout pris éviter cela. C'est pour cela qu'on utilise le montage à 3 électrodes :



Avec un tel montage, on mesure les deux grandeurs qui nous intéressent et on a bien une référence.



Maintenant que l'on sait mesurer les deux grandeurs d'intérêt, voyons comment les exploiter

## 2 Courbes intensité-potentiel



### Tracé d'une courbe $i-E$

☞ Cachau, p256

⊖ 10 min

Montage à 3 électrodes dans un mélange d'une solution de sel de Mohr (solution de Fe(II)) et d'une solution de trichlorure de fer, toutes deux à 0.1 M. On prélève 20 mL de chaque pour avoir un mélange équimolaire. On utilise comme anode et comme cathode des électrodes de platines.

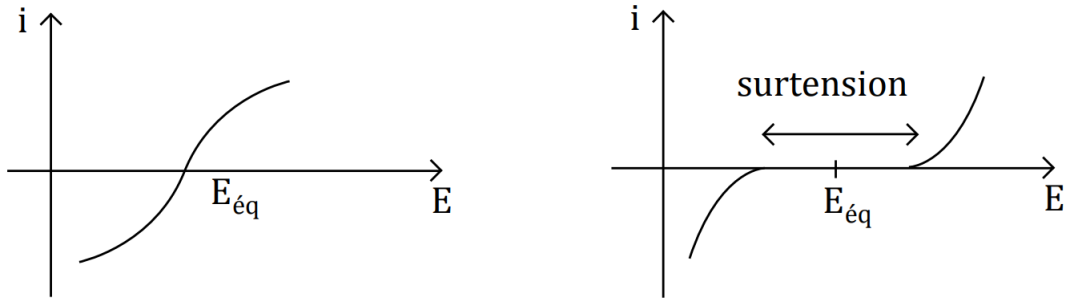
- On fait quelques points en préparation
- On en prend un ou deux devant le jury pour montrer qu'on sait le faire

Ne pas oublier de rajouter  $E_{ECS} = 0.244V$  aux mesures faites.

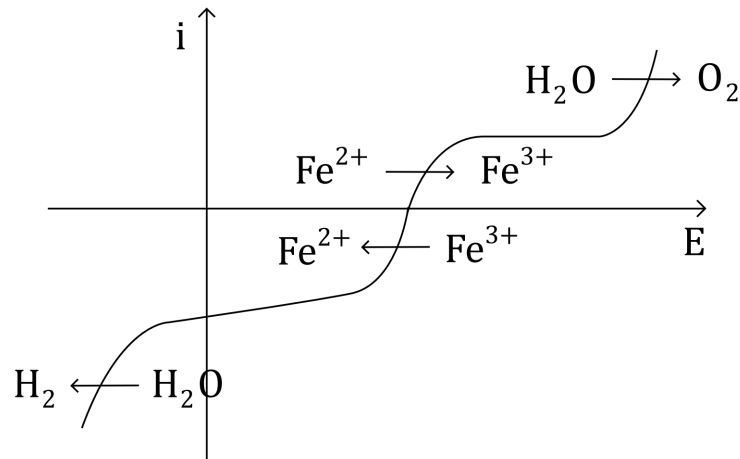
### 2.1 Allure d'une courbe intensité-potentiel

- **A différences de potentiel nul :** on s'attend à retrouver à  $i=0$  les potentiels de Nernst (car  $i=0$  = équilibre = thermodynamique).
- **A différences de potentiel infiniment faible :** Lorsque l'on modifie un peu le courant, le potentiel change... mais pas tout le temps. Il faut faire la distinction entre les systèmes **rapides** et les systèmes **lents**. Pour les systèmes lents, il faut une certaine surtension appliquée car les espèces dissoutes doivent vaincre une barrière d'énergie afin d'échanger des électrons avec les électrodes. Attention il faut bien parler de **systèmes** rapides ou lent et non pas de couple : un couple donné peut être rapide sur une électrode et lent sur une autre.

**Système rapide** : ensemble électrode+couple tel qu'une variation infinitésimale de la différence de potentiel par rapport au potentiel de Nernst entraîne un courant non nul



- **A des différences de potentiel intermédiaires** : Lorsque l'on augmente un peu le courant, on finit par observer ce qu'on appelle un **palier de diffusion** pour les espèces dissoutes. Cela est dû au fait que la réaction devient trop rapide pour que la diffusion des espèces qui réagissent n'arrivent à l'électrode.
- **A des différences de potentiel élevées** : On finit par attendre des différences de potentiels telles que le solvant se met lui aussi à réagir. Néanmoins, contrairement aux espèces dissoutes, il ne rencontre pas le problème de palier de diffusion, sa concentration étant extrêmement élevée. On a donc ce qu'on appelle le **mur du solvant**.



## 2.2 Exploitation de la courbe

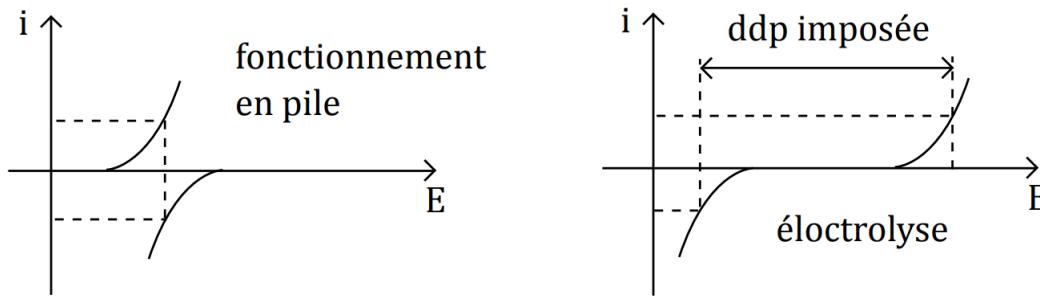
On revient sur la courbe tracée

## 3 Applications

### 3.1 Pile et électrolyse

Lors du mélange de deux couples Red-Ox, il y a deux possibilités : La réaction est thermodynamiquement favorable ou elle ne l'est pas.

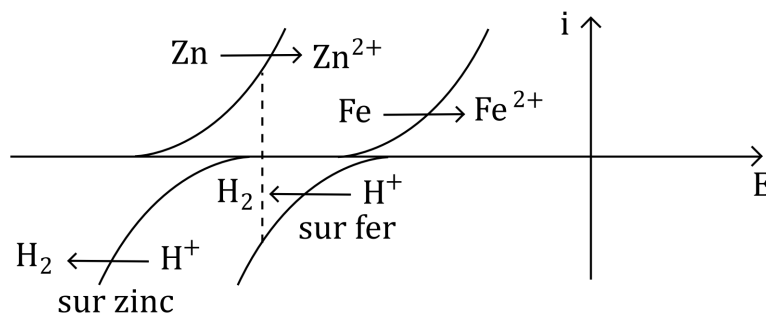
- Si la réaction est thermodynamiquement favorable, alors un courant non nul traverse les électrodes. Rappelons toutefois que l'on doit toujours avoir  $i_a = i_c$ . Montrer sur la courbe  $i$ - $E$ . On a un fonctionnement type pile
- Si la réaction n'est pas thermodynamiquement favorable, alors il est possible de la forcer avec une certaine ddp !



Retour sur l'exemple introductif

On a enfin tout ce qu'il faut en main pour interpréter l'expérience faite en introduction! Le couple  $H^+/H_2$  est un couple lent sur électrode de platine. La surtension fait donc que la réaction n'est pas spontanément possible.

### 3.2 Anode sacrificielle



#### Anode sacrificielle

⚡ JFLM1, p218



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.

On trempe une électrode de fer et une électrode de zinc, reliées par un fil conducteur, dans une solution d'acide chlorhydrique : on observe un fort dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer, mais c'est l'électrode de zinc qui se dissout. On peut le prouver en versant de la soude dans la solution : à partir d'un certain volume, nécessaire pour consommer les  $H^+$  présents, on aura un précipité blanc. Ce test est caractéristique de la présence d'ions  $Zn^{2+}$ . En conclusion, on a protégé le fer de la corrosion.

### Questions

- Loi de Butler-Volmer ?

Qu'est-ce qu'un système dans "système rapide/lent" ? Dans le cas de l'électrolyse de l'eau s'agit-il d'un système ? Et pour l'électrode de référence on veut plutôt que cela soit un système rapide ou lent ?

Quel est le potentiel et le couple rédox de l'ECS ?

Quelles sont les conditions pour avoir blocage cinétique ?

Si on mélange Pb et  $Fe^{2+}$  s'agit-il d'un blocage cinétique ?

Le potentiel dépend-il du pH ?

**Qu'est ce que le sel de Mohr, composition ?**

**De quoi dépendent les paliers de diffusion ?**

**Définir le domaine d'électroactivité du solvant.** Pour l'eau, entre 0 et 1,23 V plus les surtensions.

**Application industrielle de l'électrolyse** Electrolyse de l'eau de mer

**Les courbes intensité-potential sont-elles reproductibles ?** Très difficile à reproduire avec un montage à trois électrodes classique

Avec Latispro, on peut générer une rampe et obtenir la courbe très rapidement

**Pourquoi le couple FeIII/FeII est-il rapide ?** Seulement une échange d'un électron, sans changer de structure.

**Comment la nature de l'électrode peut-elle influencer les surtensions ?** Dépend de la surface active de l'électrode.

Il faut décaper les électrodes avant usage (pas nécessaire pour le platine).

**L'agitation a-t-elle une influence ?** Elle permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre.

**Pourquoi ne faut-il pas d'intensité dans l'électrode de référence ?** Potentiel de Nernst référencé pour une intensité nulle donc un courant fausse la mesure.

Le courant détériore aussi l'électrode puisque réaction.

## Remarques

-