

# LC28 – Cinétique électrochimique

1<sup>er</sup> juin 2021

Clément Gidel & Rémi Guillot

## Niveau :

## Extraits du programme

Surtension.

Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) : - systèmes rapides et systèmes lents ; - nature de l'électrode ; - courant limite de diffusion ; - vagues successives ; - mur du solvant

Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.

Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions de « seuil ».

Mettre en oeuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.

## Bibliographie

🔗 *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

## Prérequis

➤ prérequis

## Expériences

👤 Biréfringence du quartz

## Table des matières

<b>1 Cinétique électrochimique</b>	<b>3</b>
1.1 Lien cinétique-intensité . . . . .	3
1.2 Mécanismes de la réaction électrochimique . . . . .	4
<b>2 Courbes intensité/potentiel</b>	<b>5</b>
2.1 Mesure expérimentale . . . . .	5
2.2 Paliers de diffusion . . . . .	6
2.3 Influence du transfert de charges . . . . .	7
2.4 Mur du solvant . . . . .	8
<b>3 Applications</b>	<b>8</b>
3.1 Corrosion humide et vitesse de corrosion . . . . .	8
3.2 Protection par anode sacrificielle . . . . .	8
3.3 Electrolyse . . . . .	10

## Préparation

Ressources : Reconnaître les électrodes [http://jmajoubert.free.fr/F\\_PC/FT\\_electrodes.pdf](http://jmajoubert.free.fr/F_PC/FT_electrodes.pdf)

Préparation :

Plan :

Manip :

Passage : on peut foncer pour les premières parties, on a de quoi discuter en III/

Il faut accorder une place importante aux applications et savoir aller vite sur le I/ et II/

Questions : corrosion (cf. LC 25), conversion (LC 26), HP sur l'électrochimie : double couche, dépendances du palier de diffusion (cf. fiche), différentes méthodes de dosage (cf. polyvérot ou fiche), électrolyses (eau, dichlore..., cf. fiche), accumulateur au plomb, force ionique et coefficient de Debye-Huckel, Butler Volmer

## Plan : Clément

Plan de Pascal et Francis pour certains détails :

Exemple introductif magnésium/plomb dans acide (dégagement gazeux sur magnésium mais pas sur plomb) pour montrer insuffisance thermo via E-pH.

Pour montrer l'importance de la surface de contact c'est une bonne idée de mettre plaque de fer et paille de fer (attention, à masse à peu près égale).

Motivation du montage 3 électrodes avec tracé du système rapide Fe (II)/(III) c'est good, on peut aussi introduire la notion de palier de diffusion, et on pourra aussi parler de mur du solvant. La notion de système rapide/lent aussi pourra être abordé.

En application : 1 )Revenir sur exemples introductifs!!!

2) Protection par anode sacrificielle avec application aux coques de bateau.

3)Une bonne application est à mon sens l'électroraffinage du cuivre **où il faut bien discuter sur les courbes I/E avec les impuretés qui sont pas solubilisées, c'est bien expliqué dans le JFLM**

## Introduction

**Aspect cinétique de la cinétique** Il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement : la vitesse de la réaction peut être très lente et dans ce cas, il n'y a pas d'évolution observée sur une échelle de temps compatible avec la mise en œuvre d'une expérience. On va montrer un effet cinétique ici.

### Vitesse de corrosion du plomb et du magnésium

**Présentation** Vidéo pour le magnésium <https://www.youtube.com/watch?v=Y1D107Aasm4> Lorsque l'on trempe une plaque de magnésium dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un fort dégagement gazeux correspondant à la réduction de  $H^+$  en  $H_2$ , tandis que  $Mg$  est oxydé en  $Mg^{2+}$ . Vidéo pour le plomb <https://www.youtube.com/watch?v=v0iRvHk8908> Si on réédite la même expérience avec du plomb, on observe un dégagement gazeux beaucoup plus faible. **Montrer les diagrammes E-pH** Pourtant l'étude des diagrammes E-pH du magnésium et du plomb montrent que thermodynamiquement, leur oxydation devrait se produire. Mais elles ne renseignent pas sur la cinétique. **Personnellement, j'aurais envie de dire que plus les  $E^\circ$  sont éloignés, plus cela réagit violemment. On ne prédit pas le blocage cinétique, mais on peut quand même dire quelque chose.**

### Anode sacrificielle

*On peut faire ici l'expérience de l'anode sacrificielle du III pour montrer l'insuffisance de la thermo. Quand on met en contact le zinc et le fer, l'oxydation du fer s'arrête, alors qu'elle est thermodynamiquement favorisée.*

**Vers les courbes I/E** Cette constatation s'applique aussi aux réactions d'oxydoréduction, en particulier, celles qui se déroulent à la surface d'un solide. Cette situation présente un aspect nouveau par rapport aux réactions en phase homogène : elle se déroule à une interface. Comme nous étudions des réactions d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons lors du déroulement de la réaction. Ces éléments sont utilisés pour élaborer de nouvelles méthodes d'étude du déroulement de la réaction d'oxydo-réduction : les courbes I/E.

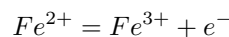
**Objectif** d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques, afin de justifier et préciser l'argument de contrôle cinétique dans le cas présent.

## 1 Cinétique électrochimique

### 1.1 Lien cinétique-intensité

On s'appuie sur le schéma sur Notability.

**Vitesse de réaction, convention 1** Une réaction électrochimique est une réaction d'échange d'électrons à la surface d'un solide conducteur. À cette réaction correspondra une demi-équation d'oxydoréduction. Nous nous appuyons pour cette partie sur l'oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$



Par convention, on note  $v$  la vitesse de réaction de l'oxydation en mol/s

Ainsi

$$v(t) = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} = +\frac{dn_{Fe^{3+}}}{dt}$$

**Intensité, convention 2** La réaction d'oxydoréduction est met en jeu un transfert d'électrons. On définit l'intensité  $i$  traversant l'électrode.

Par convention, l'intensité  $i$  est orientée dans le sens où  $i > 0$  pour une oxydation. Ce n'est qu'une convention d'orientation : on l'oriente toujours dans le même sens et la situation physique donne le signe. S'il se passe une oxydation, le signe de  $i$  est positif. Sinon,  $i$  est négatif. *Il s'agit ici de la convention IUPAC qui est opposé à la convention américaine.*

Supposons pour fixer les idées que l'électrode considérée est le siège d'une oxydation, *i.e.* c'est une anode. Le courant qui la traverse est dû électrons libérés par l'oxydation, qui partent toujours de l'anode. **On peut donc placer le sens de  $i$ , qui entre toujours vers l'électrode considérée.** On a alors

$$i(t) = \frac{dq}{dt}$$

où  $q$  est la charge allant de l'extérieur du circuit vers l'électrode considérée. Durant  $dt$ , la charge libérée par l'électrode  $dq' = -dq$  correspond à  $dq' = -edN = -dq$  où  $dN$  est le nombre d'électrons libérés par l'oxydation pendant  $dt$  et vérifie  $dN = \mathcal{N}_A n d\xi$  où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro,  $n$  le nombre de moles d'électrons impliquées pour un avancement d'une mole pour l'oxydation, et  $d\xi$  l'avancement de la réaction durant  $dt$  l'oxydation. D'où

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{e\mathcal{N}_A n d\xi}{dt} = e\mathcal{N}_A n \frac{d\xi}{dt} = n\mathcal{F}v(t)$$

$\mathcal{F}$  est le Faraday : charge absolue portée par une mole d'électrons, il vaut  $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96500\text{C/mol}$ . Ainsi, avec les conventions, si  $v > 0$ , il se passe une oxydation et l'électrode est une anode et  $i_a > 0$ . Si  $v < 0$ , il se passe une réduction et l'électrode est une cathode  $i_c < 0$ . C'est pourquoi la convention de tracé des courbes intensité/potentiel, que nous allons étudier par la suite, prévoit un courant positif à l'anode et négatif à la cathode.

Au delà des conventions, l'important est que la relation  $i = n\mathcal{F}v$  fait le lien avec la cinétique de réaction : grandeur chimique, avec l'intensité du courant : grandeur électrocinétique. Ainsi, faire des mesures de courant avec des ampèremètres renseigne sur la cinétique de réaction.

**Bonus : Densité surfacique** La dépendance en surface de la vitesse de réaction peut être rapidement démontrer en comparant l'intensité de bullage quand on met une plaque de fer vs. de la limaille de fer. Cela peut justifier l'utilisation de la densité de courant  $j$ .

Maintenant, nous sommes munis d'un lien simple entre la vitesse de réaction, grandeur qui nous intéresse, et l'intensité du courant, grandeur que nous pouvons facilement mesurer. Mais avant de se lancer dans les mesures, il est important de réfléchir aux paramètres susceptibles d'influer sur la vitesse, et qui constitueront donc nos paramètres d'étude.

## 1.2 Mécanismes de la réaction électrochimique

↗ Polyérot.

**Étapes de la réactions** On propose une successions d'étapes lors d'une réaction à une électrode cf. schéma diaporama

1. Transport des réactifs Les réactifs approchent à proximité de la surface réactive. Pour les espèces en solution, il est nécessaire de prendre en compte le fait que les ions aient à venir de la solution à proximité des électrodes. Mais si le réactif est le solvant ou le métal de l'électrode comme dans  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , cette étapes n'a pas lieu.
2. Transfert d'électrons Une fois à proximité de la surface réactive (de l'électrode) il est doit y avoir réaction chimique associée au transfert d'électron par saut thermique de l'électrode vers la forme oxydée ou depuis la forme réduite vers l'électrode.
3. Transport des produits Comme cette étape a lieu après le transfert électronique, elle n'est pas limitante pour l'observation de la vitesse de réaction et donc du courant.

**Lieu des échanges** Au voisinage d'une électrode, il existe une couche intermédiaire dans laquelle oxydants et réducteurs présents dans la solution peuvent échanger des charges avec l'électrode surface. [Montrer le schéma sur diapo.](#)

**Bonus : double couche** A la surface de l'électrode métallique, il peut y avoir un excès de charge. Pour assurer la neutralité locale, il y a accumulation d'ions de charge opposée près du conducteur → c'est la double couche électrochimique, modélisable par un condensateur. Modèle de Helmholtz (1879). Capacité surfacique  $C_H = \epsilon_0 \epsilon_r / x_H$  où la double couche est espacée de  $x_H$ . Pas de dépendance en  $E$ , en la nature et concentration de l'électrolyte. Modèle de Gouy-Chapman (1913). L'écrantage exponentiel de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique : la longueur de Debye. La double couche est diffuse. Amélioration :  $C_{GC} = f(c, E)$ ,  $c$  la concentration en électrolyte. Modèle de Stern (1924). Mise en série des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. A moins de  $1\text{\AA}$ , champ électrique constant, potentiel à décroissance linéaire → couche compacte. Après, couche diffuse et potentiel à décroissance exponentielle.  $1/C_S = 1/C_H + 1/C_{GC}$ . Les processus faradiques sont en général négligeables.

On va s'intéresser maintenant de façon quantitative aux deux étapes de ce mécanisme qui impliquent des transferts de particules, donc des mouvements, et qui sont donc extrêmement influentes sur la cinétique de la réaction. Il s'agit du transfert de matière (piloté par la diffusion des espèces chimiques dans le solvant) d'une part, et du transfert de charge entre les espèces et l'électrode, d'autre part. La question cruciale sera de savoir lequel de ces deux transferts est cinétiquement déterminant...

## 2 Courbes intensité/potentiel

### 2.1 Mesure expérimentale

**Courbe intensité-potentiel** La courbe I-E est la caractéristique du dipole. L'électrode dont on cherche à établir la courbe intensité-potentiel est l'électrode de travail.

**Montage à deux électrodes** Comment mesurer une courbe intensité potentiel? Pour cela, le réflexe issu de l'électrocinétique est d'utiliser un montage à deux électrodes : avec l'électrode de travail, qu'on étudie et une électrode de référence, puis mettre un générateur en série avec un ampèremètre, et un voltmètre en parallèle. **Utiliser un schéma.** Comme il ne peut y avoir d'accumulation de charge, l'oxydation à l'anode s'accompagne forcément d'une réduction à la cathode. Ainsi, la composition à la cathode change et donc l'électrode perd son caractère d'électrode de référence. Son potentiel ne sera pas bien contrôlé donc on ne peut pas remonter au potentiel de l'électrode de travail.

**Montage à trois électrodes** C'est un montage à trois électrodes qui permet de contourner cette difficulté expérimentale. Une troisième électrode, appelée contre-électrode est utilisée comme simple support pour faire passer le courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé. *La surface de la contre-électrode est grande pour ne pas limiter le transfert de charges.* **Montrer un schéma.** La mesure du potentiel se fait entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tandis que la mesure de courant se fait avec l'électrode de travail et la contre-électrode. La grande impédance du voltmètre permet de ne pas faire circuler de courant dans l'électrode de référence. Sa composition et donc son potentiel sont fixes. *En général, l'électrode de travail est une électrode tournante pour pouvoir contrôler le phénomène de diffusion à proximité des électrodes. La contre électrode a une grande aire car c'est l'électrode avec la plus grande densité de courant qui fixe le comportement du système.*

**Bonus : rôle de l'électrolyte support** On utilise un électrolyte support inerte chimiquement et très concentré. Rôles : (a) réduire la chute ohmique due à la résistance de la solution (b) fixer la force ionique  $I = 1/2 \sum_k z_k^2 c_k$  pour fixer les coefficients d'activité ( $a_k = \gamma_k c_k$ , avec  $\gamma_k \neq 1$  à cause des interactions électrostatiques). (c) augmenter  $\sum_k \lambda_k c_k \rightarrow$  diminuer le nombre de transport associé à la migration  $t_{migr,i} = \lambda_i c_i / \sum_k \lambda_k c_k$  des ions chimiquement actifs  $\rightarrow$  le transport des ions chimiquement actifs se fait principalement par diffusion.

**Bonus : potentiostat** Un potentiostat permet des mesures plus stables. Le générateur qui permet de faire varier automatiquement le potentiel de l'électrode de travail (en maintenant à la valeur choisie la ddp entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), est appelé potentiostat. Il fixe automatiquement le potentiel de la contre-électrode pour que l'électrode de référence ne soit parcourue par aucun courant.

#### Tracé des courbes $i(E)$ pour le couple $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

↗ Cachau, p.256 "cachau\_0" On fait la première manip en élargissant le domaine de potentiels. On peut lire la manip suivante pour des compléments On peut utiliser un voltmètre pour la contreélectrode pour gagner du temps, mais en live, faire le vrai montage à 3 électrodes. ⚠ Mettre les multimètres en mode DC.

**Préparation** Les mesures prennent du temps. On fait la courbe en préparation, on va assez loin pour voir les murs du solvant. Ne pas agiter sinon le mode de transport dominant est la convection, pas la diffusion.

**Présentation** On monte un montage à trois électrodes dans un mélange d'ions ions  $Fe^{2+}$  (pas besoin d'évoquer le sel de Mohr) et d'une solution de trichlorure de fer qui donne des ions  $Fe^{3+}$ , toutes deux à 0,1 mol/L. Au vu de la stoechiométrie, le mélange d'ions  $Fe^{2+}$  et d'ions  $Fe^{3+}$  ainsi obtenu est équimolaire. La cathode et l'anode sont des électrodes de platine. *Vu qu'on s'intéresse à l'anode ET à la cathode (pour le mur du solvant), on met ici également un voltmètre sur la contre-électrode, pour mesurer le potentiel par rapport à l'électrode de travail. Cela lui permet d'étudier à la fois la courbe d'oxydation et la courbe de réduction et donc de gagner du temps. A la réflexion, cette méthode inhabituelle pose problème car le courant que l'on veut mesurer à l'électrode de travail ne doit pas être*

limité par ce qu'il se passe à l'électrode auxiliaire (celle-ci devant par exemple être plus immergée que l'électrode de travail pour avoir une grande surface active et ne pas limiter la cinétique). Le palier de réduction de  $Fe^{3+}$  n'est pas horizontal mais je ne sais pas si c'est une conséquence de la méthode employée.

**Mesures** On a effectué en préparation le relevé des potentiels et des courants anodiques et cathodiques pour plusieurs tensions délivrées par le générateur. Remarquons que notre système fonctionne en électrolyse. [On reprend ici quelques points pour compléter la courbe.](#) Les potentiels  $E_a$  et  $E_c$  étant mesurés par rapport à l'ECS, il faut les augmenter de  $E_{ECS} = 0,244V$  si on entend les tracer dans le cadre de la référence usuelle de potentiel  $E_{ESH} = 0V$ .

**Bonus : milieu acide ?** On peut se placer en milieu acide pour éviter la précipitation d'hydroxydes de fer et donc la passivation. Pour cela on peut utiliser de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , qui joue aussi le rôle d'électrolyte support. Mais la force ionique de la solution augmente, ce qui peut changer les activités donc les potentiels à courant nul. Mais comme ici le couple met en jeu deux ions, si le rapport des coefs d'activités est proche de 1, cela ne change rien.

**Bonus : stabilité du fer II et sel de Mohr** A l'aide du diagramme E-pH on constate que le fer II est oxydé par le dioxygène de l'air. Ainsi, une solution d'ions fer II n'est pas stable. Le sel de Mohr ou alun de fer(II), est un solide ionique hydraté de formule chimique  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Il est formé des ions fer(II), ammonium et sulfate. Il existe à l'état naturel, sous le nom de mohrite. Le sel de Mohr est couramment utilisé à la place du sulfate de fer(II)  $FeSO_4$  car ils libèrent tous deux des ions ferreux  $Fe^{2+}$  en solution mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que  $FeSO_4$  : dans le sel de Mohr, le fer est complexé sous la forme ionique  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ . Les ions supplémentaires rendent le milieu plus conducteur et ne gênent pas la réaction.

**Potentiel à intensité nulle** Lorsque l'intensité est nulle et que les deux espèces du couple sont présentes, le potentiel à l'équilibre est alors égal au potentiel de Nernst. *Sinon, il y a une correction de type Debye-Hückel pour les coefficients d'activité qu'il faut prendre en compte.* Le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  est légèrement en deçà du potentiel de référence du couple  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$ . Quand on s'écarte de l'équilibre, le courant augmente donc la vitesse de réaction augmente.

**Bonus : cas où le potentiel d'équilibre n'est pas défini, potentiel de demi-vague**  $\Delta$  Fosset. Cette situation est rencontrée lorsque le couple d'oxydoréduction est constitué de deux espèces solubles et qu'un seul partenaire est présent en solution. Cela n'empêche pas d'observer la réaction d'oxydoréduction qui consomme l'espèce présente en solution pour produire celle qui en est absente. Pour positionner la courbe intensité/potentiel, il est utile d'introduire la notion de potentiel de demi-vague qui est défini dans ce cas comme le potentiel où le courant observé est la moitié du courant de diffusion limite. Dans le cas des systèmes rapides où oxydant et réducteur sont solubles et de coefficient de diffusion voisin, le potentiel de demi-vague est proche du potentiel standard du couple (après correction éventuelle due aux coefficients d'activité). Dans le cas général, le potentiel de demi-vague est défini comme le potentiel où le courant observé est la demi-somme des courants limites de diffusion cathodique et anodique

**Bonus : effet de la température** La température modifie les potentiels de Nernst. Les exponentielles de Butler-Volmer changent : ça monte plus vite. Le palier de diffusion peut changer à cause de la variation du coefficient de diffusion.

↓ Qu'est-ce qui limite le courant ?

## 2.2 Paliers de diffusion

**Cas du solvant/métal** Si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond à l'électrode elle-même, comme le couple  $Cu^{2+}/Cu$  sur électrode de cuivre ou si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, comme l'eau en oxydation. Dans ce cas, le courant croît sans jamais atteindre de palier de diffusion. [Dessiner une allure, par exemple pour le solvant.](#)

**Transport des espèces en solution** Les modes de transport sont la diffusion, la convection et la migration. Pour des espèces en solution, le problème de transport de l'oxydant et du réducteur se pose. Comme on n'agit pas, il n'y a pas de convection. De plus, la migration est assurée par l'électrolyte support, le seul mécanisme restant est la diffusion. Il faut donc comparer la vitesse du transport de matière à celle de la réaction d'oxydo-réduction.

**Palier de diffusion** Lorsque le transport de matière par diffusion limite la cinétique, [Schéma ou animation](#), il y a apparition d'un palier : la cinétique de la réaction, traduite pas  $i$ , ne dépend pas de  $E$ , mais uniquement du transport de matière. La hauteur du palier dépend expérimentalement

- du nombre d'électrons échangés ;
- de la concentration de l'espèce étant consommée ;
- du coefficient de diffusion de l'espèce consommée la diffusion de particules est hors-programme en MP ;

:

$$i_a \propto n[\text{Red}]$$

Comme ces paliers sont liés au coefficient de diffusion, ils sont appelés paliers de diffusion. **ODG:**  $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\delta \sim 10 \mu \text{ m} \rightarrow j_{lim} \sim 100 \text{ A/m}^2$ .

### Conclusion

Lorsque l'espèce consommée n'est pas l'électrode métallique elle-même ou le solvant, le facteur limitant le courant à haute intensité est le transport de matière : on observe un palier de diffusion.

On a considéré le cas où la diffusion est l'étape cinétiquement déterminante. Que se passe-t-il quand la cinétique de réaction correspond à l'étape cinétiquement déterminante de la réaction ?

## 2.3 Influence du transfert de charges

**Système rapide** Le système que nous avons vu était rapide : un intensité non négligeable apparaît dès le potentiel s'écarte du potentiel de Nernst. Ce n'est pas le cas partout.

**Système lent, rapide** Il y a alors deux allures possibles :

- il faut appliquer une surtension  $\eta = E - E_{Nernst}$  très faible pour avoir une intensité significativement non nulle, le système est dit rapide ; *Seuls les systèmes rapides ont un potentiel d'équilibre (c'est-à-dire à courant nul) bien défini ; c'est pourquoi les électrodes de référence sont toujours constituées de systèmes rapides comme le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  sur une électrode de platine.*
- il faut appliquer une surtension  $\eta$  non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle, le système est dit lent. *L'aspect négligeable du courant est un critère arbitraire qu'il faut choisir. On peut soit prendre une valeur quelconque, soit prendre une fraction du courant limite obtenu au pallier de diffusion. Il n'y a pas vraiment de critère quantitatif pour définir cette notion*

La nature rapide ou lente du système dépend du couple, de la nature de l'électrode et de l'électrolyte. Ce ne sont pas les couples qui sont lents/rapides mais le système {couple, électrode, électrolyte}. Par exemple, le système électrochimique  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  est rapide sur platine, lent sur plomb et graphite. **ODG:** [On montre des odg de surtensions pour le H2, H+ sur diaporama.](#) *La lenteur d'un système peut être due à l'existence de liaisons chimiques rompues/changement de structure (autre que transfert d'électron), la nature de l'électrode, le solvant, la présence d'autres ions. Ainsi on peut justifier que  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est souvent rapide car il n'y a pas de changement de structure.*

**Surtension seuil, surtension à courant quelconque** Le phénomène de seuil des système lents est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, c'est-à-dire à la lenteur de la réaction électrochimique. En effet, la réaction électrochimique s'accompagne d'une énergie potentielle d'activation car l'électron (ou les électrons) passe nécessairement par un état de forte instabilité lorsqu'il n'est ni dans l'espèce chimique ni dans l'électrode. Cela se traduit graphiquement sur la courbe I-E par une surtension non négligeable, qu'on peut définir un palier d'intensité arbitraire à atteindre par rapport à l'équilibre. On définira ainsi pour la cathode la surtension  $\eta_c$  par :

$$\eta_c = E'_c - E_{eq}$$

Avec  $E_{eq}$  la tension donnée par le potentiel de Nernst et  $E'_c$  la tension à appliquer pour observer la réaction à la cathode. On définit de même la surtension anodique par  $\eta_a = E'_a - E_{eq}$ . La surtension anodique est positive par convention. La surtension cathodique est négative. On définit aussi les surtensions à courant quelconque  $\eta(i)$ .

### Surtension

↗ Cachau. On montre les surtensions pour les couples de l'eau sur la manip. précédente.

↓ *Quel est le rôle des courbes du solvant ?*

## 2.4 Mur du solvant

**Additivité** Pour plusieurs réactions d'oxydation/réduction à la même électrode, il y a additivité des courants. On va considérer les couples du solvant. [Ecrire ou projeter les couples de l'eau.](#)

**Mur du solvant** Lorsque le couple rédox fait intervenir l'eau (soit en oxydation, soit en réduction), la diffusion de l'eau vers l'électrode n'est jamais l'étape cinétiquement limitante. Le courant peut alors atteindre des valeurs très importantes : c'est le « mur » du solvant. La position du mur dépend du pH (-0.06 pH en V) mais surtout des surtensions. [On peut montrer ceux de l'eau sur la courbe du fer, penser à préciser qu'on appelle ça un mur parce qu'on ne peut dépasser le potentiel à moins d'avoir des courants endommageant le système.](#)

**Pourquoi est-ce un mur ?** On ne peut observer l'oxydation (respectivement la réduction) d'une espèce dont la courbe intensité-potential se situerait à des potentiels plus élevés (respectivement plus faibles) que ceux de la partie anodique (respectivement cathodique) de l'eau. *Pour repousser le mur du solvant, pour la synthèse du dichlore par exemple, on peut augmenter les surtensions anodiques/cathodiques (en changeant les électrodes ou en faisant barboter du diazote ou de l'argon pour chasser O<sub>2</sub>).* **ODG:** le domaine d'électroinactivité de l'eau va de  $E_c = -0.13V$  à  $E_a = 1.94V$  à  $pH=1$  sur platine platiné où  $\eta_c = -70mV$  et  $\eta_a = 770mV$ .

↓ *La courbe relative à la réduction de l'eau joue un rôle particulièrement important dans l'étude de la corrosion d'un métal. Nous pouvons maintenant analyser les phénomènes électrochimiques à la lumière des courbes  $i(E)$ .*

## 3 Applications

### 3.1 Corrosion humide et vitesse de corrosion

**Objectif** On revient sur l'expérience introductive : on avait vu que la corrosion du magnésium est beaucoup plus rapide que celle du plomb.

**Potentiel mixte et courant de corrosion** On peut interpréter la corrosion avec les diagramme I/E. Ici, on est dans un cas où une seule électrode est présente : les courbes qui interviennent sont donc l'oxydation du métal et la réduction de l'eau sur électrode du même métal. [On montre la courbe I-E du magnésium.](#) On place donc les courbes de l'eau et du métal considéré. Comment trouver le point de fonctionnement ?

- la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont « produits et consommés à la même vitesse », ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique ;
- le potentiel en un point donné ne peut prendre qu'une unique valeur pour le métal, donc il est égal pour les deux couples : on parle alors de potentiel mixte ou potentiel de corrosion dans ce contexte.

**Courbe I/E du magnésium** Dans le cas du magnésium, sur lequel les systèmes sont rapides, on voit un courant de corrosion non nul.

**Courbe I/E du plomb** Dans le cas du plomb, la surtension de H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> est assez grande pour que le point de fonctionnement se trouve à  $i \simeq 0$ . On explique pourquoi la cinétique de l'oxydation du plomb est lente.

### 3.2 Protection par anode sacrificielle

↗ Grecias p214, JFLM 1 pour l'expérience

**Protection par anode sacrificielle** Heureusement, la cinétique peut nous donner des pistes pour protéger un métal, notamment en mettant dans le système un autre métal qui sera cinétiquement plus favorable à la réaction d'oxydation : c'est la protection par anode sacrificielle. [On montre la courbe sur transparent](#) La surtension de la réduction de H<sup>+</sup> dépend du métal. La réaction d'oxydation du Zn et de réduction de H<sup>+</sup> sur une électrode de fer est celle qui est cinétiquement la plus favorable et qui va avoir lieu.



### Protection du fer par anode sacrificielle en zinc

⚡ JFLM 1 p218 (suivre celui là, il est plus rapide et qualitatif), Cachau p170, Sarrazin-Verdaguer p.290,

*Pour les tests caractéristiques, on pourrait vouloir faire du zèle et montrer un tube témoin préparé en préparation*

**Expérience** Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=a8rR1s3Mc50> On fait un schéma au tableau. On prépare deux verres de 40 g d'eau distillée avec 5g de sel NaCl, avec une plaque de fe. Dans un verre on ajoute un bout de zinc en contact avec le fer et on attend.

**Résultats** Le verre sans zinc a pris une coloration orange qui indique la présence de l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  tandis que l'autre est limpide. On peut tester la présence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  en ajoutant HCl pour former  $\text{Fe}^{3+}$



puis du thiocyanate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{SCN}$  pour former un complexe rouge



*On utilise principalement le thiocyanate d'ammonium en agriculture dans la fabrication des herbicides, notamment en combinaison avec de l'aminotriazole.*

↓ Dans le cas du contact entre deux métaux, le caractère différentiel de la corrosion ne peut s'expliquer qu'avec les courbes intensité-potentiel.

**Mise en contact des métaux : interprétation I/E** Si les métaux ne sont pas en contact, on a la situation séparée de deux corrosions simultanées. On montre les courbes I/E. Par contre, dès que l'on met en contact, il faut que les potentiels des deux électrodes soient égaux. On montre les courbes I/E correspondantes. La condition est  $i_A(\text{Zn}) + i_A(\text{Fe}) + i_C(\text{Zn}) + i_C(\text{Fe}) = 0$  Graphiquement, on voit que cela entraîne un arrêt de la corrosion pour l'une et une accélération massive pour le plus réducteur. Un courant circule alors dans le système. On comprend donc que le nouveau système correspond à un courant de corrosion bien plus important !

**Protection par anode sacrificielle** La première idée vient de la pile galvanique que l'on a étudié précédemment : en présence de zinc, la corrosion du fer est stoppée par exemple, tandis que celle du Zn est accélérée. Si ce que l'on cherche à protéger est le fer, on peut donc tout simplement le mettre au contact d'un peu de zinc pour empêcher sa corrosion. Pour protéger un métal donné, il suffit d'en trouver un plus réducteur. *Cela ne contredit pas le fait que le zinc est inerte en milieu acide pour des raisons cinétique. Il y a toujours surtension sur la réduction de  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$  mais pendant la protection, la réduction se fait sur le fer.*

**Application : coque des bateaux** Cette méthode est très utilisée par exemple pour la protection contre la rouille des navires, et plus généralement de toute pièce métallique immergée en milieu marin. C'est cette méthode qui est utilisée pour protéger la coque et autres parties métalliques de bateaux : des anodes sacrificielles (généralement en zinc pour les coques en fer) sont directement vissées à la coque à protéger et régulièrement remplacées, comme celle présentée au début de cette leçon dont le rôle est de protéger l'hélice du bateau de la corrosion. On montre des photos avant/après

**Bonus : non-passivation du zinc sacrificiel** Comme l'eau est réduite au voisinage direct du fer plutôt que du zinc, la précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ne peut avoir lieu ... et de plus en milieu marin on est hors du domaine de passivation.

### Inconvénients de la protection par anode sacrificielle

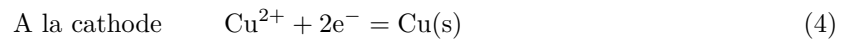
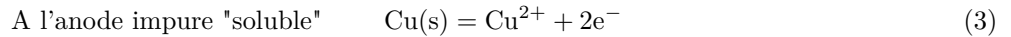
- Consommation d'un autre métal, sacrifié (d'où le nom), ce qui a un coût.
- Dégagement gazeux à la surface du métal à protéger, qui peut entraîner une fragilisation du réseau cristallin

**Bonus : Galvanisation, électrozingage** Cette forme de protection est utilisée dans l'industrie pour protéger les carrosseries des voitures, via une technique appelée galvanisation, qui consiste à plonger la pièce de fer dans un bain de zinc fondu (450 °C). C'est plus efficace qu'une protection par revêtement car en cas de dommage de lu revêtement, le fer est oxydé. Alors que si le zinc est endommagé, c'est toujours le zinc qui est oxydé. Une autre méthode, de plus en plus employée, est l'électrozingage : on réalise alors un dépôt électrolytique de zinc, la pièce à zinguer jouant le rôle de cathode, l'anode étant du zinc très pur. Le bain électrolytique est une solution concentrée de  $\text{Zn}(\text{II})$ .

### 3.3 Electrolyse

**Principe de l'électrolyse** Une électrolyse consiste à tirer profit de l'énergie électrique fournie par une alimentation électrique pour réaliser une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement défavorisée. *Entre l'électrolyse et la pile, le signe + et - des électrodes change.*

**Electroraffinage du cuivre** L'objectif d'obtenir du cuivre pur à partir de cuivre impur issues soit de la filière de fabrication du cuivre (production primaire par pyrométallurgie qui conduit à du cuivre de pureté 95 % à 98 %), soit de la filière du cuivre recyclé (production secondaire). La technique permet d'obtenir des cathodes de cuivre de pureté supérieure à 99,9 %. Les réactions mises en jeu sont



S'il ne reste pas beaucoup de temps, on peut juste préparer un schéma à commenter et discuter les courbes I/E et les impuretés, en donnant des ordres de grandeur.

#### Purification du cuivre

✦ Porteu-de-Buchère p190, Fosset p320, JFLM 2 p226

**Protocole** Peser avec précision la plaque de cuivre. Relier la plaque de cuivre au pôle + du générateur, l'électrode de graphite au pôle - et plonger les électrodes dans la solution de sulfate de cuivre à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Placer un milliampèremètre dans le circuit. Régler l'alimentation de telle sorte à obtenir une valeur stable du courant de l'ordre de 200mA (noter sa valeur) et enclencher le chronomètre. Après environ 15 minutes, arrêter l'électrolyse en notant précisément le temps  $\Delta t$  écoulé. Observer le dépôt rouge de cuivre déposé sur l'électrode de graphite. Essayer soigneusement la plaque de cuivre. La peser avec précision. Soit  $\Delta m_{\text{Cu}}$  la variation de masse obtenue entre le début et la fin de l'électrolyse.

**Montage** On commente le schéma. On a réalisé une cellule d'électrolyse avec une large lame de cuivre et de graphite. On introduit une solution de sulfate de cuivre concentré. On impose une ddp de 1V.

**Exemple de résultats** Une expérience a conduit aux résultats suivants :

$$\Delta m_{\text{Cu}} = -0,059\text{g}; I = 180\text{mA}; \Delta t = 16\text{minutes}$$

**Electrolyse à anode soluble** Cette électrolyse est dite « à anode soluble » du fait du passage en solution du cuivre placé à l'anode. *En utilisant un fil de cuivre très fin à l'anode, il est d'ailleurs possible de montrer la spectaculaire désagrégation du fil au cours de l'électrolyse. Il est également possible d'utiliser une cathode en cuivre. L'emploi du graphite permet néanmoins de mieux observer le dépôt de cuivre.*

**Application industrielle** Ce procédé est industriellement employé pour la purification du cuivre, qualifiée d'affinage selon le vocabulaire propre à la métallurgie : l'électrode de cuivre à purifier est placée à l'anode et le cuivre pur se redépose à la cathode. La technique permet d'obtenir des cathodes de cuivre de pureté supérieure à 99,9% à partir d'anodes issues soit de la filière de fabrication du cuivre (production primaire par pyrométallurgie qui conduit à du cuivre de pureté 95% à 98%), soit de la filière du cuivre recyclé (production secondaire). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30% et 40% du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes...) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

**Courbe I/E** La tension imposée est

$$U = \Delta E_{\text{Nernst}} + \eta_a + \eta_c + ri$$

.  $\Delta E_{\text{Nernst}} = 0$  car c'est le même couple qui est en jeu.

#### Impuretés

- A l'anode, le cuivre s'oxyde. De plus, les impuretés type Ni s'oxydent aussi et passent en solution sous forme  $\text{Ni}^{2+}$ . De plus, les ions  $\text{Ag}^+$  se réduiraient s'il y en avait.

- En fait, d'une part, Les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , qui eux sont effectivement en solution, ne peuvent être réduits à la cathode car il faudrait que le potentiel de l'électrode ait une valeur inférieure à  $E_c$  (pointillés). Pour la valeur du potentiel de l'anode, les impuretés Ag ne peuvent pas être oxydés et ne passent pas en solution. Celles-ci se trouvent dans les insolubles en fond de cuve d'électrolyse.
- En résumé, la purification intervient donc parce que les impuretés plus difficilement oxydables (Ag, Au, Pt) ne passent pas en solution (pointillés), et que les impuretés plus difficilement réduites ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.) ne se déposent pas à la cathode.

**Bonus : Application : batteries au lithium** C'est pour cela que les batterie au lithium (toute l'électronique, ordinateurs, téléphones) ont un électrolyte organique ou un polymère gélifié.

↓ Analysons l'expérience.

### Purification du cuivre

♣ JFLM 2 p226, Porteu-de-Buchère p190, Fosset p320,

**Présentation** En préparation, on a préparé une électrode de cuivre en la décapant, puis en trempant quelques instants un de ses coins dans une solution de nitrate d'argent. Le  $E_0$  du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0,80V) est supérieur à celui du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (0,34 V). Le dépôt d'argent est donc spontané. On a pesé précisément cette électrode qui sera l'anode à purifier. Préparer une cellule d'électrolyse avec cette électrode impure, et une autre électrode en cuivre décapée et précisément pesée. *Il ne doit rien avoir de perceptible aux électrodes (pas de dégagement de gaz).* Au bout de quelques minutes, constater que le coin argenté n'a pas disparu, comme prévu. *On pourrait déposer le cuivre sur une électrode de graphite pour mieux observer le dépôt de cuivre*

**Exploitation** Après lavage et séchage, on pèse les électrodes. On calcule alors le rendement faradique.

**Bonus : électrode de graphite** Si on utilise une électrode de graphite, le Cu se dépose dessus. Or le système  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  sur Cu est rapide donc le système devient de plus en plus rapide : la surtension diminue et l'intensité augmente pendant l'électrolyse.

**Exploitation** Le nombre de moles de cuivre qui a disparu est donc :

$$(n_{\text{Cu}})_{\text{disparu}} = \frac{|\Delta m_{\text{Cu}}|}{M_{\text{Cu}}} = \frac{0,059}{63,5} = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Par ailleurs le nombre de moles d'électrons échangés au cours de cette électrolyse peut être calculé selon :

$$(n_{e^-})_{\text{échangés}} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = \frac{0,18 \times 16 \times 60}{96500} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Rendement faradique** La vitesse du transfert d'électrons à travers l'interface métal-solution engendre un courant qui lui est proportionnel : il s'agit de la loi de Faraday. Nous parlons ici de processus faradique, lorsque le courant est issu d'une réaction d'oxydoréduction. Cependant il ne s'agit pas de la seule source de courant. *Un processus non faradique implique seulement un réarrangement de charge, et non une réaction chimique. Il regroupe à la fois les effets résistifs (comme tout support matériel, le milieu n'a pas une conduction parfaite et s'oppose au mouvement des électrons.) et les effets capacitifs que nous pouvons expliquer grâce au modèle de la double couche électrochimique. Le conducteur ne permettant les excès de charge qu'en surface, une couche au contact du métal se charge avec des ions pour assurer l'électroneutralité locale. Le modèle le plus simple est de considérer la double-couche par un condensateur comprenant par définition 2 plaques chargées séparées d'une distance caractéristique. Il s'agit du modèle du Helmholtz.* Par ailleurs d'autres réactions d'oxydo-réduction non souhaitées peuvent avoir lieu. Il est donc important dans la pratique de privilégier au maximum les processus faradiques. Comme dans la première partie, il est intéressant de calculer le rendement du dispositif. Il est ici donné par

$$\eta_{\text{faradique}} = \frac{Q_{\text{reaction}}}{Q_{\text{tot}}}$$

où :  $Q_{\text{reaction}}$  est la charge qui a participé à la réaction d'intérêt (ici la réduction du cuivre) et  $Q_{\text{tot}}$  la charge totale ayant circulé. Ces 2 grandeurs sont données par les relations :

$$Q_{\text{tot}} = \int i dt \quad \text{et} \quad : \quad Q_{\text{reaction}} = \frac{2\mathcal{F}\Delta m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

On trouve .... Il est inférieur à 1 à cause des processus non-faradiques et de l'électrolyse du solvant.

**Discussion du coût de l'affinage, recyclage** L'affinage électrochimique du cuivre permet sa purification avec une consommation électrique de seulement 250 kWh par tonne de cuivre. Ce faible coût s'explique fait que la tension entre les électrodes est basse (0,3 V en pratique). Étant donné son importance et son coût croissant, le cuivre issu du recyclage prend une place de plus en plus grande et représente actuellement entre 30 % et 40 % du cuivre utilisé. Cette filière est d'autant plus valorisable que le cuivre est recyclable à l'infini et que l'on diminue largement ainsi la consommation d'énergie et la production de gaz à effet de serre par rapport à la production primaire. Les différents déchets (câbles, débris, tubes...) sont fondus avec grillages des résidus, agglomérés puis coulés en anodes pour l'affinage par électrolyse, selon le principe décrit ici.

## Conclusion

On a vu au cours de cette leçon qu'en plus de l'aspect thermodynamique des réactions d'oxydoréduction, il faut prendre en compte l'aspect cinétique pour les comprendre entièrement. En effet, il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement. Nous avons introduit des notions de cinétiques électrochimiques par l'intermédiaire de courbes intensité-potentiel et avons utilisé ces courbes pour expliquer deux types de réactions : les réactions forcées avec l'électrolyse et les réactions spontanées avec le phénomène de corrosion. Nous avons vu que des protections contre la corrosion sont possibles, notamment grâce aux procédés à anode soluble. Il existe d'autres procédés de protection tel que le revêtement, la passivation ou encore la protection électrochimique par courant imposé.

**Cinétique et thermodynamique** Soit les réactions observées sont compatibles avec les prévisions thermodynamiques, mais elles sont lentes (attaque de Fe ou Zn par une solution acide) ou nécessitent un apport énergétique supérieur à ce que prévoit la thermodynamique (électrolyse avec surtensions). Soit la lenteur de certaines réactions fait que ce qu'on observe est en contradiction avec les prévisions thermodynamiques, ce qui n'est pas nécessairement regrettable. Exemples en électrolyse : dépôt cathodique de zinc au lieu de la formation de dihydrogène ou production anodique de dichlore plutôt que de dioxygène. L'accumulateur au plomb ne pourrait pas fonctionner si le couple  $H^+/H_2$  était rapide sur Pb. Enfin, en contrôle thermodynamique, Zn et Fe, en contact ou pas, seraient oxydés par  $H^+$  : seules les courbes intensité-potentiel permettent d'expliquer la protection du fer par le zinc (le potentiel mixte qui s'établit correspond au domaine d'immunité de fer).

**Ouverture :** On peut utiliser ces courbes aussi pour prévoir le fonctionnement de dispositifs qui mettent en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique tels que les électrolyseurs, les piles, les accumulateurs, ce qui sera l'objet de notre prochaine leçon. Ou sinon, corrosion, protections...

## Compléments

### Questions

- Pourquoi le potentiel de Nernst d'une solution de sulfate de fer 2 et 3 n'est pas de 0.77V ? Force ionique, coefficients d'activité.
- Comment peut on calculer le potentiel et l'intensité de corrosion ?
- Comment faites vous la distinction couple lent rapide dans le cas où vous ne pouvez pas définir un potentiel de demi-vague ?
- Qu'est-ce qu'un système dans un 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 affiché sur la courbe c'est celui mesuré ? Décalage ECS.
- Qu'est ce qui se passe si on chauffe ? Comment est modifié l'allure de la courbe ?
- **Courbe IE** Avez-vous mis de l'acide dans le bécher (pour la courbe  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ), oui/non, pourquoi ? Et pour le couple de l'eau vous avez fait quoi exactement ? Le potentiel dépend-il du pH ?

- Qu'est ce que le sel de Mohr, composition ? (il s'avère que les techniciens ne m'avaient pas amené du sel de Mohr mais directement une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ).
- Faut-il agiter pendant la mesure, oui/non, pourquoi ? De quoi dépendent les paliers de diffusion ?
- Pourquoi fait-on buller de l'azote ou de l'argon ?
- Interpréter la différence entre les piles et les accumulateurs avec des courbes I/E. Quel peut-être le rôle du solvant dans la différence de comportement ? La recharge peut être hors mur du solvant. D'après le diagramme i-E que si on rechargeait une pile, on formerait  $\text{H}_2$  par réduction de l'eau (danger, risque d'explosion)
- Quel est le principe d'un dosage ampérométrique ? Dans quel cas peut-on effectuer un dosage suivi par potentiométrie à courant nul ?
- Comment peut-on expliquer l'existence de surtensions-seuil ? La réaction électrochimique s'accompagne d'une énergie potentielle d'activation car l'électron (ou les électrons) passe nécessairement par un état de forte instabilité lorsqu'il n'est ni dans l'espèce chimique ni dans l'électrode.
- **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  $\text{Fe}^{2+}$  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-potentiel 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  $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$  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. Les réactifs sont transportés par convection.
- **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.
- Pourquoi rajouter un deuxième voltmètre lors de l'obtention de la courbe i-E du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ?
- Comment trouver le signe des  $i_a$  et  $i_c$  ? Unité de ces deux grandeurs ? (j'avais oublié de parler de la convention pour le sens du courant dans les électrodes)
- Vous avez parlé de migration ? Qu'est ce que c'est ? Quel autre nom (conduction électrique) ?
- Différence entre  $j_a$  et  $j_D$  ? Unités ?
- Définissez le domaine d'électroneutralité du solvant ? (ne pas oublier de mentionner les surtensions)
- D'autres exemples de protection ?
- Qu'obtient on quand on électrolyse de l'eau salée ? (dichlore) Manip quantitative avec de la production de gaz ?

- Les courbes  $i$ - $E$  sont-elles reproductibles? (non)
- L'agitation modifie-t-elle les valeurs d'une courbe  $i$ - $E$ ? oui le transport des ions par convection, le palier de diffusion change
- Existe-t-il un moyen plus rapide? (utiliser latis-pro)
- Pourquoi le système  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est rapide? (pas de changement physico-chimique, réaction très simple)
- En quoi l'électrode modifie le caractère lent ou rapide? (surface active de l'électrode -en plus du matériau)
- Est-il préférable de décaper les électrodes? (quand on utilise autre chose que du platine, oui)
- Pourquoi ne faut-il pas d'intensité dans l'électrode de référence? (elle ne joue plus le rôle de référence, ça fausse la mesure et ça abîme l'électrode) Qu'est-ce qu'un système dans un 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  $\text{Fe}^{2+}$  s'agit-il d'un blocage cinétique? Le potentiel affiché sur la courbe c'est celui mesuré? Qu'est ce qui se passe si on chauffe? Comment est modifié l'allure de la courbe? Avez-vous mis de l'acide dans le bécher (pour la courbe  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), oui/non, pourquoi? Et pour le couple de l'eau vous avez fait quoi exactement? Le potentiel dépend-il du pH? Qu'est ce que le sel de Mohr, composition? (il s'avère que les techniciens ne m'avaient pas amené du sel de Mohr mais directement une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ). Faut-il agiter pendant la mesure, oui/non, pourquoi? De quoi dépendent les paliers de diffusion? Pourquoi fait-on buller de l'azote ou de l'argon? chasser  $\text{O}_2$  qui fait une vague de réduction
- exploitations des courbes courant potentiel, sur le transport dans la solution (migration, convection, diffusion) sur le fait de savoir s'il faut agiter ou pas Pourquoi le potentiel de Nernst d'une solution de sulfate de fer 2 et 3 n'est pas de 0.77V? Comment peut on calculer le potentiel et l'intensité de corrosion? Comment faites vous la distinction couple lent rapide dans le cas où vous ne pouvez pas définir un potentiel de demi-vague?

## Commentaires

Il vaut mieux parler de conduction électrique que de migration.

Réaliser les courbes  $i$ - $E$  avec Latispro.

Plus justifier l'intérêt de l'étude de la cinétique rédox (stockage de l'énergie, recherche actuelle).

ODG pour les surtensions, superposer des courbes pour un même couple sur une électrode différente

Plus développer les applications

Pas utile de trop insister sur le transport de matière.

## Questions : Rémi

- Choix de la structure de la leçon?
- quelles sont les difficultés des élèves que vous attendez sur ce chapitre?
- Pourquoi faire des expériences en vidéos et pas les faire soit même au début?
- Allure typique de la courbe  $I$ - $E$ ? Est-ce vraiment une allure typique? Qu'est ce qu'il faudrait alors dessiner?
- Est-ce que cela a un sens de dire qu'on augmente ou pas la surtension?
- QU'est ce qui impose  $i_c = -i_a$ ?
- Est-ce volontaire d'omettre des schémas pour les modes de transports?
- Dans le bécher il y a  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et pas d'électrolyte support?
- Pourquoi la courbe  $i$ - $E$  est différente de celle pour un dipôle électrique?
- question sur l'ECS : pouvez-vous donner un autre exemple d'électrode de référence?
- Pourquoi le courant baisse dans la manipulation montage à 3 électrode?
- Définition d'une électrode?
- Pour les systèmes lents et rapides, qu'est ce qu'il se passe au niveau microscopique?

- Formule de l'hexacyanoferrate ?
- question sur le fichier python : le potentiel à  $i=0$  dépend-il de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  ? Pourquoi ?
- QVR : Des copies se ressemblent fortement après un DS, que faite-vous ?
- Attention, cette leçon est longue et il faut tout de même passer du temps sur la lecture et l'interprétation des courbes  $iE$ . Distiller les applications tout au long de la leçon, en traiter un nombre limité mais de manière bien rigoureuse.