

LC28 - Cinétique électrochimique (CPGE)

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- ⚡ *Chimie tout-en-un PSI, 2017 Fosset* → L'essentiel
- ⚡ *Electrochimie, 2e édition Miomandre* → Va très loin, faut pas s'y perdre
- ⚡ *Des expériences de la famille Réd-ox, 2e édition Cachau-Herreillat* → Expériences
- ⚡ http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_electrochimie.pdf → Cours de Martin Vérot, très utile.

Pré-requis

Niveau L2

- Thermodynamique chimique (électrodes, couples, Nernst...)
- Diagramme E-pH
- Expression de la vitesse de réaction
- Diffusion
- Titrages
- Accumulateur (si on a le temps pour l'accu au plomb)

Expériences

- 🔥 Réduction de l'eau sur Fe, Pt et la limaille de Fe
- 🔥 Montage à 3 électrodes, Fe
- 🔥 Dosage potentiométrique du sel de Mohr par le cérium
- 🔥 Accu au plomb

Table des matières

1	Vitesse de réaction	4
1.1	Définition	4
1.2	Montage à trois électrodes	5
2	Courbes intensité-potentiel	5
2.1	Mesure expérimentale	5
2.2	Limite par transfert de charge	6
2.3	Limite par transfert de matière	6
2.4	Construction	6
3	Applications	6
3.1	Dosage potentiométrique	7
3.2	Accumulateur	7
4	Commentaire prépa oral	8
5	Questions	8

Programmes

La différence entre MP et PSI c'est l'utilisation de la loi de Fick pour les paliers de diffusion

Notions et contenus (PSI)	Capacités exigibles
Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
<p>Surtension.</p> <p>Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :</p> <ul style="list-style-type: none"> • systèmes rapides et systèmes lents ; • nature de l'électrode ; • courant limite de diffusion ; • vagues successives ; • mur du solvant. 	<p>Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.</p> <p>Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>Identifier des paliers de diffusion sur des relevés expérimentaux. Avec la loi de Fick, relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode.</p> <p>Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions de « seuil ».</p> <p>Mettre en oeuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel</p>

Intro pédagogique

Se place en PSI, après avoir parlé d'E-pH.

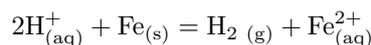
Bien traiter toutes les subtilités dans un premier temps, avec des expériences illustratives.

Applications, la première étant d'intérêt pratique : le titrage potentiométrique à courant nul.

Intro

Reste à faire : Diapo, exp.

On commence par présenter un diagramme E-pH sur slide, celui du fer : <http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php>. Il est instable dans l'eau.



Réduction de l'eau par le fer



⊙ 30 s

Un clou est plongé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 1 mol/L. On montre ça avec une Flexcam, il ne se passe pas grand-chose, cette vidéo pour le prouver : https://youtu.be/g_M6012VALI?t=382

Rajout de platine au contact : les bulles se dégagent dessus. C'est ici qu'à lieu la réduction de l'eau, les électrons vont du clou au Pt. (pas de vidéo malheureusement !)

→ Thermodynamiquement c'est surprenant ! C'est comme pour tout en thermo, on n'a pas encore considéré la cinétique.

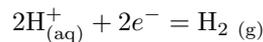
Problématique : Comment modéliser la cinétique électrochimique ? Peut-on dégager des objets permettant l'étude de ces réactions ?

1 Vitesse de réaction

1.1 Définition

Source : (Fosset p. 318), Miomandre p. 56, Martin Vérot p. 38

Regardons la vitesse de réaction de



$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{-1}{2} \frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} = \frac{-1}{2} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

On peut lier le nombre d'électrons de stoechio n à la charge consommée de cette manière :

$$dn_{e^-} = dQ / \underbrace{\mathcal{F}}_{\text{Charge } Q \text{ dans 1 mole}}$$

On en déduit :

$$v = \frac{-i}{2\mathcal{F}}$$

Le signe : un peu arbitraire, ça dépend de comment la réaction est définie. Par convention : $i_{Ox} > 0$, $i_{Red} < 0$. Ce qu'il se passe à la cathode : réduction. Ce qu'il se passe à l'anode : oxydation.

Quand les deux coexistent en même temps : $v_{Ox \rightarrow red} = v_{Red} - v_{Ox} = \frac{\overbrace{i_{Ox} + i_{Red}}^i}{-n\mathcal{F}}$

Attention, aux US les conventions sont inversées.

On voit une belle dépendance en n . Existe-t-il d'autres paramètres évidents ?

Importance de la surface de contact



⊙ 30 s

Avec Flexcam : Dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L, sont plongés un clou et de la li-maille de fer. L'expérience parle de soi-même ! <https://www.youtube.com/watch?v=gCgfroLs2xc>, à comparer à l'expérience introductive.

-Passage au courant surfacique, très utile pour des études générales, mais difficile d'accès. C'est pour ça qu'on va souvent travailler avec des courants totaux, qui est plus simple d'utilisation.

Transition : Okay, on a les bases, la vitesse dépend de l'intensité. Mais qu'est-ce qui nous dicte le profil d'intensité ? Pourquoi l'expérience intro marchait-elle sur du Platine mais pas du fer ? On va étudier la dépendance en potentiel.

1.2 Montage à trois électrodes

Source : Fosset p. 319, Vérot p. 39, (Miomandre p. 119, des précisions)

-Bien motiver son intérêt ! On peut faire une mesure à deux électrodes ? Faisons le dessin, un générateur de tension et un voltmètre en parallèle reliés à deux électrodes, l'électrode de référence et l'électrode de travail. Si on fait ça, on fait passer du courant dans l'électrode de référence, ça peut changer sa composition...

⇒ Mesure à trois électrodes, on change notre schéma en le schéma de Vérot p. 39.

Utilité pour baisser la chute ohmique ?

Transition : Hé bien regardons quelle tête ça a !

2 Courbes intensité-potentiel

2.1 Mesure expérimentale

Source : Vérot p. 39, Fosset p. 322

Système électrochimique : Donnée d'un couple red-ox et d'un matériau conducteur sur lequel le couple en question est étudié.

Schéma de ce que l'on a en solution (dont l'électrolyte ! et mentionner son intérêt).

Courbes i-E du système $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

↗ Cachau p. 256

⊖ 3 min

L'expérience deux pages plus loin semble plus complète, mais ne l'ayant jamais testée, je ne sais pas comment elle marche. A voir.

RAS, on suit le protocole. On fait quelques points en direct. Ne pas agiter pendant la mesure.

Remarque : "Il est conseillé de préparer les solutions de sel de Mohr et alun ferrique ammoniacal en dissolvant les sels de fer dans 20 mL environ de solution à 0.5mol/L d'acide sulfurique."

Comment on l'analyse ? Faire le bilan des espèces en solution sur une échelle de potentiel, permet de mettre en évidence les couples en jeu. On relie ça au portions du graphe : chaque espèce est associée à une réaction dans un sens ! S'il n'y avait que du Fe^{2+} , pas de courbe de réduction. Tout ça est centré autour du potentiel de Nernst (équilibre).

-Définitions des surtensions anodique et cathodique : $E_c(i) = E_{c,Nernst} + \eta_c(i)$. Deux cas de figure :

- Système électrochimique rapide : i significatif pour une surtension faible (qq mV)
- Système électrochimique lent : Surtension forte (schéma des courbes pour ???)

J'ai parlé de surtensions au sens général, on peut parler de surtension seuil.

Attention ! On entend parfois "couple rapide/lent", c'est faux, on l'a vu pour l'expérience d'intro : le métal est essentiel. C'est le système qui compte.

Transition : Pourquoi cette différence ?

2.2 Limite par transfert de charge

Origine de cette surtension : Cinétique de transfert de l'électron. Si c'est un mécanisme simple, comme ici (gain ou perte d'un électron), c'est izi. Mais si cela demande la création d'une liaison, la réorganisation d'un complexe... C'est plus long. Typiquement : production de dihydrogène. N.B. : Comment peut-on l'appréhender cette surtension ? Le transfert d'e- se fait par effet tunnel, peut-être que la nature du métal change les interactions et donc rend le transfert plus ou moins probable.

C'est ce qu'on observait dans la réaction introductive, slide des surtensions.

2.3 Limite par transfert de matière

Source : Fosset p. 322

On voit qu'on a une autre limitation à grands courants dans nos courbes.

-Modes de transport de la matière : convection, diffusion, migration

-Détails pour la diffusion : On part de $i = n\mathcal{F}j_n$. (Une molécule de red donne n électrons, c'est plutôt n/ν avec ν le coeff stoechio du réducteur) Loi de Fick, $\vec{j}_n = -D\vec{\text{grad}}(c)$. En considérant une décroissance linéaire de la concentration, on en déduit une expression du courant, cf. Fosset.

-Schémas de partout pour dessiner le palier. Courant limite = dépletion à l'interface de l'électrode. Vrai pour les solutés.

Pour synthétiser tout ça : **Fichier i-E.py**

-Cas des solides / du solvant : pas de limite.

Potentiel de Flade ?

2.4 Construction

Source : Fosset p. 326

L'exemple avec du Ce à la place du cuivre serait mieux en fait, on aurait pas besoin de présenter l'expérience ensuite.

-Comme on l'a dit au début, les courants s'additionnent entre réduction et oxydation. C'est pareil pour toutes les réactions en fait. Exemple avec Cu^{2+} si on a du temps. Sinon on compte juste l'influence de l'eau mais c'est dommage.

Solution aqueuse à $\text{pH} = 1$ (0 ça marche aussi hein faut juste changer les potentiels standard effectifs) en présence de Fe^{2+} , Fe^{3+} de potentiel standard 0.77 V vs ESH, des ions Cu^{2+} qui forment du Cu, de potentiel 0.34 V vs ESH (hyp : mêmes coeffs de diff). On fait l'échelle de potentiel des espèces, attention à décaler les potentiels de Nernst du couple de l'eau ! On trace les courbes indépendantes et on les somme toutes. Attention au palier de diff du Cu qui est deux fois plus important. Le zéro de la courbe générale se trouve au potentiel de Nernst de Fe^{2+} (séparation entre oxydation générale et réduction gén).

-Mur du solvant, d'où l'importance des surtensions (synthèse du chlore). On voit très bien pourquoi cette dénomination. Cela dit, on peut jouer dessus pour voir certaines réactions se dérouler ou non (synthèse de l'eau de Javel, besoin de repousser cette limite, cf. Cachau p. 338. Propylène pour un plus grand domaine, Fosset p. 324.)

Transition : De fortes implications ! Là, on a trouvé le potentiel d'équilibre. On pourrait trouver des situations où ce potentiel est mal défini par exemple. → Première application.

3 Applications

3.1 Dosage potentiométrique

Source : Vérot p. 49, c'est parfait

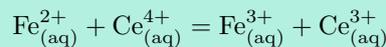
Principe : Obtention du potentiel à courant nul (Nernst). Si les couples sont bien définis, sa valeur est unique, on peut le suivre au cours d'un titrage.

Titration du sel de Mohr par le cérium (ou l'inverse)

☞ Cachau p. 131

⊙ 5 min

Milieu acide sulf, 1 mol/L. On fait l'échelle des potentiels pour justifier la relation spontanée.



On fait le tableau d'avancement. Déduction du potentiel de Nernst :

$$E = E^{\circ}(\text{Fe}) - E^{\circ}(\text{Ce}) + 0.059 \log \frac{\left[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} \right] \left[\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+} \right]}{\left[\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right] \left[\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+} \right]}$$

Autre façon de le voir : Vérot p. 50, à privilégier !

Sur l'expérience :

- On veut suivre la présence de deux couples, d'où l'utilisation d'une électrode de platine. L'analyse par le potentiel de Nernst marche pas de ouf en pratique à cause des activités, on a 1 mol/L de SO_4^{2-}
- Pourquoi un saut à la première goutte de Fe^{3+} ? Comme le montre le graphe de Martin Vérot, le potentiel à l'équilibre est mal défini.

On peut faire un tube à essai témoin pour la couleur de la solution.

CCL : précision importante du point de fin de titrage due à un système de couples rapides ! Ça ne marche pas pour tous les dosages. Ex : titrage de thiosulfate par le diiode. (je dirais que une fois le titrage effectué, on n'a que de l'espèce réductrice, donc aucune courbe à $i < 0$, donc un plateau de $i = 0A$ entre 0V et 1V). C'est pour cette raison que les électrodes de références doivent être des systèmes rapides.

3.2 Accumulateur

Source :

Éventuellement parler de la chute ohmique ici

Cette partie me semble superflue, mais présenter le principe peut être très sympa. Elle est détaillée dans la LC26, s'y référer.

L'accumulateur au plomb

☞ Porteu-de-Buchère p. 195 ou JFLM 1 p. 200 ⊙ 5 min

Il faut lancer l'expérience sur Latispro avant de présenter l'accu.

On a fait plusieurs cycles de charge/décharge. Là on vient de charger, puis on la décharge en enregistrant l'intensité au cours du temps sur Latis. L'intégration de la courbe nous donne la charge totale fournie par le système.

Or, on sait quelle charge a été balancée pendant la charge grâce à une alim stabilisée. On a un rendement.

Voir la LC26 pour cette expérience

Conclusion

On a complété nos connaissances sur l'oxydoréduction. La description thermo avait ses limites, on est passé à la cinétique. Le bon objet d'étude : c'est le courant. Accéder au courant, c'est accéder à la cinétique, et c'est intrinsèquement lié à E.

Ca nous a permis d'étudier ces courbes, ses limites (surtensions, palier de diffusion) et de voir notamment son intérêt pratique en labo. La cinétique n'est pas triviale, toute réaction nécessite de regarder ces courbes i-E.

Ouverture possible : Etude plus approfondie des accu, de la corrosion. Butler-Volmer ?

4 Commentaire prépa oral

- Connaître Butler-Volmer.
- Le sel de Mohr est un solide ionique $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)$ qui résiste mieux à l'oxydation avec O_2 que FeSO_4 (par complexation et acidification).
- Attention ! Il peut exister une différence entre le potentiel du fer mesuré et le potentiel de Nernst. Ce sont des espèces fortement chargées, Debye-Hückel explique cet écart. Petite explication vite fait dans le Porteur-de-Buchère p. 184, je retrouve plus le calcul de DH.
- Remarque de Guillaume Georges sur la diffusion : bien avoir conscience que c'est quelque chose que les élèves ont vu récemment, s'arrêter 15s pour bien faire le parallèle avec la physique est bienvenu.
- On parle de solution de fer(II), pas de sel de Mohr.
- Faut torcher parties I et II en 25-30 minutes. (sauf II-4.)
- Malgré une appellation hasardeuse, un système "lent", autrement appelé "irréversible", n'a rien à voir avec la thermodynamique. Cependant, la puissance supplémentaire pour vaincre la surtension lors de la charge d'un accu sera perdue lors de la décharge.
- On ne parle pas de chute ohmique...

5 Questions

- Interpréter la différence entre les piles et les accumulateurs. Quel peut-être le rôle du solvant dans la différence de comportement ?
- 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 ?
- Quel est le potentiel et le couple rédox de l'ECS ?
- Quelles sont les conditions pour avoir blocage cinétique ?
- Si on mélange Pb et Fe²⁺ s'agit-il d'un blocage cinétique ?
- Le potentiel dépend-il du pH ?
- Application industrielle de l'électrolyse. Exemples concrets, ODG de tonnage ?
- Les courbes intensité-potentiel sont-elles reproductibles ?
- L'agitation a-t-elle une influence ? (épaisseur de la couche limite)
- Est-ce que tu connais des piles utilisant l'oxydation du glucose ? Où est-ce qu'on en trouve ?
En biologie, il y a oxydation avec du O₂, c'est une pile biologique.
- Milieu acide pour éviter la précipitation du Fer. As-tu contrôlé cette acidité ? Quel critère pour éviter la précipitation ? Il trace le diagramme E-pH et justifie qualitativement.