

LC28 – CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

5 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : CPGE

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

- ♣ *Des expériences de la famille rédox*, **Cachau-Hereillat** Courbes i-E
- ♣ **JFLM1** Anode sacrificielle
- ♣ *Chimie MP/PT (blanc)*, **Grécias** Cours avec applications (peu d'ODG)
- ♣ *Tout-en-un Chimie PC (violet)*, **Grécias**
- ♣ *H-prépa Chimie MP*, **Durupthy** Pour les ODG
- ♣ *De l'oxydoréduction à l'électrochimie*, **Verchier** Pour approfondir

Prérequis

- Diagrammes E-pH
- Cinétique chimique
- Diffusion de matière

Expériences



Table des matières

1 Cinétique électrochimique	3
1.1 Vitesse de réaction et intensité	3
1.2 Visualisation de la cinétique	4
1.3 Montage à trois électrodes	4
2 Lecture de courbes i-E	5
2.1 Tracé expérimental	5
2.2 Allure des courbes	5
2.3 Surtensions	5
2.4 Paliers de diffusion	6
2.5 Superposition	7

3 Application	7
3.1 Anode sacrificielle	7
3.2 Piles, électrolyses, accumulateur	8

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 H₂ qui se forment, puisque le potentiel standard de H⁺/H₂ est supérieur à celui de Zn²⁺/Zn. Or, on ne voit rien du tout.

-0,76 quand même... (Plomb ça ferait pareil)

Si on rajoute un fil de platine en contact électrique avec le métal cependant, la réaction a magiquement lieu !

Faire une règle du Gamma.

Pourquoi ? Là est l'enjeu de cette leçon.

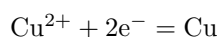
1 Cinétique électrochimique

Tout d'abord, parlons de réaction **Électrochimique**. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction pour laquelle les réactions se passent à la surface d'une électrode. L'échange d'électrons est donc, pour une réaction électrochimique, permis par un fil que l'expérimentateur peut dévier !

1.1 Vitesse de réaction et intensité

↗ Grecias, p.183, 185 ; H-prépa, p.195-197 ; Tout-en-un, p.208. ; Fosset p.234

Prenons une réaction électrochimique qui s'appuie sur la réduction du Cu²⁺, par exemple celle de la pile Daniell au Zn-Cu.



La vitesse de la réaction s'exprime comme

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Au vu des coefficients mis en jeu, ici on a $v = -\frac{dn(e^-)}{dt}$, avec $n(e^-)$ le nombre de moles d'électrons qui arrivent par l'électrode. Or le déplacement d'électrons est associé à une intensité et une charge q , et une intensité i est mesurable. On a, avec $n = 2$ la stoechiométrie des électrons dans la réaction :

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

$$i = \frac{dq}{dt} = -n\mathcal{F}v$$

Avec $\mathcal{F} = -e\mathcal{N}_A$ la constante de faraday (96500C/mol).

Ainsi on a une façon expérimentale de remonter directement à la cinétique de la réaction, et ça c'est pas commun, et on aime ça!

Ainsi, le courant à l'électrode sera d'autant plus grand que :

- que le nombre d'électrons échangés lors de la réaction est grand.
- que la surface de l'électrode est grande.
- que la vitesse de réaction est grande.

Pour s'affranchir de la surface de l'électrode, on peut faire des études avec la densité de courant, $j = i/S$.

1.2 Visualisation de la cinétique

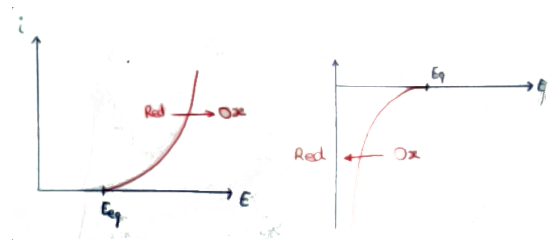
On a que i et v sont proportionnels, nous allons maintenant nous servir de ceci pour tracer ce que l'on appelle une courbe intensité potentiel. On se place sur une électrode donnée. Le principe est simple, on trace l'intensité, donc la vitesse, d'une réaction en fonction du potentiel que l'on impose sur l'électrode.

Rappelons la loi de Nernst

$$E = E^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{\text{ox}}^x}{a_{\text{red}}^y}$$

- À l'équilibre, $i = 0$, $E = E_e = E_{Nernst}$
- Si $E_{app} > E_e$, d'après la loi de Nernst, $[\text{Ox}]$ augmente, on a une oxydation à l'électrode considérée
- l'inverse.

Tracer ceci en direct :



Mais comment on trace ces courbes ?

1.3 Montage à trois électrodes

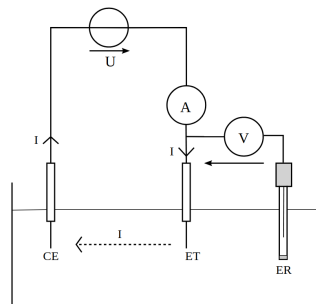


FIGURE 1 – Le montage à trois électrodes.

Afin de pouvoir tracer la courbe $i(E)$ de l'électrolyse de l'eau, nous utilisons un montage à trois électrodes.

- l'électrode de travail est l'électrode dont on établit la courbe intensité-potentiel.
- l'électrode de référence permet de mesurer la différence de potentiel de la réduction ou de l'oxydation ayant lieu sur l'électrode de travail. Le courant ne doit pas passer dans celle-ci car son potentiel doit rester constant.
- Ainsi, on utilise une troisième électrode : l'électrode de contre-réaction, où se déroule la réaction complémentaire de l'électrode de travail.

On applique une différence de potentiel à l'aide d'un générateur, et on mesure le courant induit par cette différence de potentiel.

2 Lecture de courbes i-E

2.1 Tracé expérimental



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 Fe^{3+} et Fe^{2+} , sur des électrodes Pt. Les deux ions sont en solution dans des concentrations égales. Attention, prenez un petit béccher 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.

2.2 Allure des courbes

Le potentiel à $i = 0$ correspondant au potentiel de Nernst du couple redox étudié.

Dans le cas du fer, on devrait trouver 0.77 V mais dans notre expérience on devrait trouver un peu moins ($\simeq 0.68$ v). Cela s'explique par le fait que la formule du potentiel de Nernst fait intervenir les activités des différentes espèces chimiques intervenant dans l'équation. Par hypothèse, on dit que ces activités sont égales à la concentration pour un soluté, à la pression pour un gaz, ... Mais ça ne reste qu'une hypothèse, et ici ça explique pourquoi on ne trouve pas la bonne valeur de potentiel de Nernst.

Par convention, les courbes i-E à $i > 0$ correspondent aux oxydations tandis que celles à $i < 0$ correspondent aux réductions. Sur la courbe expérimentale on peut attribuer les différentes réactions aux parties de courbe correspondantes.

2.3 Surtensions

Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est un couple dit **rapide** car une petite variation de potentiel autour du potentiel de Nernst résulte en une variation non nulle et mesurable de i .

Il existe cependant des couples **lents** pour lesquels une petite variation de potentiel autour du potentiel de Nernst ne donne aucune variation de i .

On définit alors la **surtension cathodique** comme étant la surtension nécessaire pour mesurer une intensité négative. Par symétrie, on définit également la **surtension anodique** comme étant la surtension nécessaire pour mesurer une intensité positive.

Ainsi, si on note E'_a et E'_c les potentiels pour lesquels les courbes anodiques et cathodiques "décollent", on définit les surtensions comme étant :

$$\eta_a = E'_a - E_{\text{Nernst}} > 0 \quad \text{et} \quad \eta_c = E'_c - E_{\text{Nernst}} < 0$$

On peut noter que la valeur de surtension dépend du **système** considéré, *i.e.* du couple rédox ET de l'électrode sur laquelle a lieu la réaction. On peut reprendre la manip introductive avec le zinc et utiliser du platine pour déclencher la réaction.

Remarque

C'est à ce niveau là qu'on observe des évolutions de système différentes des prédictions de la thermodynamique.

2.4 Paliers de diffusion

Jusque maintenant, on a ignoré une caractéristique importante des réactions redox : elles se produisent à la surface de l'électrode. Il faut donc pouvoir transporter les réactifs à la surface de l'électrode pour que la réaction ait lieu.

Ce déplacement de matière, que ce soit par convection, par diffusion ou par migration d'espèces chargées, ne se fait pas instantanément, et sa rapidité va limiter la vitesse de réaction. On peut s'affranchir des effets de la convection en agitant et de ceux de la migration avec un électrolyte support. On va donc considérer qu'il existe une couche, appelée **couche de Nernst** autour de l'électrode dans laquelle le transport est uniquement assuré par diffusion.

On note δ son épaisseur. C'est le transport dans cette couche qui est le facteur déterminant, donc on ne va s'occuper que de lui. Il y a un gradient de concentration en réactif entre la surface de l'électrode et le reste de la solution. On a alors la loi de Fick :

$$\vec{j}_D = -D \overrightarrow{\text{grad}} C$$

où \vec{j}_D est le vecteur densité volumique de courant de matière et D est le coefficient de diffusion.

Si on considère un profil de concentration linéaire et en appliquant loi de Faraday (densité de courant $j = n\mathcal{F}j_D$, on montre que :

$$i = jS = n\mathcal{F}j_D S = n\mathcal{F}SD \frac{C_\infty - C_{\text{surf}}}{\delta}$$

avec S la surface de l'électrode Pour l'anode et la cathode, on a donc

$$i_a \propto [\text{Réducteur}] \quad \text{et} \quad i_c \propto [\text{Oxydant}]$$

Sur notre courbe i - E du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, on peut voir ces paliers de diffusion. Si on change les concentrations de certaines espèces, on va non seulement changer la hauteur du palier de diffusion mais en place on va changer la valeur du potentiel de Nernst.

On peut cependant noter deux cas où on n'a pas de paliers de diffusion et donc où on a une croissance exponentielle de l'intensité avec la ddp :

- si l'espèce censée se diffuser est le solvant : c'est le **mur du solvant**

La présence de ce mur a une conséquence : puisque l'eau est un solvant, tout couple avec un potentiel de Nernst en dehors de l'intervalle $[E(\text{H}^+/\text{H}_2); E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})]$ ne sera pas visible sur une courbe i - E .

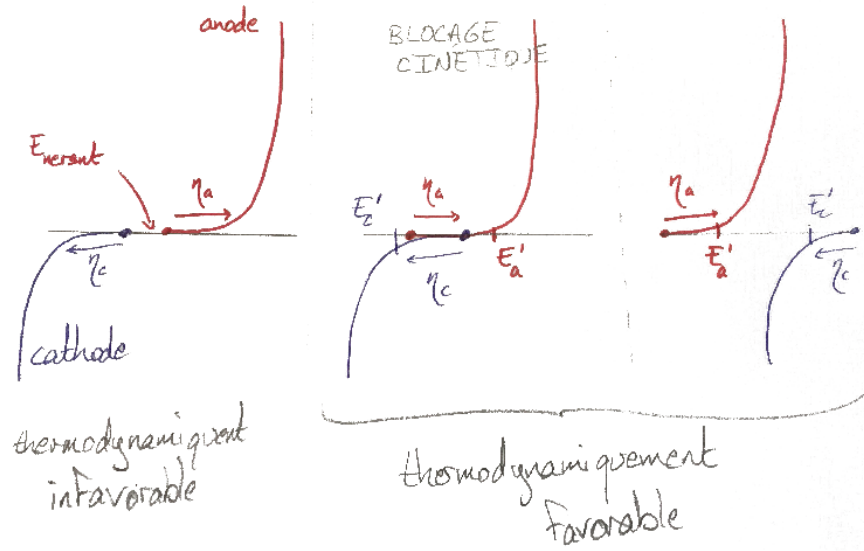
On peut voir ces deux murs sur notre courbe i - E de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

- si l'espèce censée se diffuser est le métal de l'électrode (exemple : électrode de Zn, de Fe, de Cu) : pas besoin de diffusion si tout le matos est déjà sur place.

2.5 Superposition

Une courbe i - E peut contenir plus d'un couple. Cela vient du fait que l'on peut additionner les courants. On peut donc s'intéresser à la courbe i - E pour chaque couple, puis tout additionner pour avoir l'allure globale de la courbe i - E . On parle de potentiel mixte et de réaction thermodynamiquement favorable si une courbe anodique (pour $i > 0$) a un potentiel de Nernst inférieur à celui correspondant à une courbe cathodique ($i < 0$).

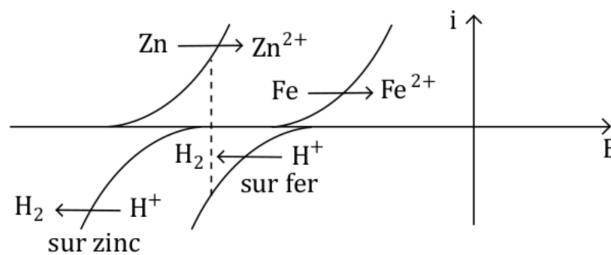
De plus, on a blocage cinétique si les surtensions sont suffisantes pour avoir $E'_a > E'_c$.



3 Application

3.1 Anode sacrificielle

Quand on a une machine, ou une construction, ou un bateau en fer, on ne veut pas qu'il s'abîme par oxydation. Or, la rouille fait d'énormes dégâts, puisque le fer n'est pas stable thermodynamiquement au contact de l'eau aérée! Ce phénomène, appelé corrosion, est un enjeu majeur pour l'industrie; on estime que 20% de la production mondiale d'acier sert à remplacer ce qui a été abîmé par corrosion! 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.



Courbes sur powerpoint, on explique rapidement : la réaction d'oxydation du Zn et de réduction de H_3O^+ sur une électrode de fer est celle qui est cinétiquement la plus favorable et qui va avoir lieu. En pratique,



Anode sacrificielle

↗ JFLM1, p128

⊖ 3-4 mn

Protocole détaillé dans le livre. Plutôt qu'une pince crocodile, enrouler directement la paille de fer au bout du fil de zinc, ça sera plus efficace. Attention, cette manip est très criticable : en vrai, il faudrait laisser la même quantité de paille de fer durant le même temps dans la même quantité d'acide. Bon. Rester qualitatif dans ses prétentions.

Envisager de rajouter un test au HO⁻ comme test pour la présence de Zn²⁺ (formation d'un précipité blanc).

3.2 Piles, électrolyses, accumulateur

Si y'a le temps, choper la LC26, et faire



Tension à vide de la pile Daniell

↗

⊖ 10 min

Matériel :

- 2 béchers de 150 mL
- une plaque de cuivre, une plaque de zinc (décapées)
- solution de CuSO₄ à 0.1 M
- solution de ZnSO₄ à 0.1 M
- un pont salin
- un millivoltmètre
- 2 pinces crocodile

Réaliser la pile, mesurer sa f.e.m à vide. Comparer à $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1.1 \text{ V}$.

Conclusion

La cinétique électrochimique est une étude nécessaire dans le cadre de la production, du stockage et de la consommation de l'énergie électrique, et nous est utile pour comprendre la corrosion humide des métaux.