LC28 - Cinétique électrochimique

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : PSI

Bibliographie

- ✍ `http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours_electrochimie.pdf`, **Martin Verot**
- ✍ *Chimie Tout-en-un PSI-PSI**, **Fosset**

Prérequis

- ➢ Dérivées

Expériences

- ☕ Mesures de pH diverses
- ☕ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1 Vitesse d'une réaction d'oxydoréduction **2**
- 1.1 Définition . . . 2
- 1.2 Montage à 3 électrodes . . . 3

2 Courbes intensité-potentiel **4**
- 2.1 Tracé d'une courbe . . . 4
- 2.2 Transfert de matière cinétiquement déterminant. . . . 4
- 2.3 Transfert de charge cinétiquement déterminant. . . . 6

3 Applications **7**
- 3.1 Pile (et électrolyse) . . . 7
- 3.2 Anode sacrificielle . . . 7

Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
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. 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. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, de concentrations et de surtensions « de seuil ». **Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.**

Notions et contenus	Capacités exigibles
9.1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
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 œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.**

FIGURE 1 – Extraites du programme de PSI et de MP

Remarques sur les leçons précédentes

Pas grand chose à part que la dernière partie application doit être bien traitée. Les plans c'est tout le temps pareil sauf la partie applications : soit titrage soit pile/accumulateur. Les titrages bon c chiant on va pas se mentir on connaît déjà 36 méthodes de titrages et accumulateur c'est assez lourd d'expliquer les courbes en foncitonnement pile ET éléctrolyseur. La partie anode sacrificielle montre l'importance des surtensions aussi ça a l'air sympa. Pour la biblio livre de prépa et Marting

Introduction

☕

Mise en évidence de la cinétique

✍ ⏲

Plonger dans deux béchers d'acide chlorhydrique une plaque de Fer et une plaque de Zinc. Le dégagement de H2 est plus intense pour le Zinc.Pourtant quand on étudie les diagrammes E-pH les deux sont pareils. : on devrait avoir un dégagement gazeux dans les deux cas (montrer les diagrammes E-pH).

Oh no les prévisions thermodynamiques marchent pas tout le temps... Oh la la il nous faut un outil pour étudier la cinétique

1 Vitesse d'une réaction d'oxydoréduction

1.1 Définition

✍ Marting p36, Fosset p285

Considérons une électrode où se déroule la réaction :

$$2\,\mathrm{H^+(aq)} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2(g)}$$

c'est la réduction des ions oxonium qui a lieu lorsque le fer est plongé dans l'eau.

Si nous définissons la vitesse de réaction v en mol/s par :

$$v = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

alors $v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}n_{e^-}}{\mathrm{d}t}$

Or si on note q la charge positive qui traverse l'électrode, le courant s'écrit

$$i = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}$$

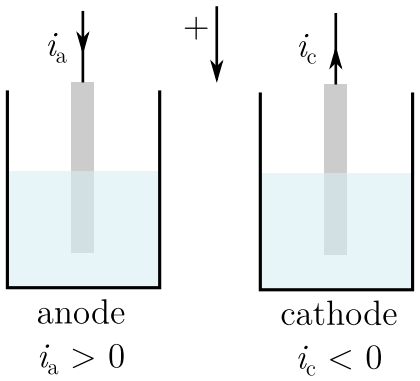


FIGURE 2 – regarde mon dessin comme il est bo

avec la convention de la figure on compte positivement le courant entrant depuis le circuit extérieur dans l'électrode. Alors :

$$i = -\mathcal{F}\frac{\mathrm{d}n_{e^-}}{\mathrm{d}t}$$

si le courant rentre dans l'électrode alors les électrons sortent de l'électrode donc n_{e^-} diminue.
donc $v = \frac{-i}{2\mathcal{F}}$

Il apparaît ainsi que la mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode est une mesure de la vitesse d'oxydoréduction se déroulant à l'électrode. Si si la réaction se déroulant à l'électrode est une oxydation, alors le courant sera positif. À l'inverse si c'est une réduction, le courant sera négatif. Le courant sera donc positif à l'anode et négatif à la cathode. Si on a oxydation et réduction dans la même éléctrode, alors $i = i_a + i_c$ et $v = v_a - v_c$ En pratique, la vitesse de réaction est proportionnelle à la surface de contact.

Importance de la surface de contact

Dans une solution d'acide sulfurique à 1 mol/L, sont plongés un clou et de la limaille de fer (même masse à peu près). Ça marche vachement mieux avec la limaille parce que la surface de contact est bcp plus grande eh ui.

Pour une réaction d'oxydoréduction quelconque, on définit donc une vitesse surfacique d'oxydoréduction, indépendante de la surface de contact :

$$v_s = -\frac{j}{n\mathcal{F}}$$

Avec j la densité surfacique de courant. En pratique, on a accès à i expérimentalement.

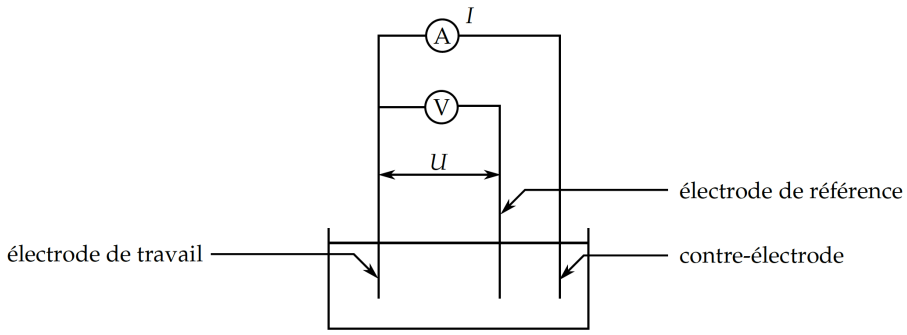
Le comportement d'un système électrochimique est bien compris lorsqu'est établie la dépendance de la densité de courant avec le potentiel de l'électrode. Il nous faut donc un montage permettant de mesurer simultanément le potentiel et le courant à une électrode.

1.2 Montage à 3 électrodes

Sur slide :

Supposons que l'on utilise un montage à deux électrodes, comme pour mesurer le potentiel de l'électrode. Pour étudier $i(E)$, il faudrait imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et donc faire circuler un courant dans l'électrode de référence. On vient de le montrer si il ya courant alors la vitesse de réaction est non nulle. L'électrode de référence ne serait donc plus à l'équilibre électrochimique, donc son potentiel n'est plus le potentiel de référence donné par la formule de Nernst.

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



Utilisons ce montage pour étudier $i(E)$

2 Courbes intensité-potentiel

2.1 Tracé d'une courbe

Pour commencer, je vous propose de tracer les courbes donnant le courant d'oxydation et de réduction en fonction du potentiel pour le couple d'oxydoréduction Fe^{3+}/Fe^{2+} histoire de voir à quoi ça ressemble.

Tracé des courbes i-E des ions fer II et III

✍ Cachau p.226 + Porteu p.196 (pour les couples de l'eau) ⏲

- Bien penser à agiter la solution et à checker que l'ECS est en bon état ça avait foutu la merde au début
- Automatiser avec Latis-Pro cf protocole iE. Suivre exectement en descendant un peu plus bas à -10 pour la rampe.
- Retrancher la valeur du potentiel de l'ECS (0.244 V)
- Si on trouve pas le potentiel de Nernst attendu (0.77 V paraît-il), c'est à cause des corrections de type Debye-Hückel qu'il faut apporter aux activités.

Dessiner au tableau au fur et à mesure que l'on explique pour retrouver finalement la courbe expérimentale. Lorsque que l'on se place à courant nul, on est à l'équilibre thermodynamique et le potentiel de l'électrode est donc donné par le potentiel d'équilibre thermodynamique de Nernst. On augmente alors doucement le potentiel de l'électrode et on voit apparaître un courant positif : on a oxydation des ions fer II en ions fer III (*faire la flèche*). De la même manière, si l'on diminue le potentiel à partir du potentiel d'équilibre on observe l'apparition d'un courant négatif : on a réduction des ions fer III en ions fer II. Si on continue d'augmenter ou de diminue le potentiel, on voit que le courant i.e. la vitesse de la réaction cesse d'augmenter et on atteint alors un palier...

Il y a donc des phénomènes en solution qui limitent la cinétique !

2.2 Transfert de matière cinétiquement déterminant.

✍ Cours de Thibault

Il faut en fait garder en tête que la réaction a lieu à la surface de l'électrode, il faut donc que les réactifs soient transportés jusque là pour que la réaction ait effectivement lieu. Si on consomme les réactifs à la surface de l'électrode plus vite qu'ils n'arrivent alors cela va être ce transport qui va limiter la cinétique de réaction : c'est ce qui se passe ici au niveau des deux paliers. On les appelle paliers de diffusion et on va voir tout de suite pourquoi.

On peut modéliser cet apport de matière au niveau des électrodes par un modèle assez simple qui se base sur de la physique que vous maîtrisez : le modèle convecto-diffusif de Nerst. Dans ce modèle, on suppose que deux phénomènes de transport agissent simultanément : la convection et la diffusion. La convection permet d'homogénéiser la solution si bien que la valeur de la concentration en réactif $c = c_0$ est la même partout. Fin partout sauf aux abords de l'électrode où c'est la diffusion qui assure le transport des réactifs. Cette zone de diffusion autour de l'électrode est appelée couche de Nernst et elle est d'épaisseur δ. **mini schéma au tableau avec un axe** En faisant un modèle unidimensionnel simple, on peut établir l'expression du courant de diffusion limitant la cinétique de réaction.

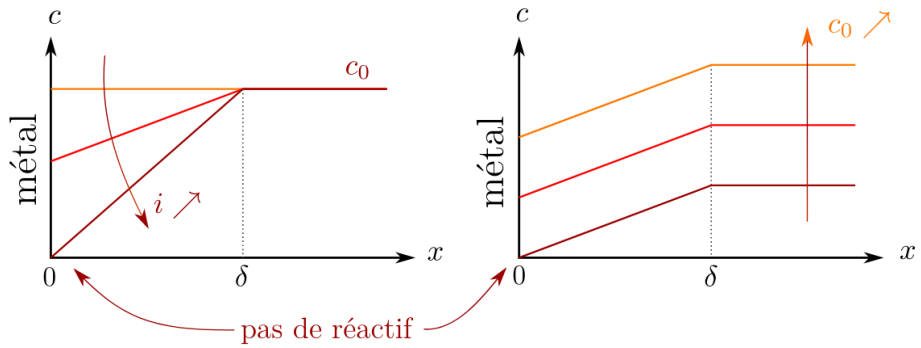
Pour cela on applique simplement la loi de Fick :

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} c \Longrightarrow j = D\frac{c_0}{\delta} \tag{1}$$

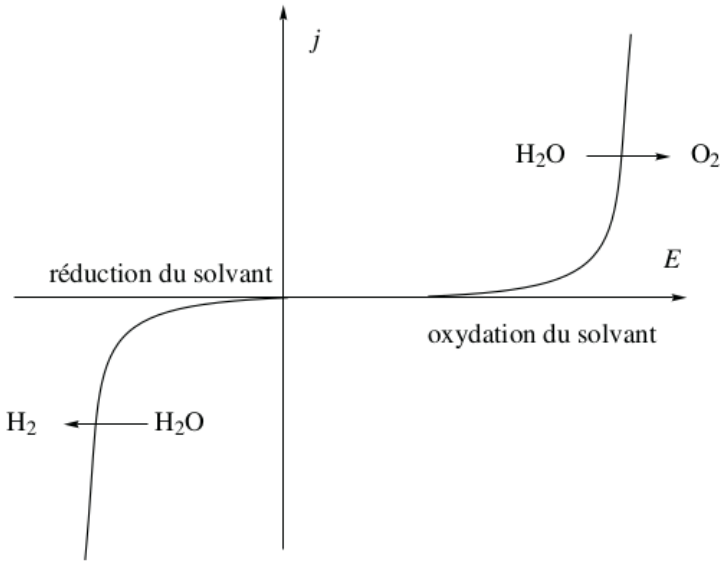
En supposant que l'espèce considérée est un réducteur qui s'oxyde en libérant n électrons, ce courant de diffusion correspond donc à un courant limite :

$$j_{élec} = n\mathcal{F}j = n\mathcal{F}D\frac{c_0}{\delta} \tag{2}$$

On remarque donc que ce courant limite est proportionnel à la concentration en réactif. Pour diminuer cette limite, on peut donc travailler en solution plus concentrée. Une autre manière d'augmenter le courant limite est de travailler avec une électrode de plus grande surface encore une fois.



Dans le cas où le réactif constitue le solvant où l'électrode, on comprend bien que l'on ne sera jamais limité par le transfert de matière. Ainsi on n'a pas de palier de diffusion, le courant ne finit jamais d'augmenter avec le potentiel : on parle alors de murs de solvant :



Mais ce n'est pas le seul phénomène susceptible de limiter la cinétique de notre réaction !

2.3 Transfert de charge cinétiquement déterminant.

Dans le cas expérimental que nous avons étudié, on observait un courant significatif dès que l'on s'écartait légèrement du potentiel d'équilibre. En réalité ce n'est pas toujours le cas, cela dépend du système électrochimique étudié.

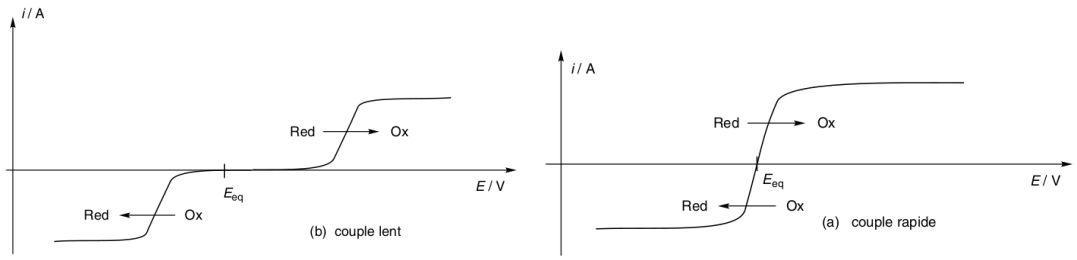
Système électrochimique : ensemble formé par un couple d'oxydoréduction et une électrode.

Dans certains cas, la réaction d'oxydoréduction correspond seulement à un échange d'électron. C'est le cas de l'oxydation des ions fer II en ions fer III. C'est un mécanisme rapide et donc dès que l'on applique un faible écart au potentiel d'équilibre, la réaction est observable. On parle alors de système rapide.

Dans d'autres cas, la réaction est plus complexe et nécessite un réarrangement de liaisons. Elle est donc globalement plus lente et il faudra s'écarter davantage du potentiel d'équilibre pour observer un courant notoire. On parle alors de système lent. C'est le cas de la réduction de l'eau sur la plupart des électrodes métalliques. Ces définitions se basent sur des exigences vagues. En effet, un courant significatif ne veut rien dire. Pour quantifier cela on définit la surtension associée à un système et à un courant donné comme l'écart au potentiel d'équilibre nécessaire pour observer ce courant donné.

$$\eta = E(i_c) - E_{Nernst} \tag{3}$$

Par définition c'est donc une grandeur positive pour l'anode et une grandeur négative pour la cathode. On parle alors de surtensions anodiques et cathodiques. En général, elles n'excèdent pas quelques volts [1]. Pour un système rapide, les surtensions sont nulles.



1. OdG un peu nul en vrai mais en même temps on est borné par zéro en dessous donc on va pas encadrer

La surtension et donc la limitation cinétique par transfert de charge dépend du système et non seulement du couple. On peut donc essayer de la contrôler (parfois on la veut grande !) en sélectionnant judicieusement les électrodes. Par exemple, la surtension de la réduction de l'eau croît comme Pt/Cu/Hg

3 Applications

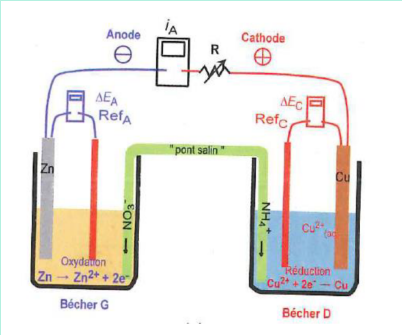
3.1 Pile (et électrolyse)

Explications du fonctionnement en pile (et électrolys)e

Mesure de la chute ohmique d'une pile Daniell

✍ TP Corrosion-Accumulateurs

Matériel : Plaque de Cu, Plaque de Zn, Ponts salins (*3), Ampèremètre, Voltmètre ; Électrode de référence ECS + garde (*2), résistance variable
Produits : CuSO4, 5H2O solution à 1 M, ZnSO4, 7H2O solution à 1 M, KNO3 1 M
Avec les solutions à 0.1 M préparer le montage suivant :



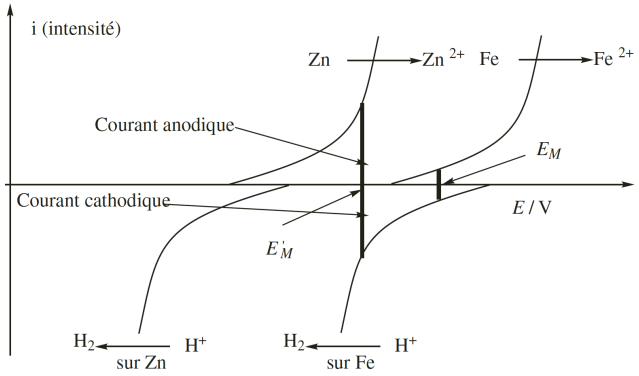
Faire varier le courant à l'aide de la résistance variable et tracer e = f(i) (e : tension de la pile). En déduire la valeur de la résistance interne de la pile..Faire de même en mettant deux et/ou trois ponts salins entre les béchers. Les ponts salins sont pourris.

3.2 Anode sacrificielle

✍ Fosset p 299
Les surtensions ne représentent pas toujours un problème, il est possible d'en tirer profit. L'utilisation d'une anode sacrificielle est un tel exemple.

L'idée est d'associer le métal à protéger à un métal plus réducteur qui s'oxyde à la place du métal à protéger. Nous illustrerons le principe dans le cas du fer protégé par le zinc ou le magnésium. Un morceau de fer plongé dans un milieu acide aqueux est siège d'une réaction d'oxydation (il devient du fer(II)) et on observe à la surface du métal un dégagement de dihydrogène. Ceci s'explique au niveau microscopique par la formation d'anodes locales (le métal s'oxyde) et de cathodes locales. Certains sites du métal se comportent comme des anodes et le métal y est oxydé.

Le potentiel pris par une électrode siège de deux réactions d'oxydoréduction est appelé potentiel mixte. Ce potentiel est unique et il est tel que la somme algébrique des courants d'oxydation et de réduction la traversant est égale à zéro. Dans le cas du fer seul, le potentiel mixte est E_M et il y a réduction des ions oxonium à la surface du fer. Si on met en contact le métal à protéger avec un métal plus réducteur, la réaction d'oxydation a lieu à la surface du métal le plus réducteur. Dans le cas du zinc en contact avec le fer, le potentiel mixte devient E'_M, plus négatif que le précédent. Les courants d'oxydation et de réduction sont plus élevés que dans le cas précédent mais le fer n'est plus oxydé à ce potentiel. L'hydrogène se dégage sur le fer (ce qui peut le fragiliser).



Anode sacrificielle

✍ JFLM1, p218

Zinc qui protège le Fer avec la surtension