

COMMENTAIRES LC29 : CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

10 mai 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

Compléments :

Ajout pour la leçon lors du passage à l'oral :

- 1.1) **Vitesse et intensité** : par convention, le courant d'oxydation i_a est compté positivement tandis que le courant de réduction est compté négativement. Puisque que $i = i_a + i_c$ alors le signe du courant nous renseigne donc sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode. NB Il s'agit ici de la convention IUPAC qui est opposé à la convention américaine.

certaines réaction sont rapides. Nous pouvons par exemple citer :

- les réactions de précipitation dans les tests caractéristiques. En présence de soude ($Na_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$), une solution de sulfate de cuivre ($Cu_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}$) conduit immédiatement à un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2(s)$.
- certaines réactions d'oxydoréduction comme le diiode et le thiosulfate, le peroxyde d'hydrogène et le permanganate, par exemple, où les décolorations sont instantanées.

alors que d'autre sont lente :

- l'oxydation des ions iodure $I_{(aq)}^-$ par le peroxyde d'hydrogène $H_2O_2(aq)$ est une transformation lente suivie à l'œil : on observe une intensification progressive de la coloration brune due à l'apparition de diiode $I_{2(aq)}$.
 - l'oxydation de certains métaux au contact de l'air conduit à la formation de la rouille par oxydation lente du fer ou du vert-de-gris qui recouvre les toitures en cuivre ou les statues en bronze.
 - la dismutation de l'eau oxygénée, très lente, mais accélérée à la lumière (d'où une conservation de l'eau oxygénée en bouteilles colorées).
- 2.3) Contrôle de charges **Ordre de grandeurs de surtensions** : pour un système à faible surtension, nous avons $|\eta| \leq 10\text{mV}$. Pour un système à forte surtension : $\eta \geq 100\text{mV}$.

Surtension cathodique du couple H_2/H^+ pour différentes électrodes :

Métal	Pt	Fe	Zn	Hg
Surtension (V)	-0,01	-0,40	-0,75	-1,04

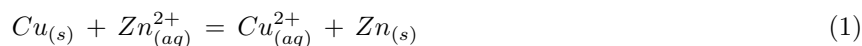
- 3) **Applications** : Comme il l'est dit dans les commentaires du jury Plan déséquilibré il faudrait passer moins de temps sur les mécanismes de diffusion et plus de temps sur la partie applications, rajouter une manip quantitative.

Le principales applications sont : les titrages électrochimiques, les piles accumulateurs et électrolyses, les capteurs électrochimiques et la protection contre la corrosion humide.

Je propose de développer d'avantage la sous-partie 3.2) intitulée : Piles, électrolyses en s'intéressant à l'étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble. Nous pouvons reprendre l'expérience du dépôt de cuivre par électrolyse réalisée dans la leçon LC27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique.

La production mondiale de cuivre a atteint 20,6 millions de tonnes en 2016. La consommation mondiale de cuivre est poussée à la hausse par la croissance du marché des téléphones portables et des voitures électriques (batteries). Comment pouvons-nous en fabriquer ?

Nous allons prendre l'exemple bien connu de la pile Daniell en effectuant une électrolyse (thermodynamiquement défavorable) correspondant à la réaction :



La tension minimal à imposer au circuit est donnée par :

$$U(i) = E_A - \eta_A(i) + Ri - E_C - \eta_C(i) \quad (2)$$

Il faut donc fournir une tension au minimal égale à la tension apparaissant au borne de la pile pour renverser la réaction.

Comme nous l'avons vu, il est possible de relier la vitesse de réaction v donc la quantité de cuivre créer Δm_{Cu} pendant un temps t au courant mesuré i . Ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_e}{dt} = -\frac{1}{nF} i \quad (3)$$

Nous allons nous intéresser au rendement du dispositif. Il est ici donnée par :

$$\eta_{faradique} = \frac{Q_{reaction}}{Q_{tot}} \quad (4)$$

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

$$Q_{tot} = \int i dt \quad \text{et :} \quad Q_{reaction} = \frac{2F \Delta m_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (5)$$

Nous allons calculer ce rendement pour la synthèse de cuivre solide sur une électrode de graphique. Cette expérience permet de montrer une expérience de purification qui est l'une des utilisations pratiques de l'électrolyse.



Électrolyse à anode soluble

🔗 Porteu-de Buchère page 190

⌚ 3 min

Tout y est très expliqué! Attention à bien lancer cette manipulation en amont car il faut que l'électrolyse s'effectue pendant plus de 15 minutes pour pouvoir mesurer une différence de masse notable!

En complément pour les questions :

- **Processus faradiques vs non faradique :** le courant i mesuré à l'ampèremètre ne correspond pas uniquement au courant dû au transfert électronique lié à la réaction électrochimique. Nous décomposerons le courant en une somme de 2 termes :
 - le courant faradique représentant les transferts électroniques associés à une conversion entre une forme oxydée et une forme réduite.
 - le courant non faradique représentant tout processus de transfert de charge qui n'est pas associé à une transformation 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.

- **Modes de transport :**

- la migration : sous l'application d'un champ électrique, les ions, en tant que particule chargées, sont soumis à une force électrique à l'origine de leur mise en mouvement. Ce mode de transport peut être décrit de façon analogue au modèle de Drude dans les métaux. Les ions sont soumis à une force électrique et à une force de friction due au solvant. En régime permanent, les 2 forces se compensent.
- la diffusion : dès que nous mesurons un courant, il y a réaction aux électrodes et donc mise en place d'un gradient de concentration entre la solution et le voisinage direct de l'électrode. La diffusion s'oppose à l'inhomogénéité du milieu. Elle est décrite par la loi de Fick.
- la convection : en cas d'agitation, de variation de densité, de bullage, la solution peut avoir un mouvement d'ensemble à l'origine d'un flux de matière. Le flux est ici directement proportionnel à la vitesse du fluide.

- **Nombre de transport :** Il peut être intéressant d'analyser la contribution de chaque ion au transport global de courant. Nous définissons pour cela le nombre de transport pour un ion i comme la fraction de courant transportée par cette ion par le courant total.

- **Loi de Kohlrausch :** il s'agit d'une loi additive reliant la conductivité d'une solution aux concentrations des différents ions (sans oublier les contre-ions) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i \quad (6)$$

- **L'électrolyte support :** Pour diminuer la contribution d'un ion au transport du courant par migration, il peut être intéressant d'accroître la concentration totale en ions en introduisant un électrolyte inerte électrochimiquement et très concentré : on parle alors d'électrolyte support. Il possède plusieurs rôles : il assure le transport par diffusion des espèces électroactives, il réduit la chute ohmique due à la résistance de la solution et il fixe la force ionique fixant ainsi les coefficients d'activité.
- **Potentiel de jonction :** ce dernier est lié à la différence de mobilité de l'anion et du cation qui constituent l'électrolyte de la jonction. De fait, en utilisant des ions ayant une mobilité proche, on limite le potentiel de jonction. Les solutions concentrées de nitrate de potassium répondent à ce critère ; c'est pourquoi elles sont couramment utilisées en électrochimie.