LC 29 – Cinétique électrochimique

2018-2019

Vincenzo Aronica & Florine Dubourg

L'ion Fe^{2+}, c'est l'ion ferreux ? C'est facile à retenir, ça sonne comme "deux".
Camille

Niveau : CPGE deuxième année

Questions et commentaire du Jury

Voir fin poly

Bibliographie

- ✍ *Poly de cours*, **V. Wieczny** ⟶ Cours très bien fait
- ✍ *Chimie Tout-en-un*, **Fosset, Baudin, Lahitète** ⟶ Bon résumé des notions importantes
- ✍ *Chimie*, **Grecias, Rédoglia** ⟶ Cours
- ✍ *JFLM 1, Cachau d'ox/red* ⟶ Manips

Prérequis

- ➢ Oxydoréduction
- ➢ Notions de cinétique chimique
- ➢ Relation de Nernst, diagrammes potentiel-pH
- ➢ Piles

Expériences

- ☕ Tracé de la courbe i-E du couple Fe^{2+}/Fe^{3+}
- ☕ Protection par anode sacrificielle

Table des matières

1 Mesurer la cinétique **2**
1.1 Vitesse et intensité . . . 2
1.2 Le montage à trois électrodes . . . 2

2 Courbes Intensité-Potentiel **3**
2.1 Courbe expérimentale . . . 3
2.2 Transfert de matière cinétiquement limitant . . . 4
2.3 Contrôle de charges . . . 4

3 Application **5**
3.1 Protection par anode sacrificielle . . . 5
3.2 Piles, électrolyses . . . 6

Introduction

Nous avons vu dans les cours précédents les diagrammes potentiel-pH, et comment ils permettaient de prévoir thermodynamiquement l'évolution d'un système électrochimique. Comme d'habitude quand on fait une étude thermodynamique, cette approche ne prend pas en compte les facteurs cinétiques. Nous allons voir aujourd'hui comment mesurer et prévoir la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction.

1 Mesurer la cinétique

✍ Fosset

1.1 Vitesse et intensité

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 appuierons pour cette partie sur la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} :

$$Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+} \tag{1}$$

La vitesse s'exprime comme :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn(Fe^{2+})}{dt} \tag{2}$$

Avec ν_i les coefficients stoechiométriques algébriques. Si on regarde l'avancement, cela correspond à :

$$v = -\frac{dn(e^-)}{dt} \tag{3}$$

Avec $n(e^-)$ le nombre de moles d'électrons.

Or, le déplacement d'électrons équivaut à un courant électrique, c'est-à-dire à une grandeur mesurable. On peut donc associer à l'avancement $d\xi$ une charge :

$$dq = nFd\xi \tag{4}$$

avec n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (ici, 1) et F la constante de Faraday égale à $N_A.(-e)$, le nombre d'Avogadro fois la charge élémentaire de l'électron. On tombe donc naturellement sur une intensité i :

$$i = \frac{dq}{dt} = -n.F.v \tag{5}$$

Et ce pour chaque électrode. On distingue le courant anodique émis à l'anode, i_a, du courant cathodique i_c (avec $i = i_a + i_c$).

Du coup, on a des trucs à mesurer : courant pour avoir la vitesse, ddp pour la thermo. Comment on fait ça ? Avec le...

1.2 Le montage à trois électrodes

La cinétique électrochimique d'un système sera donc donnée par l'intensité en fonction du potentiel. C'est ce qu'on va vouloir déterminer. Pour cela, le premier réflexe est de mettre un générateur en série avec un ampèremètre, et un voltmètre en parallèle. Sauf qu'un courant passe dans la deuxième électrode, modifiant ainsi son potentiel : elle ne peut donc pas servir de référence pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail. D'où le montage à 3 électrodes, qui se fait quand on ajoute une électrode de référence dans laquelle circule un courant nul afin d'avoir le potentiel.

Électrode de travail : c'est celle qui nous intéresse.
Contre-électrode : permet la circulation du courant, on ne s'y intéresse pas.
Électrode de référence : permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail.

Montage à trois électrodes

✍ Cachau p 226 ⏲ 1 min

Réduction des ions Fe^{3+} (dits ferriques) en Fe^{2+} (dits ferreux). Présenter le montage devant le jury en expliquant la démarche. L'exploitation des courbes viendra plus tard. Vu qu'on s'intéresse à l'anode ET à la cathode, on met ici également un voltmètre sur la contre-électrode, pour mesurer le potentiel par rapport à l'électrode de travail.

Et maintenant qu'on a de quoi mesurer, nous sommes en mesure de tracer...

2 Courbes Intensité-Potentiel

2.1 Courbe expérimentale

$E_{ECS} = 0.244V$ Le montage précédent permet d'imposer la différence de potentiel entre les électrodes, et de mesurer le courant.

Montage à trois électrodes, réduction des ions Fe^{3+}

✍ Cachau p 226 ⏲ 5 min

Réduction des ions Fe^{3+} (dits ferriques) en Fe^{2+} (dits ferreux). Le tracé de la courbe i-E a été fait en préparation, en incluant l'électrolyse de l'eau sur platine.

Attention

Lors du tracé de la courbe i-E des ions ferriques/ferreux, si on veut réussir à obtenir autre chose que la courbe d'électrolyse de l'eau, il faut faire varier l'intensité de trois fois rien au début. Pour cela, il faut avoir un multimètre numérique (p69.31) et une alimentation de précision (p28.2). Partir de zéro et jouer sur le réglage fin uniquement, par petites touches, en laissant bien le temps au multimètre numérique de se stabiliser. Ça peut prendre beaucoup de temps, donc prévoyez large si vous voulez faire cette manip le jour J. *Note après le passage en leçon : le gros délai pour l'établissement de l'équilibre à chaque point de mesure viendrait du fait qu'on a oublié d'agiter la solution.*

Lors de la présentation, on prend quelques points devant le jury pour avoir l'allure de la courbe et retrouver le potentiel de Nernst tabulé à 0.77V (n'oubliez pas de retrancher le potentiel de l'ECS, égal à 0.244V).

Pourquoi du sel de Mohr ?

La question est apparemment assez fréquemment posée, donc : le sel de Morh est a priori plus stable que la plupart des sels de fer. Les ions supplémentaires rendent le milieu plus conducteur et ne gênent pas la réaction.

Le potentiel de Nernst est le potentiel à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le potentiel à courant nul. Sur la courbe obtenue par l'expérience présentée juste avant, on retrouve le potentiel de Nernst. On peut faire fonctionner le montage pour présenter qualitativement le dégagement gazeux, en expliquant bien quelles réactions se produisent quand.

C'est quoi, ces paliers de courant atteints de part et d'autre de la réaction ? On dirait que c'est... limité. Par quoi ?

2.2 Transfert de matière cinétiquement limitant

Convection : mouvement macroscopique
Diffusion : gradient de concentration entre l'électrode et la solution
Migration : champ électrique sur les espèces chargées, en général négligeable

Convection/diffusion : il y a un gradient de concentration entre le reste de la solution et la surface de l'électrode : on peut appliquer la loi de Fick :

$$j_D = -D.\mathbf{grad}(c) \tag{6}$$

Avec j_D le vecteur densité volumique de courant de matière (différent de la densité de courant surfacique j introduite plus tôt), D le coefficient de diffusion (odg d'après Fosset, p241 : $D \sim 10^{-9} m^2.s^{-1}$) et c la concentration de l'espèce concernée. On considère que le processus a lieu sur une épaisseur δ appelée couche de Nernst, de l'ordre de la dizaine de μm. En modélisant linéairement le profil de concentration dans la couche de Nernst et en appliquant la loi de Faraday ($j = n.F.j_D$), on peut montrer que :

$$i_a \propto nS[Red] \tag{7}$$

Il y a donc un courant maximum qui peut passer dans l'électrode, et qui dépend de la concentration en réactif : ce phénomène donne lieu à ce qu'on appelle les paliers de diffusion (qu'on voit sur la courbe expérimentale). On peut noter que sur notre montage, la hauteur du palier dépend de l'espèce en concentration la plus faible, puisque $i_a = -i_c$.

Deux exceptions notables à cette règle :

- Quand l'espèce qui réagit est le solvant : il y a toujours du réactif en contact avec l'électrode sans avoir besoin d'attendre que la diffusion se fasse : l'intensité peut alors augmenter indéfiniment ; on appelle cela le mur de solvant (on peut montrer ceux de l'eau sur la courbe du fer, penser à préciser qu'on appelle ça un mur parce qu'aucune réaction n'a lieu au-delà).
- Quand une électrode en métal est oxydée : les ions métalliques s'échappent de la phase solide, donc encore une fois, ça ne dépend pas de la concentration. Ex : la courbe de Ag^+/Ag.

Par ailleurs, comme la vitesse dépend de la surface d'électrode en contact avec la solution, on peut définir la densité surfacique de courant j comme :

$$j = \frac{i}{A} \tag{8}$$

Avec A l'aire de l'électrode, ce qui nous donne une grandeur intensive associée à la réaction.

Quelle grandeur utiliser ?

Si la densité de courant j est plus "exacte" dans le sens où elle ne dépend pas de la géométrie de l'électrode, i a l'avantage d'être identique à l'anode et à la cathode : l'intensité sera donc privilégiée dans l'étude de systèmes complets.

Sauf que voilà, le transfert de matière n'est pas le seul facteur cinétiquement limitant qui peut apparaître : on peut être limité par la vitesse de la réaction électrochimique. Ce qui nous amène à une deuxième forme de contrôle.

2.3 Contrôle de charges

Le système que nous avons vu était rapide : la réaction ne nécessite pas de surtension particulière pour avoir lieu. Ce n'est pas le cas partout : Le transfert de charges au contact de l'électrode peut être le facteur cinétiquement limitant. Il faut alors appliquer une tension supplémentaire pour observer la réaction, qu'on peut définir arbitrairement comme un palier d'intensité à atteindre par rapport à l'équilibre. On définira ainsi pour la cathode la surtension η_c par :

$$\eta_c = E'_c - E_{eq} \tag{9}$$

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 $\eta_a = E'_a - E_{eq}$. On notera que la surtension cathodique est

négative.

La surtension dépend de la nature du matériau de l'électrode, de la surface de contact et de l'état de la surface, et accompagne souvent les changements de structure (formation d'un gaz, par exemple) : le couple O_2/H_2O est toujours lent.

Attention

On a dit que la surtension dépendait des caractéristiques de l'électrode, et il ne faut jamais l'oublier. La notion de système rapide/système lent est valable non pas pour un couple d'oxydoréduction donné, mais pour un système [couple + électrode]. Ainsi, certaines espèces sont lentes sur une électrode et rapides sur d'autres. Ex : hydrogène/eau est rapide sur platine platiné, et lent sur du fer ou du mercure.

Notion de vagues successives

S'il y a plusieurs réactions, les courbes i-E se superposent, tout simplement.

3 Application

3.1 Protection par anode sacrificielle

✍ Grecias p214, JFLM 1 pour l'expérience

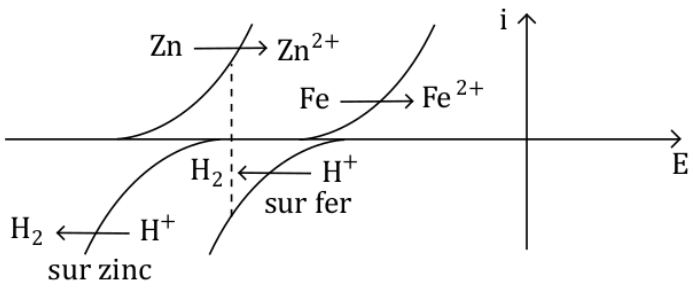


Figure 1 : Principe anode sacrificielle.

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'énorme dégâts, puisque le fer n'esr 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 transparent, 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

✍ JFLM 1, p218 ⏲ 3-4 minutes

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 Zn^{2+} (formation d'un précipité blanc).

En pratique

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 (450C).

3.2 Piles, électrolyses

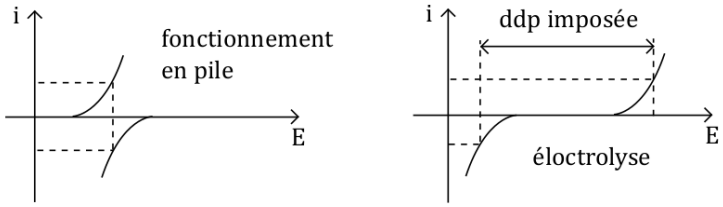


Figure 2 : Fonctionnement Pile et électrolyse.

S'il reste du temps, commenter au tableau sur les fonctionnements.
Pile : énergie chimique -> électrique (déjà vu plein de fois)
Électrolyseur : électrique -> chimique
Accumulateur : fait les 2, de manière réversible.
Ex d'électrolyse : production de dihydrogène, anode soluble (purification de métal)

Conclusion

Les courbes i-E nous donnent un outil très intéressant pour étudier des systèmes en tenant compte de la cinétique en plus de la thermodynamique. Nous verrons d'autres applications de la cinétique électrochimique dans un prochain cours sur la corrosion humide.

Retours lors du passage en leçon

(note sur le passage : la leçon tenait en 40 minutes, sans se presser. Il y a donc complètement moyen d'allonger la partie "applications")

Questions du Jury

- Pourquoi rajouter un deuxième voltmètre lors de l'obtention de la courbe i-E du couple Fe^{3+}/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 ? (a priori non, et il aurait été mieux d'agiter pendant les mesures)
- Existe-t-il un moyen plus rapide ? (utiliser latis-pro)
- Pourquoi le système Fe^{3+}/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 ? (ça fausse la mesure et ça abîme l'électrode)
-

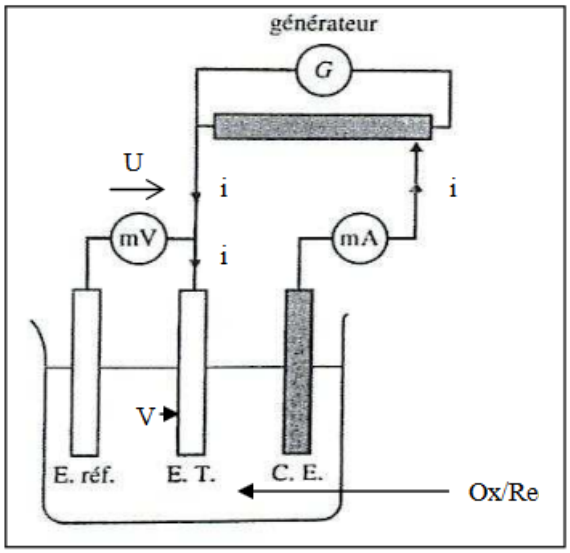
Commentaires du Jury

- Manip pas très bien gérée, notamment le signe des courants et la différence entre le schéma présenté et le montage (suggestion : tracer la courbe sur Latis Pro avec une galette synchronie, ça prend moins de temps et c'est beaucoup plus joli)
- 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.
- Dire le mot "électrolyse" beaucoup plus tôt dans la leçon
- Généraliser la partie 1 : donner d'autres exemples de réactions un peu plus complexes que celle de réduction des ions ferriques (impliquant notamment l'échange de plusieurs électrons, un changement d'état...).
- Expliquer comment on obtient ces courbes i-E, passer plus de temps à détailler les réactions qui s'y produisent. Notamment les conventions de signe des courants anodique et cathodique.
- Essayer de concevoir un partie application plus variée, plus vaste. Parler plus d'applications industrielles, de pile à hydrogène, électrolyse, en donnant des chiffres et des exemples plus concrets.
- Il faudrait rajouter des valeurs numériques (odg de surtensions pour le couple de l'eau, notamment)
- autres expériences possibles : anodisation de l'aluminium, électrolyse de l'eau salée, dépôt de cuivre par électrolyse sur une électrode de carbone
- Changer le titre de la partie 1, ou y rajouter des mesures.
- Ci-dessous, le protocole proposé par Mme Baccheta, la correctrice, pour faire une courbe i-E sous LatisPro (utilisé dans le cadre de TPs de lycée).

TRACÉ DE COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL

Partie 1 Montage

Principe du montage à 3 électrodes :



ET : Electrode de travail : électrode étudiée, de potentiel V.
Anode si i > 0 ; cathode si i < 0 .

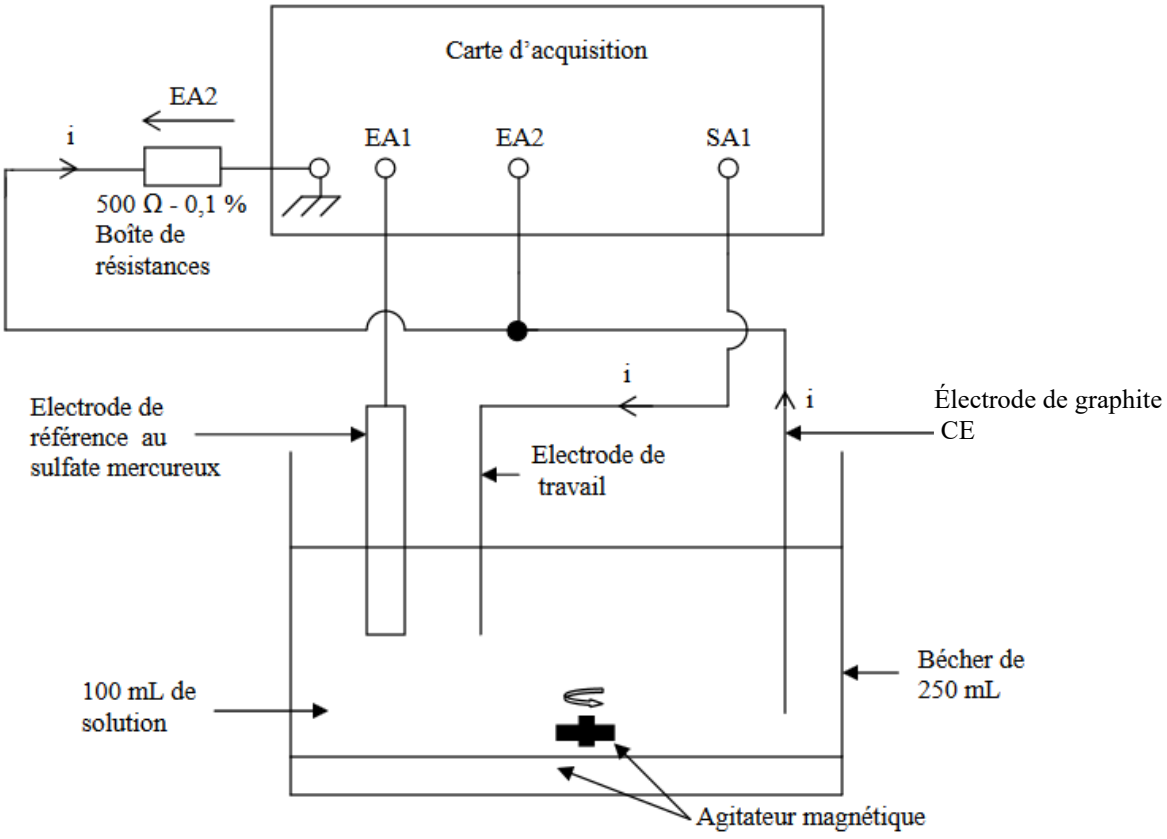
CE : Contre-électrode (ou électrode auxiliaire) : Elle permet l'existence du courant i.
Les réactions s'y produisant ne nous intéressent pas.

E_{ref} : Electrode de référence

Quelle tension mesure le millivoltmètre ?

Pourquoi le courant i mesuré par l'ampèremètre est-il celui traversant l'électrode de travail ?

Montage avec carte d'acquisition et Latis Pro



Réaliser le montage en utilisant un porte-électrodes (à 3 électrodes), un bécher de 250 mL, un barreau aimanté et une agitation magnétique.

L'électrode de référence est l'électrode au sulfate mercureux E_{ref} = 0,657 V.

La contre-électrode CE est en graphite. Attention, il faut prendre une contre-électrode de « grande » surface par rapport à l'électrode de travail, sinon c'est elle qui risque de limiter le

courant. On prendra ici systématiquement une contre-électrode en graphite (à la fois inerte et de grande surface)
On ne peut acquérir que des tensions. Pour obtenir l'intensité on utilise une résistance variable de quelques centaines d'Ohm. La tension sur la voie EA2 est proportionnelle à i.

Réglages Latis Pro

On va générer une rampe de tension directement sur Latis Pro sur une durée de quelques dizaines de secondes et l'appliquer entre ET et CE.
Brancher la carte d'acquisition sur le secteur. Lancer le logiciel Latis Pro.
Cliquer sur EA1 et EA2 pour activer les entrées analogiques.

Feuille de calcul

Ouvrir la feuille de calcul par Traitement/Feuille de calculs
Taper dans la feuille de calculs les lignes suivantes :
i = EA2/500 (loi d'Ohm : i = EA2/R)
E = SA1-EA1+0,657 (SA1 – EA1 est la ddp entre ET et la référence, on ajoute le potentiel de la référence

Paramétrage de l'acquisition

Enfoncer le bouton Paramétrage de l'acquisition, si nécessaire.
Dans la partie Acquisition temporelle, régler (par ex) : Points : 100 et total : 30 s

Paramétrage de l'émission

Enfoncer le bouton Paramétrage de l'émission
Décocher le mode GBF
Dans l'onglet Sortie 1 : Cocher Sortie active
Cliquer sur Rampe puis fixer Minimum : -5,00 ; Maximum : +10,00 ; Nb de périodes : 1

Lancement de l'acquisition F10

Affichage de la courbe

glisser i légèrement à gauche de l'axe des ordonnées
glisser V légèrement en dessous de l'axe des abscisses

Partie 2 Tracé et interprétation des courbes

On va choisir à chaque fois une solution avec un couple redox et une électrode de travail ET.
Placer environ 100 mL de solution dans le bécher. Mettre l'agitation <u>au minimum</u>.
Ne pas hésiter à relancer deux fois l'acquisition, le 2ème passage est souvent bien meilleur.
Les premiers points ne sont jamais corrects car il faut attendre que le régime puisse s'installer.

1 - Courbes intensité-potentiel de l'eau

- électrolyte de travail : ET = Pt
- solution : H_2SO_4 à 0,5 mol.L^{-1}

<u>Influence du pH :</u> - électrode de travail : Pt
- solution : NaOH à 0,010 mol.L^{-1}

<u>Influence de l'électrode</u> - électrode de travail : Ag (bien décaper à la toile émeri)
- solution : H_2SO_4 à 0,5 mol.L^{-1}

2 - Couple Fe^{3+}/Fe^{2+}

électrode de travail : Pt
Solution : sulfate ferreux (Fe^{2+}) à 0,01 mol/L + sulfate ferrique (Fe^{3+}) à 0,01 mol/L + H_2SO_4 à 0,5 mol/L