

LC 30 - Cinétique

Electrochimique

* Niveau : NP/PT ou PSI

* Programme de PSI :

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 ».
2. Phénomènes de corrosion humide Transformations spontanées : notion de potentiel mixte. Potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné. Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs aggravants de la corrosion. Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : - revêtement ; - passivation ; - anode sacrificielle ; - protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique ; - le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
3. Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage 3.1. Conversion d'énergie chimique en énergie électrique	Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel. Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Pas en NP/PT → }

Approche thermodynamique.

Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.

Citer la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.

Déterminer la capacité d'une pile en Ah.

Approche cinétique.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de la tension à vide.

Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.

3.2. Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

Caractère forcé de la transformation.
Électrolyseur.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer le fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.

Dépôt électrolytique.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

Recharge d'un accumulateur.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes dans la recharge d'un accumulateur.

Évaluer l'épaisseur d'un dépôt électrolytique ou la masse de produit formé pour une durée donnée d'électrolyse.

Utiliser les courbes courant-potentiel pour expliquer la recharge d'un accumulateur et prévoir la valeur de la tension de seuil.

Approche documentaire : à partir de documents sur des accumulateurs (lithium ion, nickel-métal hydrure), comparer la constitution, le fonctionnement, et l'efficacité de tels dispositifs.

* Ref : [1] FOISSET, "Chimie tout-en-un : NP-PT"
 [2] BARBE, LE NARCHEAL, "La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques & Chimie organique et minérale."
 [3] CACHAU, "Des expériences de la famille Red-Ox..."

* Plan:

I) Cinétique des réactions électrochimiques.

- 1) Le courant comme mesure de la vitesse de réaction.
- 2) Neuve pratique: Montage à 3 électrodes.

II) Courbes intensité-potentiel.

- 1) Tracé d'une courbe I-E.
- 2) Paliers de diffusion.
- 3) Couples lents, couples rapides.

III) Courbes I-E en présence de plusieurs couples.

- 1) Vagues successives.
- 2) Cas d'une espèce en large excès.

* Idee: Ça se passe directement à la suite de la thermodynamique électrochimique.

* Problématique: Comment illustrer la cinétique des réactions d'oxydoréduction?

* Intro: On montre le diagramme E-PH du fer: ce dernier n'est pas stable dans de l'eau à pH faible.

↳ on plonge un clou de fer dans un bécun d'acide et on montre que'il ne se passe rien.

↳ But de la leçon et de se donner des outils pour comprendre les aspects cinétiques des réactions redox.

I) Cinétique des réactions électrochimiques.

1) Le courant : une mesure de la vitesse de réaction.

On considère une 1/2 équation Red/Ox :



Cinétique : on définit la vitesse de réaction par : $v = \frac{d\xi}{dt}$

A un instant t , la charge échangée entre Ox et Red s'écrit :

$$q(t) = m \times F \times \xi(t) \quad \text{avec } F = n_A \times e$$

= Constante de Faraday
= 96500 C.mol⁻¹

Où

$$i = \frac{dq}{dt} = m F \frac{d\xi}{dt} = m F v$$

$$\Rightarrow \text{Mesurer } i \iff \text{Mesurer } v$$

• Convention :

→ Pour une oxydation, le courant est dit anodique et est compté positivement : $i_a \geq 0$.

→ Pour une réduction, le courant est dit cathodique et est compté négativement : $i_c \leq 0$.

• Remarque : On travaille parfois avec $j = \frac{1}{S_{\text{élec}}} i$ pour s'affranchir de la taille du système.

Transition: Pour totalement caractériser un système électrochimique, on a besoin d'avoir simultanément accès au potentiel E et au courant i .

2) Neuve pratique: Montage à 3 électrodes.

⇒ Sur slide.

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

II) Courbes intensité - potentiel.

1) Tracé d'une courbe intensité potentiel.

⇒ Expérience: Tracer la courbe $I-E$ du couple Fe^{2+}/Fe^{3+}
(Faire aussi celle de H_2O au prépu, 18 années).

2.B- Tracés des courbes intensité-potential pour un système rapide (Fe^{2+}/Fe^{3+})

Références :

- D. Cachau-Herrelat, Des expériences de la famille Rédox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie. French. OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-8333-4.

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectif : Mettre en évidence la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction des ion fer(II) et fer(III) au contact d'une électrode de platine.

Durée : 20 min préparation + 10 min manipulation

Réactifs :

- Sel de Mohr, solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (« alun ferrique ammoniacal »), solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Matériel :

- Cuve à électrolyse ou bécher ($\sim 200 \text{ mL}$) ou cristallisoir ($\sim 400 \text{ mL}$)
- 2 électrodes de platine
- 1 électrode de référence ECS
- générateur de courant continu
- 2 millivoltmètres
- 1 millampèremètre

Données :

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,68 \text{ V}$ (en milieu sulfurique)

Mode opératoire :

Verser 20 mL de chaque solution dans le cristallisoir. On obtient ainsi une solution équimolaire en ions fer (II) et fer (III). Intercaler une électrode au calomel à égale distance des deux électrodes de platine. Relier les deux électrodes de mesure aux bornes d'un générateur de courant continu en intercalant un millampèremètre dans le circuit. Placer les millivoltmètres entre l'électrode de référence et chacune des électrodes de mesure.

Augmenter progressivement la tension aux bornes de l'électrolyseur.

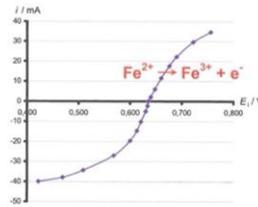
Relier les valeurs du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (V_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (V_C).

Sur un même graphique, tracer $i=f(V_A)$ et $i=f(V_C)$. Vérifier par ce tracé que la courbe correspond à un système rapide.

Remarques :

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 $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique.

Discussion



⚠ Dire que pour $i_c = i_a = 0$ la solution est à l'équilibre therm. ⇒ on mesure le potentiel de Nernst.

Figure 3. Courbe de polarisation pour le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} sur électrode de platine.

Écrire toutes les espèces réductibles et oxydables présentes et leur potentiel de Nernst. Calculer la surtension anodique et cathodique.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- Pourquoi les solutions sont préparées en milieu acide ?
- Comparer la surtension obtenue pour la couple Fe^{2+}/Fe^{3+} avec celles obtenues pour l'eau : comment peut-on donc définir un système rapide et un système lent ?
- Pourquoi utilise-t-on des sels de fer pour le titrage potentiométrique ?

↳ montage à 3 électrodes

⚠ Pouvoir à agir en les solutions.

⚠ Ne pas faire varier la tension trop rapidement si non il y a des phénomènes d'hystérésis.

Paliers de diffusion \Rightarrow il y a des phénomènes qui limitent la cinétique.

Slide avec des exemples de couples.

2) Paliers de diffusion.

Existence de courant-limite

L'expérience montre qu'il existe, dans la plupart des cas, pour une électrode de travail donnée, des valeurs limites de courant d'oxydation et de courant de réduction. Ce phénomène est lié à la vitesse finie du **transport de matière** de la solution vers l'électrode et de l'électrode vers la solution. Les processus responsables de ce transport sont :

- la **convection** due à un mouvement macroscopique du solvant ;
- la **diffusion** due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution ;
- la **migration** due à l'existence d'un champ électrique et s'appliquant aux espèces chargées. Ce dernier phénomène est en général rendu négligeable devant les deux autres par addition d'un électrolyte support, dont le rôle est d'assurer le transport du courant en solution.

Extrait de [1]

Il faut garder en tête que la réaction a lieu à la surface de l'électrode, il faut donc que les réactifs soient transportés jusqu'à la surface pour que la réaction ait lieu.

Si on consomme les réactifs plus vite qu'ils n'arrivent à la surface de l'électrode c'est le transport de matière qui est cinétiquement déterminant \Rightarrow palier de diffusion.

Approche microscopique des réactifs aux électrodes

A pas faire, aller voir le cours de Vérot

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 Nernst. 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.

La loi de Fick nous indique, par exemple pour l'oxydation :

$$J = -D \nabla [\text{Fe}^{2+}]$$

$$J = D \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dx}$$

$$J = D \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty} - [\text{Fe}^{2+}]_0}{\delta}$$

car le profil de concentration est supposé linéaire.

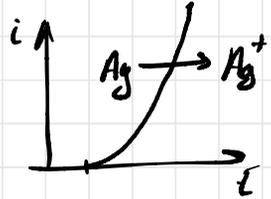
Ainsi, on arrive au palier de diffusion lorsque $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0$; la densité de courant au palier de diffusion vaut donc $J_{\text{palier}} = nFJ_{\text{palier}} = nFD \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty}}{\delta}$, ce qui nous permet de remonter à la concentration en espèce oxydante (resp. réductrice) en solution à partir de la hauteur du palier de diffusion.

⇒ Le potentiel de diffusion n'intervient que si l'espèce est un cation.

En particulier, PAS de polarisation :

→ l'espèce consommée est le métal de l'électrode.

ex : oxydation d'une électrode d'argent :



→ l'espèce consommée est le solvant : exemple : H_2O .

3) Couples lents, couples rapides.

Dans la courbe tracée expérimentalement pour le fer, on a pu voir que dès l'instant où on applique une tension, le courant est non nul.

Ce n'est pas toujours le cas en pratique.

On définit les surtensions anodiques et cathodiques :

$$\eta_{a,c} = E(i_{a,c} \neq 0) - E_{Nernst}$$

Exemples sur slide.

Défs. → Système rapide : $\eta_{a,c} = 0$.

→ Système lent : $|\eta_{a,c}| > 0$.

→ Illustrer ce qu'on dit sur slides.

⚠ La réduction et donc la limitation cinétique par transfert de charges dépend du système (et donc du choix des électrodes) et pas seulement du couple Red/Ox.

↳ Maintenant qu'on comprend mieux comment tout ça fonctionne, on va voir ce qu'il se passe pour plusieurs couples redox en solution.

III) Courbes I-E en présence de plusieurs couples.

1) Espèces présentes en quantités comparables.

cf cours d'Etienne Thibierge p.10.

Lorsque plusieurs espèces impliquées sont présentes dans des quantités comparables, les courbes s'ajoutent.

→ Slides.

→ Si on a le temps, en préparation, essayer d'aller jusqu'au menu du solvant pour la courbe du Fe et la garder de côté.

⇒ S'en servir pour introduire la notion de menu du solvant.

2) Espèce en large excès : cas d'un métal impur.

↳ Etienne Thibierge [3] p.244 Pour purifier un métal, une méthode classique est l'électrolyse à anode soluble : l'anode en métal impur est dissoute, ce qui permet de séparer le métal des impuretés, alors que la cathode est portée à un potentiel tel que seul le métal s'y dépose, les impuretés restant en solution. Pour valoriser ou simplement retraiter ces impuretés, la question est de savoir sous quelle forme elles se trouvent en solution : ionique ou dépôt solide ?

Considérons le cas de la purification du cuivre, étape final de son obtention par hydrométallurgie. L'anode est une électrode de cuivre impur dont il faut extraire les impuretés, qui sont principalement du plomb et de l'argent. Pour cela, l'anode est dissoute en solution afin que seul le cuivre se redépose à la cathode : on parle de procédé à anode soluble. Le courant I d'électrolyse dans l'anode est imposé.

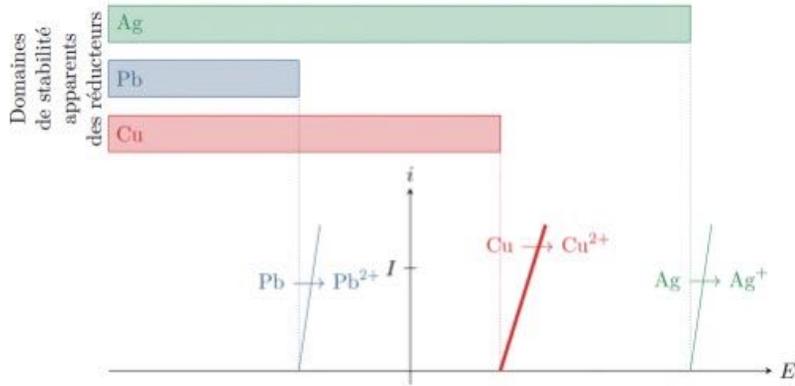


FIGURE 6 – Principe de l'affinage de cuivre

\Rightarrow Nanip dans [2] p. 225

\Rightarrow le but est de transférer du cuivre d'une plaque impure à une plaque pure. On pèse la plaque avant et après.

\Rightarrow le rendement faradique est donné par :

$$r = \frac{2 F \Delta m}{n_{\text{Cu}} i \Delta t}$$

1.A- Étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble : raffinage du cuivre

Références :

- *D. Porteu-De-Buchère, L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours montages et exercices corrigés. English. Paris : Dunod, 2008. ISBN : 978-2-10-051637-7.*

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 26 : Corrosion humide des métaux (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectifs : Effectuer une électrolyse, comprendre la procédure du raffinage d'un métal.

Durée : 30 min

Réactifs :

- Sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (nocif pour l'environnement, éviter le rejet à l'évier).

Matériel :

- 1 plaque de cuivre, 1 électrode de graphite
- 3 câbles banane-banane
- 2 pinces crocos
- 1 générateur de courant continu réglable
- 1 milliampèremètre
- 1 chronomètre
- 1 bécher

Données

- $M(\text{Cu})=63,5 \text{ g/mol}$
- $F=96500 \text{ C/mol}$

Mode opératoire :

Peser avec précision la plaque de cuivre.

Relier la plaque de cuivre au pôle + du générateur, l'électrode de graphite au pôle - et plonger les électrodes dans la sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: Placer un milliampèremètre dans le circuit.

Régler l'alimentation de telle sorte à obtenir une valeur stable du courant de l'ordre de 200 mA (noter sa valeur) et enclencher le chronomètre.

Après environ 15 minutes, arrêter l'électrolyse en notant précisément le temps Δt écoulé. Observer le dépôt rouge de cuivre déposé sur l'électrode de graphite.

Essuyer soigneusement la plaque de cuivre. La peser avec précision. Soit Δm_{Cu} la variation de masse obtenue entre le début et la fin de l'électrolyse.

Remarque :

Le cuivre déposé sur l'électrode de graphite pourra être éliminé par immersion (sous la hotte) dans de l'acide nitrique concentré.

Pour cette électrolyse, dite « à anode soluble » du fait du passage du cuivre placé à l'anode en solution, la cathode est plus généralement en cuivre. Ce procédé est employé pour la purification du cuivre, l'électrode du cuivre à purifier étant placée à l'anode et le cuivre pur se redéposant à la cathode

L'emploi du graphite permet néanmoins de mieux observer le dépôt de cuivre.

Interprétation :

Calculer le nombre de moles de cuivre qui a disparu.

Calculer le nombre de moles d'électrons échangés au cours de cette électrolyse en utilisant l'expression $n_e F = I \Delta t$.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- Quelles sont respectivement la réaction à la cathode et celle à l'anode ?
- Quel est le rapport entre le nombre d'électrons échangés et le nombre de moles de cuivre qui a disparu ? Comment peut-on l'expliquer ?
- Quelle est la tension minimale à appliquer pour réaliser cette électrolyse à anode soluble lorsque anode et cathode sont en cuivre ?
- Dans le procédé de raffinage électrolytique, l'électrode de cuivre impur est placée à l'anode et le cuivre pur se redépose à la cathode. Que deviennent les impuretés moins réductrices que le cuivre ? plus réductrices que le cuivre ?