

# LC-30-Cinétique électrochimique (CPGE)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

•

## Références

- [1] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [2] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie*. LMD Chimie fiches pratiques. De Boeck, Bruxelles, 2006.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie tout-en-un : MP-PT*. J'intègre tout-en-un. Dunod, Paris, 2014.

↗ Cours de Martin Vérot ↗ Cours d'Etienne Thibierge ↗ Explication de l'électroraffinage

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Cinétique des réaction électrochimiques</b>	<b>2</b>
2.1	Intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction . . . . .	2
2.2	Mesure pratique : montage à trois électrodes . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Exploitation des courbes i-E</b>	<b>4</b>
3.1	Allure globale des courbes intensité potentiel . . . . .	4
3.2	Transfert de matière cinétiquement déterminant . . . . .	5
3.3	Transfert de charge cinétiquement déterminant . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Courbes intensité-potentiel en présence de plusieurs couples</b>	<b>7</b>
4.1	Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives . . . . .	7
4.2	Une espèce en large excès : cas d'un métal impur . . . . .	7
4.3	Retour sur l'exemple introductif . . . . .	8

## 1 Introduction

### Introduction pédagogique

"L'approche adoptée dans cette partie est principalement qualitative, et en dehors de l'étude thermodynamique d'une pile, elle ne requiert aucun formalisme physique ou mathématique." → **Il ne faut pas donner l'allure théorique des courbes (seulement pour les questions.)**

"Les caractéristiques générales des courbes courant-potentiel sont présentées sur différents exemples afin que les étudiants soient capables de proposer l'allure qualitative de courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies. → **On peut multiplier les exemples.**

"Ces courbes sont utilisées pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs d'intérêt industriel, économique et écologique mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique ou énergie électrique-énergie chimique" → **Donner des applications à chaque exemple.**

"Les approches documentaires permettent de mettre en évidence la complexité de ces dispositifs de conversion d'énergie, au-delà de l'aspect strictement électrochimique." → **Faut en trouver un mdr**  
 Cette leçon vient après l'ensemble de la thermochimie.

### Objectifs pour les profs

- Insister sur le principe du montage à 3 électrodes ;
- Rappeler que les systèmes étudiés restent des systèmes analogues à ceux vus en cours de physique : le courant dans un circuit est le même partout donc le courant anodique et cathodique est le même (à un signe près), les élèves peuvent l'oublier lorsque les situations deviennent complexes.
- Distinguer le potentiel de la solution et le potentiel standard du couple
- Insister sur le fait qu'un système ne peut avoir qu'un seul potentiel, tout les couples présents sont au même potentiel
- Insister sur le fait que le potentiel de Nerst ne s'applique qu'aux systèmes qui sont à l'équilibre électrochimique i.e  $i=0$

### Objectifs pour les élèves

- choisir de manière rigoureuse et décrire le système physico-chimique étudié ;
- élaborer qualitativement des outils graphiques à partir d'un ensemble de données ;
- pratiquer un raisonnement qualitatif à partir de représentations graphiques.
- Distinguer les systèmes rapides et lents et leurs caractéristiques
- 

Activités pour les élèves Séquence péda ? Le cours vient juste après l'approche thermodynamique de l'électrochimie.

## Introduction générale

On commence la leçon, en montrant le diagramme E-pH du fer. On l'a vu précédemment. On montre que le fer est instable thermodynamiquement dans l'eau à pH faible. On plonge un clou de fer dans un becher d'acide et on montre qu'il ne se passe rien.

### Manip' intro

Le clou dans l'acide chlorhydrique.

## 2 Cinétique des réaction électrochimiques

[3] p.235 et le cours de Vérot

### 2.1 Intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction

Un des énormes intérêt de l'électrochimie vient de la nature de la particule échangée : l'électron. Il est ainsi possible d'avoir accès de manière très fine à la vitesse d'échange de cette particule au niveau de l'électrode. La mesure du courant permet d'avoir directement accès à la cinétique du transfert d'électron :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

Dans le cas de la demi-équation classique :



, on définit alors la vitesse surfacique de la réaction  $v$  :

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

avec  $\xi$  l'avancement. De plus :

$$\left| \frac{dq}{dt} \right| = \left| F \frac{dn_{e^-}}{dt} \right|$$

$$|i| = \left| nF \frac{d\xi}{dt} \right|$$

qui donne l'expression de l'intensité suivante

$$|i| = n\mathcal{F} |v_s| S$$

avec  $n$  le nombre de mole échangée et  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday  $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A = 96500\text{C/mol}$ .

Le courant à l'électrode sera d'autant plus grand que :

- Le nombre d'électrons échangés durant la réaction  $n$  est grand,
- La surface de l'électrode où la réaction peut avoir lieu est grande,
- la vitesse de réaction est grande.

Pour s'affranchir de la géométrie du système, on peut travailler avec la densité de courant, comme vous l'avez vu en physique

$$j = \frac{I}{S}$$

. On peut prendre l'exemple du couple :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et ?

Par convention, le courant d'oxydation est compté positivement et le courant de réduction est compté négativement. Le signe du courant donne donc directement une indication sur la réaction majoritaire ayant lieu à l'électrode (oxydation ou réduction).

#### Remarque

Quelle grandeur choisir en ordonnée lors du tracé et de l'utilisation d'une courbe intensité/potentiel ? La densité de courant présente l'indéniable avantage de pas dépendre de la dimension du système (ici la surface active de l'électrode). Cependant cette aire n'est pas facile à déterminer : elle dépend de la géométrie tridimensionnelle exacte de celle-ci. Il est très fréquent de choisir l'intensité au détriment de la densité de courant dans l'étude des dispositifs électrochimiques complets (et non l'étude d'une seule électrode). Cela permet de tenir compte d'une propriété essentielle du système : l'intensité est unique en tout point du circuit, elle est identique (en valeur absolue) à l'anode et à la cathode. Cela permet de visualiser le point de fonctionnement du système ( $i(\text{anodique}) = -i(\text{cathodique})$ ).

#### Transition

Il est ainsi possible d'avoir directement accès à la vitesse de réaction, cette dernière étant directement contrôlée par l'application d'une tension. Il est alors nécessaire de pouvoir mesurer simultanément les deux grandeurs : tension et intensité.

## 2.2 Mesure pratique : montage à trois électrodes

La réalisation pratique n'est pas aussi triviale qu'il n'y paraît : encore une fois, il ne peut y avoir d'accumulation de charge et l'oxydation à l'anode s'accompagne forcément d'une réduction à la cathode. Il n'est alors pas possible d'utiliser un montage à deux électrodes : une électrode de référence et une électrode de travail. Dans ce cas, l'électrode de référence serait également le siège d'une réaction d'oxydo-réduction et le potentiel ne serait plus égal à celui à l'équilibre. 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.

#### Transition

A l'aide de ce montage, on est en mesure de tracer ce qu'on appelle les courbes intensité-potentiel d'un couple. On va voir dans les parties qui suivent comment on interprète les allures des courbes i-E. Notamment, on va pouvoir mettre en évidence les facteurs limitant le courant d'oxydation et de réduction dont on vient de parler.

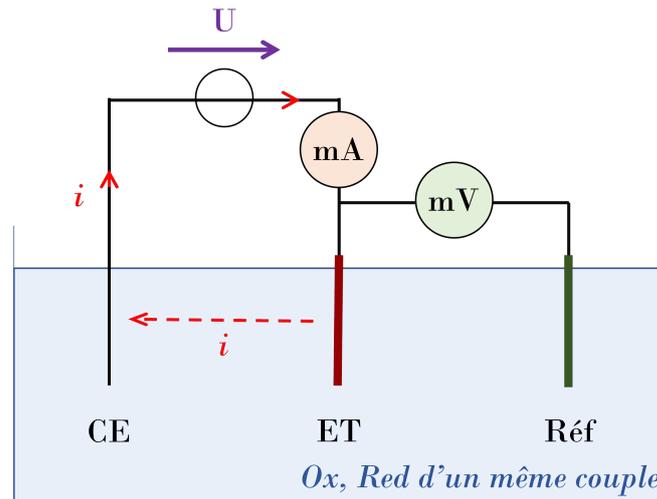


FIGURE 1 – Montage à 3 électrodes

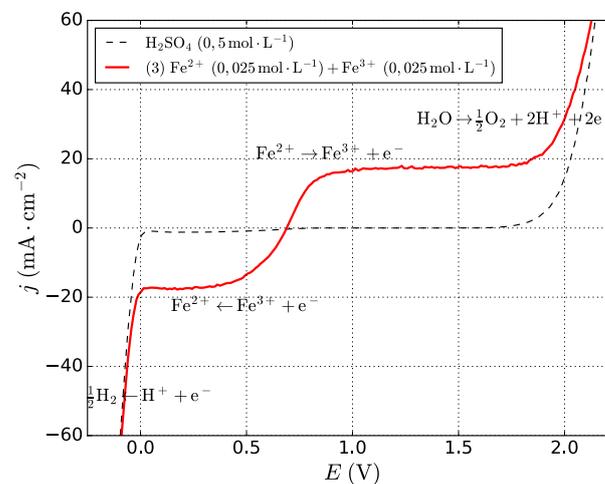


FIGURE 2 – Courbe i-e

### 3 Exploitation des courbes i-E

#### 3.1 Allure globale des courbes intensité potentiel

On va étudier la système électrochimique suivant (=Système électrochimique : ensemble formé par un couple d'oxydoréduction et une électrode) : solution de fer II et fer III et des électrodes de ? .

##### Manip' : courbes i-e de l'eau

[2] p.226 On trace les courbes intensités potentiels du couple du fer. On manipule devant eux en prélevant les deux solutions de fer. ??

A intensité nulle, on a le potentiel de Nerst puisque l'on est à l'équilibre thermodynamique. On commente la courbe :

- la courbe d'oxydation pour les  $i$  positifs
- la courbe de réduction pour les  $i$  négatifs
- le potentiel de nerst (on donne son expression) pour  $i=0$
- on voit des paliers de diffusion : limitation en courant par diffusion

- on voit les murs du solvant : les espèces en dehors des murs de l'eau ne peuvent pas être oxydées ou réduites, on dit qu'il s'agit d'espèces électroinertes dans l'eau.

### Transition

On voit ici un phénomène qui limite le courant dans le circuit : le transfert de matière.

## 3.2 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.

Un palier de diffusion n'est atteint que si l'espèce consommée est un soluté. En particulier, les courbes i-E ne présentent pas de palier de diffusion :

- lorsque c'est le métal de l'électrode qui est lui-même consommé ;
- lorsque c'est le solvant qui réagit.

Les facteurs qui influencent ces paliers de diffusion sont les suivants :

- Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement diffusif et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté.
- La densité de courant limite de diffusion est indépendante de la surface active de l'électrode, mais l'intensité limite lui est proportionnelle :  $i_d = j_d S$ .
- Le courant limite de diffusion est proportionnel au nombre d'électrons échangés

Dans tous les cas, il y a apparition de palier dont la hauteur dépend expérimentalement :

- du nombre d'électrons échangés ;
- de la concentration de l'espèce étant consommée ;
- du coefficient de diffusion de l'espèce consommée ;
- de la mobilité des espèces. ? (pas au programme)

## 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  $\delta$ . 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 :

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -D \nabla [\text{Fe}^{2+}] \\ J &= D \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dx} \\ J &= D \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty} - [\text{Fe}^{2+}]_0}{\delta} \quad \text{car le profil de concentration est supposé linéaire.} \end{aligned}$$

Ainsi, on arrive au *palier de diffusion* lorsque  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0$  ; la densité de courant au palier de diffusion vaut donc  $j_{\text{palier}} = n\mathcal{F}J_{\text{palier}} = n\mathcal{F}D \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{\infty}}{\delta}$ , 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.

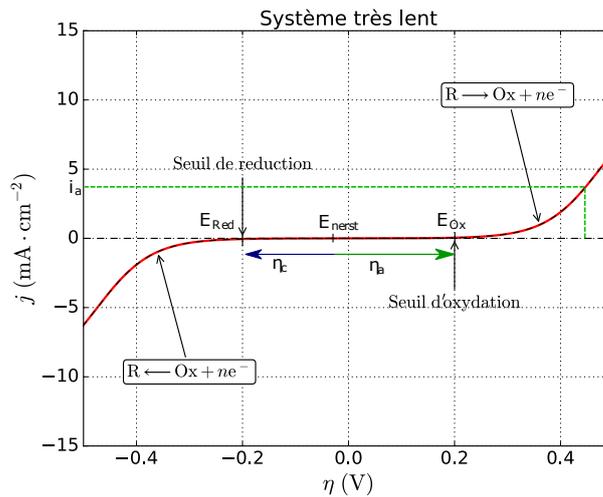


FIGURE 3 – Courbes i-E d'un couple lent

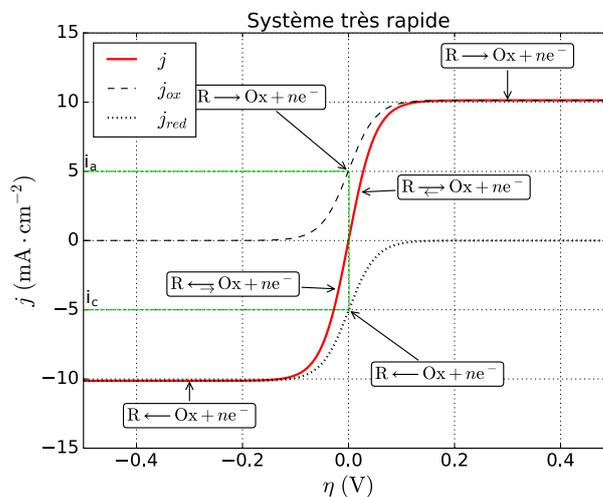


FIGURE 4 – Courbe i-E d'un couple rapide.

On se rend compte ici que si on applique une tension aux bornes des électrodes, on va avoir spontanément une réaction d'oxydation et de réduction des ions fer : c'est ce qu'on appelle un couple rapide. Dans le cas où il faut appliquer une surtension minimale pour voir apparaître un courant dans le circuit, c'est qu'il s'agit d'un couple lent. Comme on peut le voir sur la figure qui suit. Que l'on peut comparer à un couple rapide :

#### Remarque

La nature rapide ou lente du couple dépend très fortement de la nature de l'électrode. Ainsi, il est possible de rendre rapide (ou moins lent) un couple lent sur une électrode particulière tout comme il est possible de le rendre lent (ou encore plus lent) comme c'est le cas pour la réduction de l'eau sur mercure.

#### Transition

Ici, on vient de voir que des couples pouvaient être rapides ou lents en fonction de la nature de l'électrode de travail et la contre électrode. Ce phénomène met en évidence un deuxième phénomène qui limite le courant dans le circuit, c'est ce qu'on appelle le transfert de charge.

### 3.3 Transfert de charge cinétiquement déterminant

Plusieurs mécanismes peuvent impacter la vitesse d'une réaction électrochimique. Tant que le courant est faible, la réaction électrochimique est limitée par le transfert de charge entre la solution et le métal.

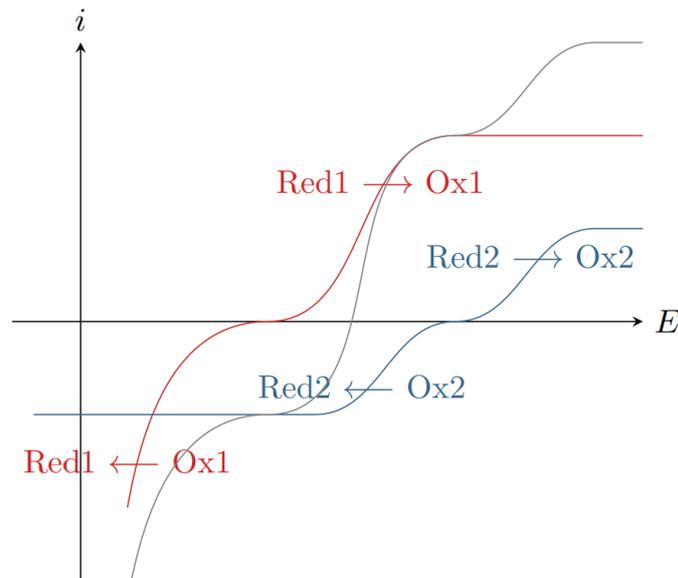


FIGURE 5 – le courbe noire s'obtient par addition de l'ensemble des courbes rouge et bleue. (etienne thibierge.

Pour différencier les systèmes électrochimiques lents et rapides, on remarque sur les courbes  $i$ - $E$  si :

- il faut appliquer une surtension  $\eta = E - E_{Nernst}$  très faible pour avoir une intensité significativement non nulle, le couple est alors un couple rapide ;
- il faut appliquer une surtension  $\eta$  non négligeable pour avoir une intensité significativement non nulle, le couple est alors un couple lent ;

### Remarques

- Le critère «  $i$  devient non négligeable » ne être qu'un critère approximatif, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés : il nous suffira cette année, mais il existe des définitions plus rigoureuses.
- Les surtensions peuvent être différentes en oxydation et en réduction, en revanche un couple lent dans un sens l'est généralement dans l'autre également. On dit qu'un couple rapide « ne présente pas de surtension ».
- Dans le cas où aucune des deux espèces du couple n'est l'électrode, les surtensions peuvent dépendre de la nature de l'électrode utilisée : il est alors nécessaire de la préciser. Par exemple, le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  en réduction présente une surtension de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.

## 4 Courbes intensité-potential en présence de plusieurs couples

### 4.1 Espèces présentes en quantités comparables : vagues successives

✚ Etienne Thibierge p.10 Lorsque plusieurs couples peuvent réagir à une même électrode et que les espèces impliquées sont présentes dans des quantités comparables, alors les intensités de chaque réaction électrochimique s'ajoutent.

### 4.2 Une espèce en large excès : cas d'un métal impur

✚ Etienne Thibierge ✚ Explication de l'électroraffinage [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 traiter 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.

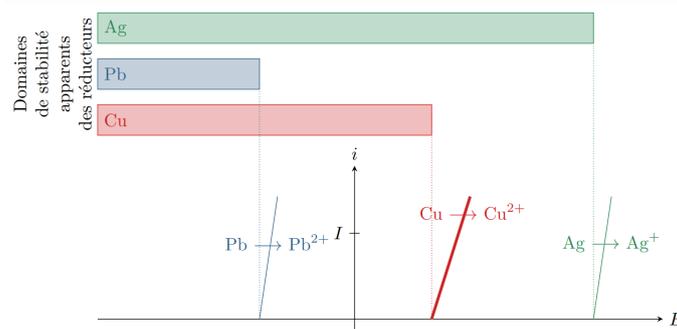


FIGURE 6 – Principe de l'affinage de cuivre

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>9.1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique</b>	
Surtension.  Allure des courbes courant-potential (intensité ou densité de courant) : <ul style="list-style-type: none"> <li>- systèmes rapides et systèmes lents ;</li> <li>- nature de l'électrode ;</li> <li>- courant limite de diffusion ;</li> <li>- vagues successives ;</li> <li>- mur du solvant.</li> </ul>	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-potential. 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 ».
	<b>Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potential.</b>

FIGURE 7 – BO MPSI

### Manip' : Electroraffinage du cuivre

[1] p.225

Le but est de transférer du cuivre d'une plaque impure à une plaque pure. On pèse la plaque pure avant et après. On peut estimer le rendement faradique (sans le mentionner explicitement peut-être parce que c'est plus tard qu'ils le voit) :

$$\eta = \frac{2F\Delta m}{M_{Cu}i\Delta t}$$

## 4.3 Retour sur l'exemple introductif

Ouverture sur la corrosion

**BO**