

# LC-28-Cinétique électrochimique

Isa Safa & Sadek

12 juin 2022

## Niveau

PT

## 1 Bibliographie

- ✍ Source des images + contenu
- ✍ Explication de l'électroraffinage

## Pré-requis

- thermodynamique électrochimique
- ESH,ECS
- pH

## Table des matières

<b>1 Bibliographie</b>	<b>1</b>
<b>2 La cinétique en électrochimique</b>	<b>2</b>
2.1 Convention . . . . .	2
2.2 Lien entre intensité et vitesse de réaction . . . . .	2
<b>3 Allure des courbes i-E</b>	<b>3</b>
3.1 Proche du potentiel d'équilibre : transfert de charge limitant . . . . .	3
3.2 Paliers de diffusion : transport de matière limitant . . . . .	4
<b>4 questions</b>	<b>4</b>

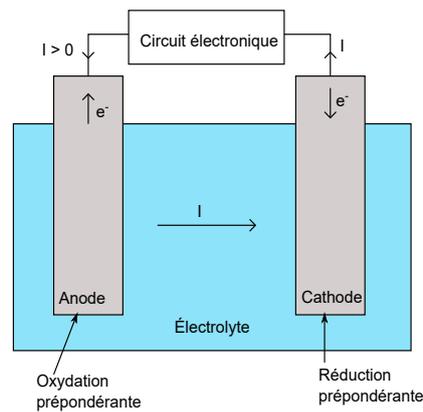


FIGURE 1 – Circuit pile

## Introduction

### Manip' introductive

Solution d'acide chloridrique, à pH=0, dans laquelle on plonge une électrode de Plomb. On a pas de dégagement gazeux de  $H_2$  comme on pourrait s'y attendre via l'étude des potentiels standards des couples  $H^+/H_2$  et  $Pb^{2+}/Pb$

### But

Déterminer pourquoi on a pas le dégagement gazeux comme l'étude thermodynamique le prévoit. Déterminer les conditions dans lesquelles on pourrait voir ce dégagement.

## 2 La cinétique en électrochimie

### 2.1 Convention

#### Définition

Vitesse de réaction surfacique

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

Le courant anodique est compté positivement alors que celui cathodique est compté négativement. (faire un petit schéma de la pile)

### 2.2 Lien entre intensité et vitesse de réaction

Pour la réaction  $Ox + ne^- = Red$ , la charge consommée pendant  $dt$  vaut :

$$|dq| = |dn_{e^-}| \mathcal{F} \quad (1)$$

avec le faraday  $\mathcal{F} \equiv eNa \approx 96500 \text{ C/mol}$ . On a de plus le courant qui s'écrit :

$$|i| = \left| \frac{dq}{dt} \right| = n\mathcal{F} \left| \frac{d\xi}{dt} \right| \quad (2)$$

On va relier la quantité d'électron échangée avec la vitesse de réaction.

$$|i| = n\mathcal{F}S|v_s| \quad (3)$$

On peut définir un courant à l'anode et à la cathode qui auront des signes opposés. Plutôt que de parler des courants qui dépend de la surface des électrode, on va utiliser les flux de densité de charge  $j_a$  et  $j_c$ . Ainsi,

$$\text{ANODE} \quad j_a = n\mathcal{F}|v_s| \quad \text{CATHODE} \quad j_c = -n\mathcal{F}|v_s| \quad (4)$$



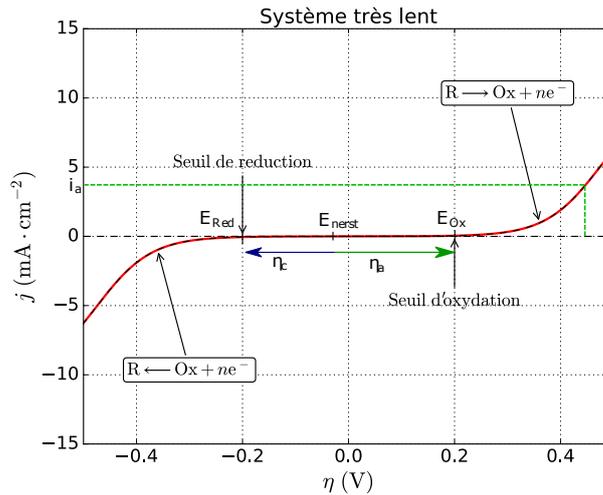


FIGURE 4 – Exemple de courbe i-E pour un couple lent.

On appelle **surtension anodique**  $\eta_a$  (resp. **cathodique**  $\eta_c$ ) la tension additionnelle nécessaire par rapport au potentiel d'équilibre pour mesurer une intensité positive (resp. négative). On a donc :

- $\eta_a = E_{Ox} - E_{Nernst} > 0$
- $\eta_c = E_{Red} - E_{Nernst} < 0$

**Attention** le caractère lent ou rapide et la valeur des éventuelles surtension dépend fortement du système chimique considéré, c'est à dire du couple et de l'électrode de travail.

### 3.2 Paliers de diffusion : transport de matière limitant

On se place en **régime permanent** et on considère un profil d'évolution de la concentration (en oxydant, réducteur) qui est **linéaire** dans la couche de diffusion puis constant au delà. On considère alors l'exemple du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , avec une électrode qui est une anode. Alors la loi de Fick donne :

$$\vec{j}_D = -D\vec{\nabla}[Fe^{2+}] \quad (6)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion. En supposant que l'on a une concentration  $[Fe^{2+}]_0$  loin de l'électrode, on la le courant qui s'écrit dans la couche de diffusion :

$$j_D = -D\frac{[Fe^{2+}]_0}{\delta} \quad (7)$$

avec  $\delta$  la taille de couche de diffusion. On en déduit la valeur palier du courant anodique palier :

$$j_{a,pallier} = \mathcal{F}D\frac{[Fe^{2+}]_0}{\delta} \quad (8)$$

car ici on échange un électron selon la réaction  $Fe^{2+} + e^- = Fe^{3+}$ .

#### Manip

On trace le diagramme i-E du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Pour cela on applique une rampe de tension pour faire l'acquisition avec Latis-Pro. La courbe courant-potentiel du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. L'équation de

## 4 questions

- Est-ce qu'il y a de l'hystérésis quand on trace à E croissant et décroissant ? *il y a d'autres réactions dues*
- Repréciser la nuance de lent rapide en fonction du système, quel système ?
- Troisième partie : spontané = critère thermo. Est-ce que tu peux justifier ton choix.

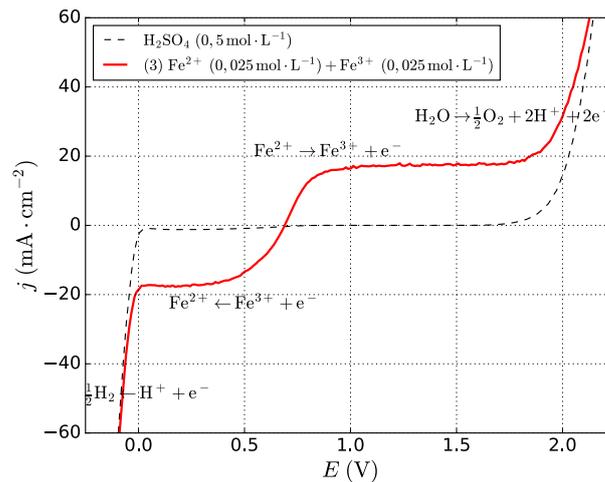


FIGURE 5 – Courbe expérimentale

- potentiel mixte ?
- Applications des diagrammes i-E ?
- On peut parler de la corrosion ou de l'électrolyse pour UTILISER les courbes parce qu'ici en tracer une ce n'est pas suffisant. Si on doit faire une électrolyse ou corrosion, il faudrait peut-être mettre en pré-requis le I et II et ne parler que de la III et faire une partie dessus (ce qui est intéressant pour des PT ce sont les application). On met les courbe i-E en pré-requis et on fait une leçon sur les applications. On peut tracer la courbe pour différentes concentrations et voir l'évolution du pallier de diffusion.
- que signifie thermodynamique et thermochimie ? c'est trop vague...
- C'est important dans les 5 première minutes de contextualiser la leçon : donner un peu de fond pour comprendre l'intérêt de la leçon (corrosion ici par exemple). IL faut aussi justifier ses choix de prérequis, avoir ça bien clair. On peut intégrer ça dans une séance (un peu comme un cours : en TP on fera ça, en TD... ou bien parler d'approches documentaires). Montrer que l'on sait inscrire son cours dans le déroulé de l'année.
- Attention, les termes nouveaux sont ici définis a posteriori
- Il y a eu confusion entre surtension et la surtension à courant nul (les surtension pour lesquelles la réaction débute).
- manip' intro : fil d'aluminium il se passe rien on touche avec un fil de platine est on a un dégagement gazeux. Ou faire directement avec le fer ? j'ai pas compris
- lien entre nombre d'électrons échangés et avancement de réaction à bien faire.
- Dans la façon dont il a été présenté, le montage à trois électrodes est un peu en transition et ne ressort clairement pas assez : le mettre en item dans le plan. Remarque : l'électrode "poubelle" doit avoir une grande surface devant l'électrode de travail pour que les vitesses soient faibles à la contre électrode (densité de courant =  $i/S$ ) ce qui fait que le milieu est peu modifié
- Couple lent/rapide ? Réversibilité / irréversibilité ? Couple rapide
- dans la façon de décrire la modélisation : dire qu'il y a plusieurs phénomènes (convection, diffusion, ...). Ce qu'on "élimine" par hypothèses, conditions opératoires (agitation par exemple). Puis détailler les termes pour comprendre l'un et l'autre.
- Conclusion **fondamentale** dans laquelle on refait le lien avec la vie réelle