

LP28 – CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Oui
MR C

Tout corps vivant branché sur le secteur étant
appelé à s'émouvoir.

Hubert-Félix Thiéfaine, L'ascenseur de 22h43

Niveau : PSI

Commentaires du jury

Bibliographie

- ⚡ 55 expériences ox-réd, **Cachau**
- ⚡ Chimie tout en un MP PT, **Fosset**
- ⚡ Chimie tout en un PC, **Fosset**
- ⚡ Chimie MP MP* PT PT*, **Grécias**

- Expérience
- Beaucoup de blabla et très rigoureux
- on oublie pas que PC \gg MP
- Bien plus concis que Fosset.

Prérequis

- Diagrammes E-pH
- Cinétique en milieu homogène
- Diffusion de la matière (loi de Fick)
- Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction

Expériences

- ☛ Courbe i-E du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
- ☛ Si ça marche c'est déjà pas mal

Table des matières

1 Mesures de cinétique électrochimique	2
1.1 Vitesse et intensité	2
1.2 Mécanisme d'une réaction	2
1.3 Montage à trois électrodes	3
2 Utilisation des courbes intensité-potentielles	4
2.1 Lecture	4
2.2 Facteurs cinétiques	4
2.2.1 Transfert de matière cinétiquement limitant	4
2.2.2 Transfert de charge cinétiquement limitant	4
3 Application	5
3.1 Corrosion des métaux	5
3.2 Pile, électrolyse	5
4 Les bonus	6

Introduction

On a vu les courbes E-pH, on est contents, oui mais en fait ça marche pas. L'expérience prouve en effet que la majorité des réactions redox obéit à un contrôle cinétique.



Les diagrammes E-pH en sueur

Matériel : béccher d'acide, plaque de zinc, plaque de fer

Lorsqu'on trempe une plaque de zinc dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un fort dégagement gazeux correspondant à la réduction de H^+ en H_2 , tandis que Zn est oxydé en Zn^{2+} . Si on fait la même expérience avec du fer à la place du zinc, on observe un dégagement gazeux beaucoup plus faible. Pourtant l'étude du diagramme E-pH du fer suggère que thermodynamiquement, son oxydation en Fe^{2+} devrait se produire.

Autre expérience possible : on plonge une lame de zinc dans une solution d'acide à $pH = 0$, on observe un dégagement gazeux faible sur le zinc. Si on met un fil de platine en contact avec le zinc, le dégagement gazeux devient important. On oxyde toujours le zinc, la thermo ne voit aucune différence, et pourtant il y en a une !

Comment prédire la cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction ?

1 Mesures de cinétique électrochimique

Là ce serait bien de travailler avec un couple-exemple tout le long. Fe^{3+}/Fe^{2+} semble tout indiqué, mais faut que ça marche.

1.1 Vitesse et intensité

On définit toujours la vitesse v_r d'une réaction d'avancement ξ par :

$$v_r = \frac{d\xi}{dt} \quad (1)$$

Avec v_r en **mol/s** (ici). Comment la mesurer ?

En cinétique homogène, on a vu des outils de suivi cinétique, mais c'était relou. Heureusement, en ox-réd, les transformations chimiques s'accompagnent d'un mouvement d'électrons, autrement dit d'un courant. Et ça, on sait le mesurer. Plus précisément, pour une réaction où n électrons sont échangés, on a, en comptant les charges :

$$i = -neN_A v_r = -nFv_r \quad (2)$$

avec $F = eN_A \simeq 9.65 \cdot 10^4$ C/mol la constante de Faraday (c'est la charge d'une mole d'électrons).

Donc, pour des réactions d'oxydoréductions, mesurer la vitesse et mesurer l'intensité est équivalent. En pratique, on travaillera avec l'intensité parce que c'est bien plus pratique.

↓ Intensité à travers quoi ?

1.2 Mécanisme d'une réaction

Au niveau mésoscopique, ce qui se passe c'est le schéma 1. La grosse nouveauté par rapport à la cinétique homogène c'est qu'il y a une interface.

On peut déjà remarquer plusieurs choses :

- Si on néglige les effets de bord, le courant va être proportionnel à la surface d'électrode disponible. Pour s'affranchir de cette dépendance en S , on travaille souvent avec la densité de courant électrique j intensive (attention j est en $A \cdot m^{-2}$).
- On peut obtenir des résultats différents selon l'électrode qu'on utilise.

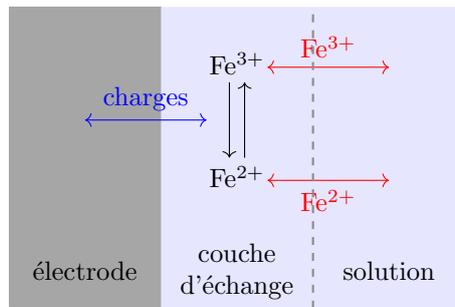


FIGURE 1 – Schéma des transferts au niveau de l'électrode

- Ce qu'on maîtrise ici, c'est le potentiel de l'électrode.

Donc on va affiner notre problème : on veut tabuler l'intensité en fonction du potentiel de l'électrode, pour un couple, pour un type d'électrode.

↓ Et pour faire ça on va utiliser...

1.3 Montage à trois électrodes

On veut l'intensité en fonction du potentiel de l'électrode. Donc (faire un schéma et le compléter au fur et à mesure) :

- On veut mesurer une intensité : on va donc fermer le circuit avec une contre-électrode, dont on se fout un peu mais qui permet de mesurer une intensité à l'ampèremètre.
- On veut mesurer en même temps le potentiel à l'électrode de travail. Mais on sait pas mesurer les potentiels, juste les différences de potentiel ; on va donc mesurer la différence de potentiel entre notre électrode de travail et une électrode de potentiel fixe connu ¹.
- On veut voir ce qui se passe pour tous les potentiels possibles → fém entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

On va donc pouvoir imposer un potentiel et lire le courant associé : on se retrouve avec une courbe intensité-potentielle. On va même en faire une en live, si ça marche.



Tracé de la courbe i-E du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

↗ Cachau rédox p226

⊖ g peur

Matos : fer II (sel de Mohr), fer III (les deux à $\tilde{0}.1$ mol/L), ECS, électrodes de platine, milliampèremètre, voltmètres, alimentation stabilisée, câbles

Tout est dans le Cachau. Plusieurs remarques cependant, car la manip est délicate :

- Piloter l'alim stab en tension et y aller doucement ! Ne pas hésiter à changer d'alim.
- Agiter la solution !
- Les points sur le plateau ne sont pas très stables en tension : les prendre quand même.
- Si ça marche pas, accuser les câbles et le fusible de l'ampèremètre en priorité.

1. Ils connaissent déjà grâce aux E-pH!

↓ Comment on lit ce truc ? Qu'est-ce que ça nous apporte en plus que les $E-pH$?

2 Utilisation des courbes intensité-potentielles

2.1 Lecture

Courant anodique, courant cathodique, couple rapide, couple lent (surtension).

2.2 Facteurs cinétiques

Là on peut reprendre la figure 1 pour illustrer.

2.2.1 Transfert de matière cinétiquement limitant

Pour qu'il y ait réaction, les réactifs doivent s'approcher du métal. On compte trois mécanismes qui leur permettent de s'approcher :

- Convection : les réactifs sont acheminés par le solvant, à cause de l'agitation de la solution par exemple.
- Migration : la différence de potentiel entre la solution et l'électrode crée une force qui attire les réactifs vers l'électrode.
- Diffusion : la transformation des réactifs sur l'électrode crée des différences de densité de réactifs, qui crée une force qui attire les réactifs vers l'électrode².

Ces trois mécanismes sont limités. On peut améliorer la convection en agitant par exemple, mais au bout d'un moment l'apport de réactifs de la solution vers l'électrode ne peut plus suivre. On arrive donc à un palier d'intensité : c'est bien ce qu'on voit sur la courbe tracée (en théorie, et sinon la tracer au tableau).

Exceptions

Le seul réactif qui n'est pas soumis à cette restrictions c'est le solvant : y aura toujours une molécule de flotte qui se balade près de l'électrode. Du coup, pas de palier^a mais le mur du solvant. De même, si l'électrode est un réactif, c'est pas ce réactif qui va manquer. En revanche...

a. Pas de palier... Pas de palier.

2.2.2 Transfert de charge cinétiquement limitant

Certaines réactions consistent juste en un échange d'électron (fer III/fer II par exemple), mais d'autres nécessitent un changement de structure de la matière plus important (allez, un exemple). Les réactifs ont donc besoin de rester en contact avec l'électrode pendant un certain temps, en occupant une certaine surface. Donc si la solution apporte "trop" de réactifs, c'est l'apport de charge du côté de l'électrode qui ne va pas arriver à suivre, et on va se retrouver avec un palier.

Cette fois tout le monde est concerné.

↓ Et donc avec ça on va pouvoir prévoir de la cinétique en dehors de notre bécher ?

2. On pourrait faire le modèle de la couche limite linéaire, mais c'est pas un super ratio intérêt/temps je trouve.



3 Application

3.1 Corrosion des métaux

☛ Fosset PC page 400

Jusqu'à maintenant on n'a considéré qu'un seul couple, mais il y en a plusieurs dans notre béccher (si notre réactif est oxydé, un autre doit être réduit...). Souvent, il s'agit de l'eau. On considère ici un cas simple où une seule électrode de fer plonge dans un béccher d'eau.

Pour "voir" ce qui se passe, on superpose alors les courbes i - E des deux couples et on cherche le "point de fonctionnement" de l'électrode (E , j_a , j_c). On doit avoir $|j_a| = |j_c|$ (conservation de la charge), ce qui fixe le potentiel de la solution, comme illustré sur la figure 2.

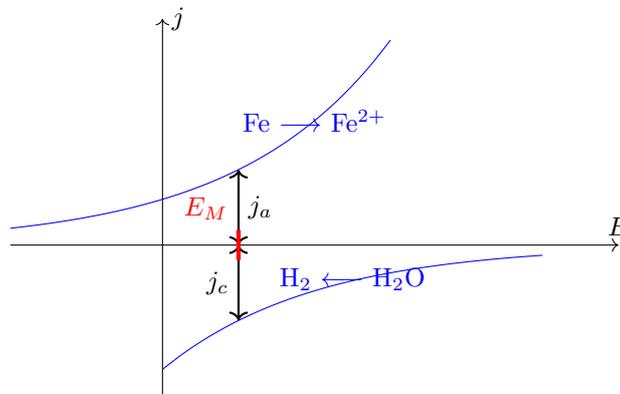


FIGURE 2 – Courbes i - E en jeu pour la corrosion du fer

Donc, si l'intensité est non nulle, l'électrode va se "dissoudre" dans l'eau : on parle de corrosion. Pour voir si ça arrive ou pas, les diagrammes E - pH suffisent pas, comme on l'a vu dans l'expérience d'intro, mais les courbes i - E si. En pratique, une partie de l'électrode joue le rôle d'anode et une autre partie joue le rôle de cathode.

3.2 Pile, électrolyse

Une pile = deux couples qui sont censés réagir thermodynamiquement. Cinétiquement, comment voir sur les courbes i - E si il y a réaction ou pas ?

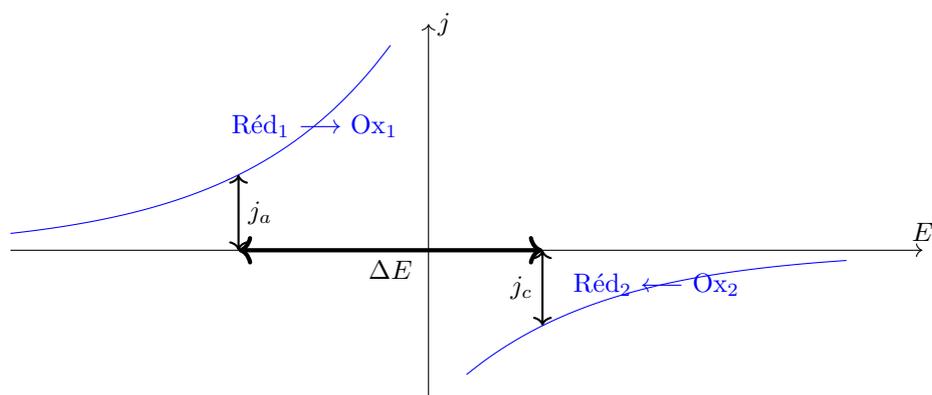
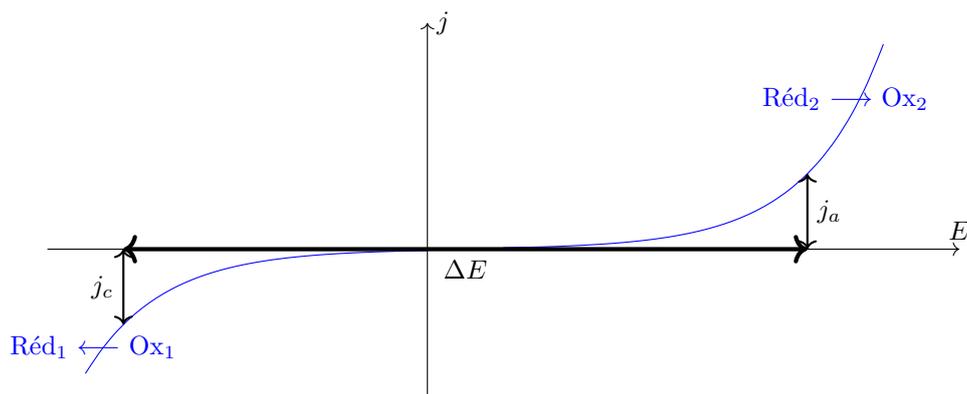
On commence par les piles. On sait déjà des courbes i - E que deux espèces qui ont pas de domaine de potentiel en commun sont censées (thermodynamiquement parlant) réagir. Pour prendre en compte l'aspect cinétique, on doit superposer leurs courbes i - E : pour avoir une réaction spontanée, il faut qu'un couple soit à un potentiel où il peut donner des électrons et l'autre à un potentiel où il peut en recevoir. Concrètement, sur les courbes i - E , il faut une situation comme sur la figure 3. On a $|j_a| = |j_c|$ parce que la loi des noeuds, ce qui fixe la ddp ΔE et donc le point de fonctionnement de la pile. Faire le schéma de la pile à côté.

À l'inverse, pour des couples qui ne réagissent pas spontanément, on peut "forcer" leur réaction en imposant une différence de potentiel, comme sur la figure 4.

Si il reste du temps, parler des problèmes quand on a plusieurs couples en solution : mur du solvant qui fait qu'on obtient pas ce qu'on veut en électrolyse, ou anode sacrificielle en générateur. Ou alors juste les vagues successives, c'est explicitement au programme aussi.

Conclusion

On a découvert un outil qui permet de bien prédire les réactions d'oxydoréduction. Ça a une utilité, notamment dans l'industrie et dans le bâtiment : on n'a fait qu'effleurer le sujet de la corrosion.

FIGURE 3 – Courbes i - E de deux couples constituant une pileFIGURE 4 – Courbe i - E d'un système en cours d'électrolyse

4 Les bonus

- [Fiche](#) sur les électrodes.
- Le [Cours](#) de Martin Vérot

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique</p> <p>Surtension.</p> <p>Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :</p> <ul style="list-style-type: none"> – systèmes rapides et systèmes lents ; – nature de l'électrode ; – courant limite de diffusion ; – vagues successives ; – mur du solvant. 	<p>Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.</p> <p>Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>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.</p> <p>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 ».</p> <p>Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.</p>

FIGURE 5 – Extrait de programme MP/PSI