

LC 28 : CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

22 mai 2022

Nathan Berrit & Juliette Colombier

Oui

Niveau : PSI

1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
Surtension.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :	Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.
- systèmes rapides et systèmes lents ;	Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.
- nature de l'électrode ;	Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.
- courant limite de 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.
- vagues successives ;	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 ».
- mur du solvant.	Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.

FIGURE 1 – Programme de PSI

Commentaires du jury

Bibliographie

⚡ *Poly de Thibault, Thibault*¹

⚡ *Optique, Houard*

⚡ *The Art of Computer Programming, Knuth*

→ Le cours + pour aller plus loin.

→ Toujours utile, même dans un montage sur les moteurs.

→ Biblique

Prérequis

- Oxydoréduction
- Cinétique (vitesse de réaction)
-

Expériences



Table des matières

1 Vitesse de réaction en électrochimie	3
1.1 Lien avec l'intensité	3
1.2 Importance de la surface	4
1.3 Montage à 3 électrodes	4

1. Par soucis de place toujours, je pense pas qu'il soit nécessaire de mettre les références exactes surtout pour un livre classique.

2	Courbes intensité-potentiel	5
2.1	Mesure expérimentale	5
2.2	Transfert de charge	5
2.3	Palier de diffusion	6
2.4	Courbe IE	6
3	Applications	6
3.1	Anode sacrificielle	6
3.2	Dosage potentiométrique	7

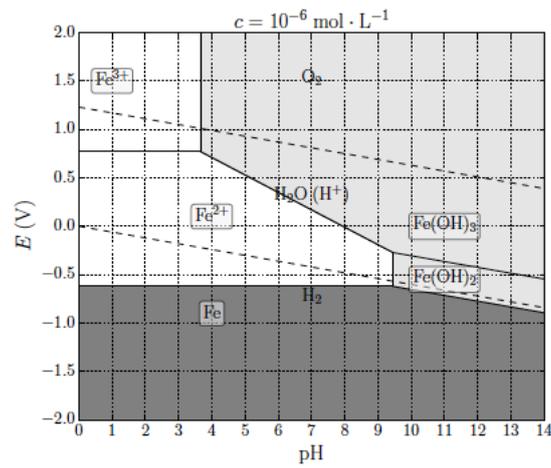


FIGURE 2 – Caption

Introduction

Je propose de reprendre la transition de la LC27, ie on explique que thermodynamiquement le plomb devrait s'oxyder mais que finalement non, donc blabla il faut prendre la cinétique.

On a vu dernièrement les diagrammes potentiel-pH, regardons celui du fer : On voit que le fer s'oxyde dans l'eau.



Blocage cinétique + anode sacrificielle

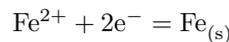
Mettre différents métaux dans HCl à 1M (mettre des gants+lunettes!!!) : certains font des bulles pas d'autres (typiquement le plomb, ou alors le fer comparé à du zinc ou de l'argent). Puis on met en contact le fer et le zinc : les bulles sont sur le fer. Rien de tout cela ne s'explique thermodynamiquement...

1 Vitesse de réaction en électrochimie

1.1 Lien avec l'intensité

Réaction électrochimique : réaction d'échange d'électrons à la surface d'un solide conducteur.

Ici on va regarder



Comme en cinétique habituelle, on écrit la vitesse de réaction

$$v = -\frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{e^-}}{dt} \quad (1)$$

Or

$$n_{e^-} = \frac{q}{\mathcal{F}} \quad (2)$$

et donc

$$v = -\frac{i}{2\mathcal{F}} \quad (3)$$

Avec \mathcal{F} la constante de Faraday, définie comme $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_a \sim 96500 \text{ C/mol}$

On voit donc bien le lien entre courant et vitesse électrochimique!! **L'intensité est le reflet de la cinétique électrochimique.**

Par convention, l'intensité est définie positive pour une oxydation et négative pour une réduction. C'est juste la convention IUPAC, attention les américains font l'inverse.

Pour une réaction électrochimique, la vitesse globale s'écrit :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{n\mathcal{F}A} = -\frac{i}{n\mathcal{F}}$$

avec n le nombre d'électrons échangés.

1.2 Importance de la surface



On plonge de la limaille de fer et un clou dans deux bécher d'HCl et on voit la diff.

Ok on se rend compte que peut-être il vaudrait mieux travailler avec des grandeurs surfaciques... Finalement c'est logique puisque dans notre déf on a dit que la réaction se passait en surface. Bon bah normalisons par la surface! On définit donc une vitesse surfacique v_s , qu'on va noter v en fait parce que c'est plus simple, tq

$$v = -\frac{j}{n\mathcal{F}} \quad (4)$$

Avec j la densité de courant surfacique.

On voit que la mesure courant va nous permettre d'évaluer la cinétique. Or la vitesse de réaction est aussi contrôlée par l'application d'une tension -> Il faut mesurer les deux en même temps pour voir la dépendance en potentiel et expliquer ce qu'on n'a pas encore expliqué c'est à dire tout

1.3 Montage à 3 électrodes

Pour mesurer les deux, on pourrait penser à simplement utiliser une électrode de référence : montage à deux électrodes. Faire le schéma au tableau. Or on voit que le montage ne permet d'accéder simultanément au potentiel d'électrode appliqué E et au courant i : la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de ref entraîne le passage d'un courant dans l'électrode de ref et ça peut modifier son comportement, sa composition. Du coup son potentiel ne sera plus celui de référence.

Pour remédier à ça, on fait plutôt un montage à 3 électrodes.

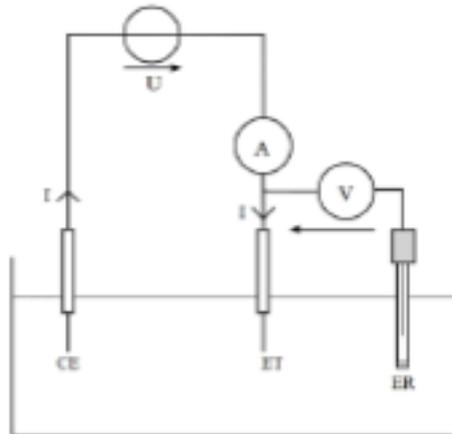


FIGURE 3 – Caption

En fait on rajoute une contre électrode pour être le siège de la réaction opposée à celle ayant lieu à l'électrode de travail : assure le passage du courant sans que son potentiel ne soit directement contrôlé. (il faut que sa surface soit largement plus grande pour qu'il n'y ait pas de limitation en courant).

Potentiostat

C'est mieux parce que c'est plus stable. Il fixe automatiquement le potentiel de la contre-électrode pour que l'électrode de réf ne soit parcourue par aucun courant. Après pédagogiquement pas sûre que ce soit mieux.

↓ *Ok cool on comprend comment on fait pour regarder tout ça, maintenant faisons le !*

2 Courbes intensité-potentiel

2.1 Mesure expérimentale



Courbe IE de Fe²⁺/Fe³⁺

☞ Cachau p226

⊖ 5min

À voir ce que ça donne demain

↓ *Qu'est ce qui limite le courant ?*

2.2 Transfert de charge

A la surface de l'électrode, il y a des échanges électroniques de l'électrode vers la molécule réduite ou de la molécule oxydée vers l'électrode. Si c'est le facteur cinétiquement limitant, on dit que l'on a un contrôle par transfert de charge. Si on prend l'exemple de l'oxydation de fer(II) en fer(III) sur le platine, la réaction est simple et se limite à un réarrangement électronique. Cependant, si on prends l'exemple l'oxydation de l'eau sur le platine, elle met en jeu une réorganisation plus complexe (on brise 2 liaisons O-H, on forme une O-O...). On peut alors séparer deux types de systèmes :

- Les systèmes rapides : Souvent un simple déplacement électronique sans modification profonde de la structure. Ceci se traduit par le fait qu'une faible tension suffit à créer un courant. On peut définir précisément un potentiel à courant nul qui s'identifie au potentiel de Nernst (modulo les corrections de Debye- Huckel qui traduisent la non idéalité des solutions à travers un coefficient d'activité - cf Pascal Wang)
- Les systèmes lents : Ils se caractérisent le plus souvent par une réorganisation de la molécule plus complexe, notamment en mettant en jeu un plus grand nombre de molécules, avec rupture et création de liaison. Sur la courbe intensité potentiel cela se traduit par le fait qu'il est nécessaire d'avoir une différence de potentielle assez élevé pour observer l'apparition d'un courant significatif. Aussi le moment où la courbe "démarré" ne correspond pas au potentiel de Nernst (il est difficile de définir un potentiel à courant nul)

Là on trace les courbes correspondantes! Ou alors slide.

Attention! On parle système lents et rapide et non pas uniquement de couples. Cela est du au fait qu'il faut prendre en compte l'intégralité du systèmes : électrolyte et métal conducteur. Le facteur limitant est la cinétique de transfert de l'électron (pour former du dihydrogène par exemple). Des liaisons peuvent être plus ou moins faciles à créer (ça dépend du couple), et les électrons peuvent avoir plus de mal à passer du métal à la solution (par effet tunnel, ça dépend du métal).

Regardons quelques surtensions :

↓ *Ok mais on explique pas les blocages*

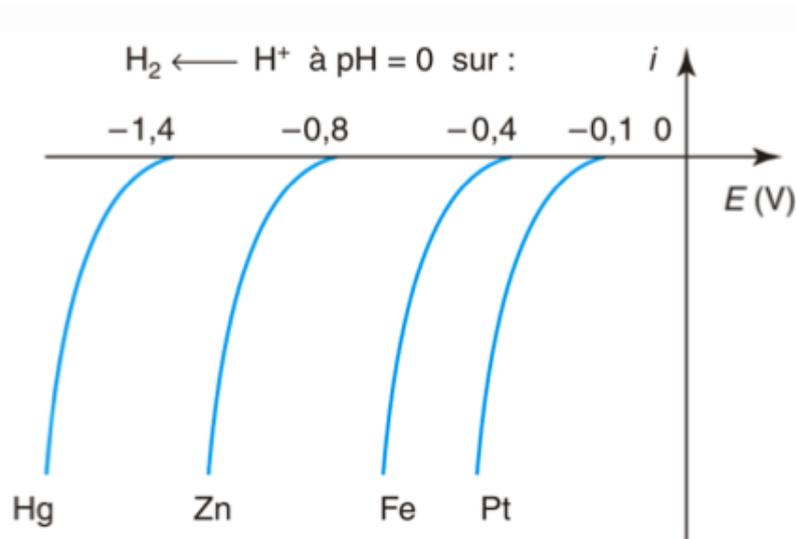


FIGURE 4 – Source : Nathan PT/MP



2.3 Palier de diffusion

- pas de limitation : Si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond à l'électrode elle-même, comme le couple Cu²⁺/Cu sur électrode de cuivre ou si l'oxydant ou le réducteur du couple correspond au solvant, comme l'eau en oxydation. Dans ce cas, le courant croît sans jamais atteindre de palier de diffusion. **dessiner un exemple**
- On voit que potentiellement, on aura pas assez de réactifs sur l'électrode (rappeler les modes de transfert de matière : diffusion, convection, migration). Ici on agite pas donc à priori si ça bloque c'est la diffusion.

△ Maintenant on va utiliser la loi de Fick, c'est au programme en PSI mais pas en MP donc attention.

On considère une réaction à l'électrode : Red = Ox + ne⁻

Ok regardons ce que ça fait ; on a $j = n\mathcal{F}J_{red}$ (c'est la loi de Faraday qui relie le flux de matière à l'électrode à la densité électronique résultant de la transfo). Or la loi de Fick nous dit

$$J_{red} = -D\nabla c$$

2.4 Courbe IE

On somme les deux demi courbes IE : additivité des courants.



Super on a maintenant un outil pour étudier la cinétique électrochimique facilement ! Voyons comment on peut le mettre en application

3 Applications

3.1 Anode sacrificielle

Souvenons nous de l'expérience introductive, on cherche à l'interpréter : blabla on interprète puis application : protection contre la corrosion sur les bateaux.

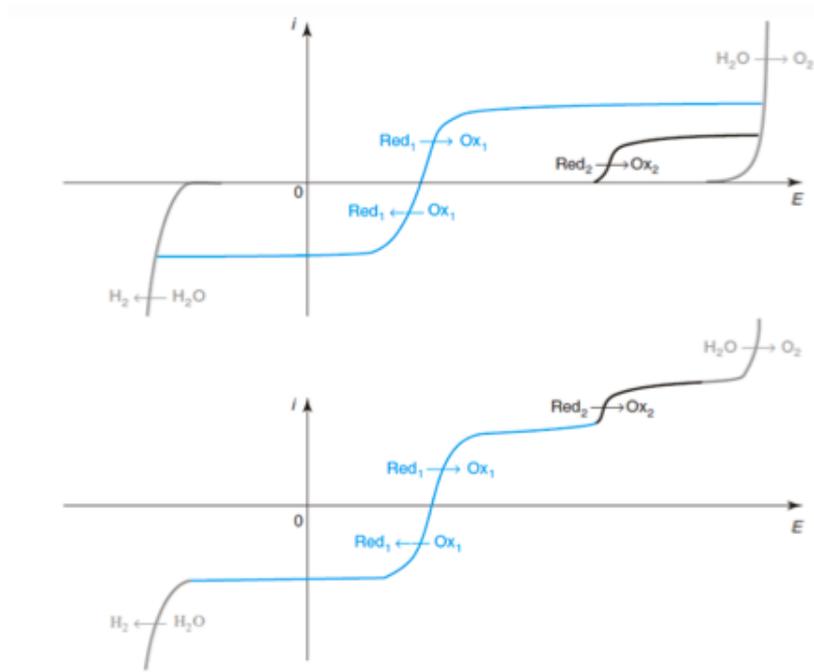


FIGURE 5 – Source : Nathan PT/MP

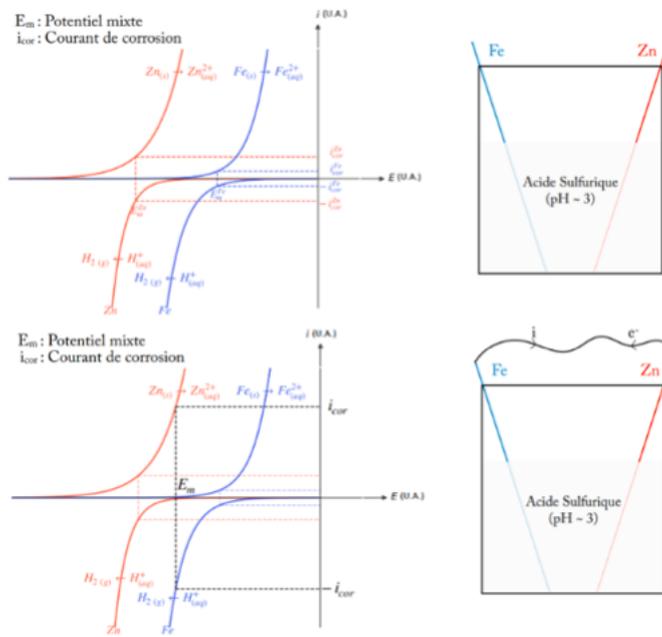


FIGURE 6 – Nathan PT/MP

3.2 Dosage potentiométrique



Dosage du sel de Mohr

↗ Cachau p131 ⊖ 5 min ?

Regarder demain

Questions

- Pourquoi le potentiel de Nernst d'une solution de sulfate de fer 2 et 3 n'est pas de 0.77V ? Force ionique, coefficients d'activité.
- Comment peut on calculer le potentiel et l'intensité de corrosion ?
- Comment faites vous la distinction couple lent rapide dans le cas où vous ne pouvez pas définir un potentiel de demi-vague ?
- Qu'est-ce qu'un système dans un système rapide/lent ?
- Dans le cas de l'électrolyse de l'eau s'agit-il d'un système ? Et pour l'électrode de référence on veut plutôt que cela soit un système rapide ou lent ?
- Quel est le potentiel et le couple rédox de l'ECS ? Quelles sont les conditions pour avoir blocage cinétique ?
- Si on mélange Pb et Fe 2+ s'agit-il d'un blocage cinétique ?
- Le potentiel affiché sur la courbe c'est celui mesuré ? Décalage ECS.
- Qu'est ce qui se passe si on chauffe ? Comment est modifié l'allure de la courbe ?
- **Courbe IE** Avez-vous mis de l'acide dans le bécher (pour la courbe Fe 3+ /Fe 2+), oui/non, pourquoi ? Et pour le couple de l'eau vous avez fait quoi exactement ? Le potentiel dépend-il du pH ?

12

- Les courbes i-E sont elles reproductibles ? (non)
- L'agitation modifie-t-elle les valeurs d'une courbe i-E ? oui le transport des ions par convection, le palier de diffusion change
- Existe-t-il un moyen plus rapide ? (utiliser latis-pro)
- Pourquoi le système Fe3+/Fe2+ 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 ? (elle ne joue plus le rôle de référence, ça fausse la mesure et ça abîme l'électrode) Qu'est-ce qu'un système dans un système rapide/lent ? Dans le cas de l'électrolyse de l'eau s'agit-il d'un système ? Et pour l'électrode de référence on veut plutôt que cela soit un système rapide ou lent ? Quel est le potentiel et le couple rédox de l'ECS ? Quelles sont les conditions pour avoir blocage cinétique ? Si on mélange Pb et Fe2+ s'agit-il d'un blocage cinétique ? Le potentiel affiché sur la courbe c'est celui mesuré ? Qu'est ce qui se passe si on chauffe ? Comment est modifié l'allure de la courbe ? Avez-vous mis de l'acide dans le bécher (pour la courbe Fe3+/Fe2+), oui/non, pourquoi ? Et pour le couple de l'eau vous avez fait quoi exactement ? Le potentiel dépend-il du pH ? Qu'est ce que le sel de Mohr, composition ? (il s'avère que les techniciens ne m'avaient pas amené du sel de Mohr mais directement une solution d'ions Fe2+). Faut-il agiter pendant la mesure, oui/non, pourquoi ? De quoi dépendent les paliers de diffusion ? Pourquoi fait-on buller de l'azote ou de l'argon ? chasser O2 qui fait une vague de réduction
- exploitations des courbes courant potentiel, sur le transport dans la solution (migration, convection, diffusion) sur le fait de savoir s'il faut agiter ou pas Pourquoi le potentiel de Nernst d'une solution de sulfate de fer 2 et 3 n'est pas de 0.77V ? Comment peut on calculer le potentiel et l'intensité de corrosion ? Comment faites vous la distinction couple lent rapide dans le cas où vous ne pouvez pas définir un potentiel de demi-vague ?

- Qu'est ce que le sel de Mohr, composition ? (il s'avère que les techniciens ne m'avaient pas amené du sel de Mohr mais directement une solution d'ions Fe^{2+}).
- Faut-il agiter pendant la mesure, oui/non, pourquoi ? De quoi dépendent les paliers de diffusion ?
- Pourquoi fait-on buller de l'azote ou de l'argon ?
- Interpréter la différence entre les piles et les accumulateurs avec des courbes I/E. Quel peut-être le rôle du solvant dans la différence de comportement ? La recharge peut être hors mur du solvant. D'après le diagramme i-E que si on rechargeait une pile, on formerait H_2 par réduction de l'eau (danger, risque d'explosion)
- Quel est le principe d'un dosage ampérométrique ? Dans quel cas peut-on effectuer un dosage suivi par potentiométrie à courant nul ?
- Comment peut-on expliquer l'existence de surtensions-seuil ? La réaction électrochimique s'accompagne d'une énergie potentielle d'activation car l'électron (ou les électrons) passe nécessairement par un état de forte instabilité lorsqu'il n'est ni dans l'espèce chimique ni dans l'électrode.
- Qu'est-ce qu'un système dans "système rapide/lent" ? Dans le cas de l'électrolyse de l'eau s'agit-il d'un système ? Et pour l'électrode de référence on veut plutôt que cela soit un système rapide ou lent ?
- Quel est le potentiel et le couple rédox de l'ECS ?
- Quelles sont les conditions pour avoir blocage cinétique ?
- Si on mélange Pb et Fe^{2+} s'agit-il d'un blocage cinétique ?
- Le potentiel dépend-il du pH ?
- Qu'est ce que le sel de Mohr, composition ?
- De quoi dépendent les paliers de diffusion ?
- Définir le domaine d'électroactivité du solvant. Pour l'eau, entre 0 et 1,23 V plus les surtensions.
- Application industrielle de l'électrolyse Electrolyse de l'eau de mer
- Les courbes intensité-potentiel sont-elles reproductibles ? Très difficile à reproduire avec un montage à trois électrodes classique
Avec Latispro, on peut générer une rampe et obtenir la courbe très rapidement
- Pourquoi le couple $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$ est-il rapide ? Seulement une échange d'un électron, sans changer de structure.
- Comment la nature de l'électrode peut-elle influencer les surtensions ? Dépend de la surface active de l'électrode.
Il faut décapier les électrodes avant usage (pas nécessaire pour le platine).
- L'agitation a-t-elle une influence ? Elle permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre. Les réactifs sont transportés par convection.
- Pourquoi ne faut-il pas d'intensité dans l'électrode de référence ? Potentiel de Nernst référencé pour une intensité nulle donc un courant fausse la mesure.
Le courant détériore aussi l'électrode puisque réaction.
- Pourquoi rajouter un deuxième voltmètre lors de l'obtention de la courbe i-E du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$?
- 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 ?