LC 28 : Cinétique électrochimique

Armel JOUAN, Géraud DUPUY

May 17, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (piles, électrolyse, électrode)
- Cinétique chimique

Introduction

Expérience introductive (1) : On met une lame de plomb dans de l'acide chlorhydrique, on a *a priori* la réaction suivante (sur diapo) :

$$\mathrm{Pb_{(s)} + 2\ H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} + H_{2(g)}}$$

On s'attend donc à avoir un dégagement gazeux ($K \simeq 10^4$), mais non. Par contre, quand on met une lame de platine en contact avec celle de plomb, la réaction démarre. Expliquons ça !

1 Cinétique des réactions électrochimiques

Position du problème : électrolyte dans lequel on impose une ddp

1.1 Transfert de matière, transfert de charges

- Rappel réaction électrochimique : $\alpha\ Ox + n\ e^- \leftrightarrows \beta Red$: transfert de charges et donc courant
- Trois phénomènes de transport de la matière :
  - convection : ne participe pas au passage du courant, ne sert qu'à homogénéiser les concentrations ;
  - migration : mouvement des espèces chargées sous l'effet de la ddp ;
  - **diffusion** : flux de diffusion dû aux réactions au niveau des électrodes qui créent un gradient de concentration. Schéma (sur diapo) avec transfert de la matière, et transfert électronique au voisinage de l'électrode.

Dans la suite, on considérera uniquement la diffusion comme phénomène de transport de matière régissant les réactions aux électrodes (régime de diffusion pure).

Transition : le transfert électronique au niveau du conducteur correspond à l'apparition d'un courant, tâchons de relier ce courant à la cinétique des réactions électrochimiques.

1.2 Relation entre intensité et cinétique

- Prenons l'exemple de la réaction

$$\mathrm{Fe_{(s)}} \leftrightarrows \mathrm{Fe^{2+}_{(aq)}} + 2\ \mathrm{e^-}$$

- On se donne la convention $i > 0$ dans le sens de l'oxydation, et $i < 0$ dans le sens de la réduction.
- On a $v = \frac{1}{n}\frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dn_e}{dt}$
- Montrer le lien entre charge échangée et n_e : $dq = F.dn_e$
- Conclure avec la définition des vitesses d'oxydation et de réduction: $V_{Ox} = \frac{i}{nF}$ et $V_{Red} = \frac{-i}{nF}$

Transition didactique: On a fait le lien entre le courant et la cinétique pour une réaction électrochimique. En pratique, pour des systèmes électrochimiques, on raisonne plutôt en termes de ddp. Essayons donc de nous intéresser à l'allure de ce qu'on l'on pourrait appeler la caractétistique statique de l'ensemble {électrode + système électrochimique}. On appellera cela une courbe courant-potentiel.

2 Courbes courant-potentiel

2.1 Relevé des courbes

- Détailler montage à trois électrodes (sur diapo)
- **Manip:** Faire l'acquisition de la courbe courant-potentiel du fer II (2)
- Commenter l'allure générale de la courbe.

2.2 Systèmes rapides, systèmes lents

- Ici, on détaille les limitations du transfert de charge : nature de l'électrode.
- Définition surtension (intensité nulle pour $E \neq E_{eq}$: potentiel de Nernst), surtension cathodique et anodique.
- Définition systèmes rapides et lents (exemple (sur diapo) de deux couples sur une électrode de platine).
- Insister sur le choix de l'électrode pour contrôler les surtensions.

2.3 Palier de diffusion

- Ici, on détaille les limitations du transfert de matière : c'est la diffusion qui est le phénomène cinétiquement limitant.
- Définition du palier de diffusion (indépendant du potentiel)
- Introduire le courant limite: $i_{lim} \propto n_e S[réactif]$
- Montrer cela sur la courbe I-E prise en manip, remarquer que l'un est deux fois plus haut que l'autre car n_e est différent.
- Parler des cas ou il n'y a pas de palier: métal de l'électrode ou mur du solvant (sur diapo, exemples électrode de cuivre dans une solution de Cu^{2+} et mur du solvant pour l'eau.)

Transition didactique : on sait désormais tracer et analyser des courbes courant-potentiel, on va donc les utiliser pour étudier des cas concrets de réactions électrochimiques.

3 Utilisation des courbes courant-potentiel

3.1 Réaction spontanée: Retour sur la manip d'intro (1)

- Superposer pour deux électrodes les courbes I-E (faire schéma au tableau).
- Définir l'égalité des courants qui impose la valeur du potentiel mixte
- Montrer les courbes I-E dans le cas sur l'électrode de plomb et de platine (sur diapo)
- Montrer que dans un cas $I \simeq 0$, et dans l'autre on a une intensité et donc une vitesse importante.

3.2 Réaction non spontanée: l'électrozingage (3)

- Expliquer rapidement l'intérêt de l'électrozingage.
- Exploiter une courbe I-E pour l'électrozingage
- Expliquer le principe d'appliquer une différence de potentiel.
- **(sur diapo)** : réactions aux électrodes, équation bilan de l'électrolyse :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} + \frac{1}{2}O_2$$

- **Manip :** lancer la manip et mettre en évidence le dégagement gazeux. Présenter la plaque zinguée en préparation.
- Définition et calcul du rendement faradique de l'électrozingage **(sur diapo)**.

Conclusion de la leçon

On a ainsi vu comment on pouvait décrire et comprendre la cinétique des réactions électrochimiques à l'aide des courbes courant-potentiel. Ces courbes sont également utilisées, avec les diagrammes potentiel-pH, pour comprendre le phénomène de corrosion, et pour s'en prémunir (LC25).

Manipulations, Ressources

- (1) Action de l'acide chlorhydrique sur le plomb : mise en évidence du blocage cinétique pour la réduction de H^+ sur le plomb, alors qu'on a dégagement gazeux à la mise en contact avec une électrode de platine (sur l'électrode de platine).
- (2) Tracé de la courbe i-E du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, mise en évidence paliers de diffusion et murs du solvant. **(Cachau Redox, p.222 pour les courbes de l'eau et p.256 pour celles du fer)**.
  Matériel :
  - électrodes de référence (ECS ou Ag/AgCl), de travail et contre-électrode (platine)
  - maquette potensiostat, carte d'acquisition SYSAM

  Setup :
  - réaliser les branchements : raccorder les sorties intensité et potentiel aux deux entrées EA0 et EA1 ; raccorder les bornes de réglage du potentiel à la sortie analogique SA1
  - Sur Latis-pro : régler dans le volet acquisition (20000 pts , 10s) ; dans le volet émission, décocher "mode GBF", cocher "Sortie active" puis "rampe", et régler les paramètres (min -0.5, max 2.0, période 1)
  - Dans le volet émission, cliquer sur "émettre"
  - Cliquer sur la flèche bleue dans la barre d'outils pour lancer l'acquisition.
- (3) Electrozingage : cf LC26

Remarques

- Le BO (MP-PSI) parle de courbes **courant-potentiel**

Bibliographie + BO

- CR LC28 Thomas
- Chimie PC/PC* De Boeck

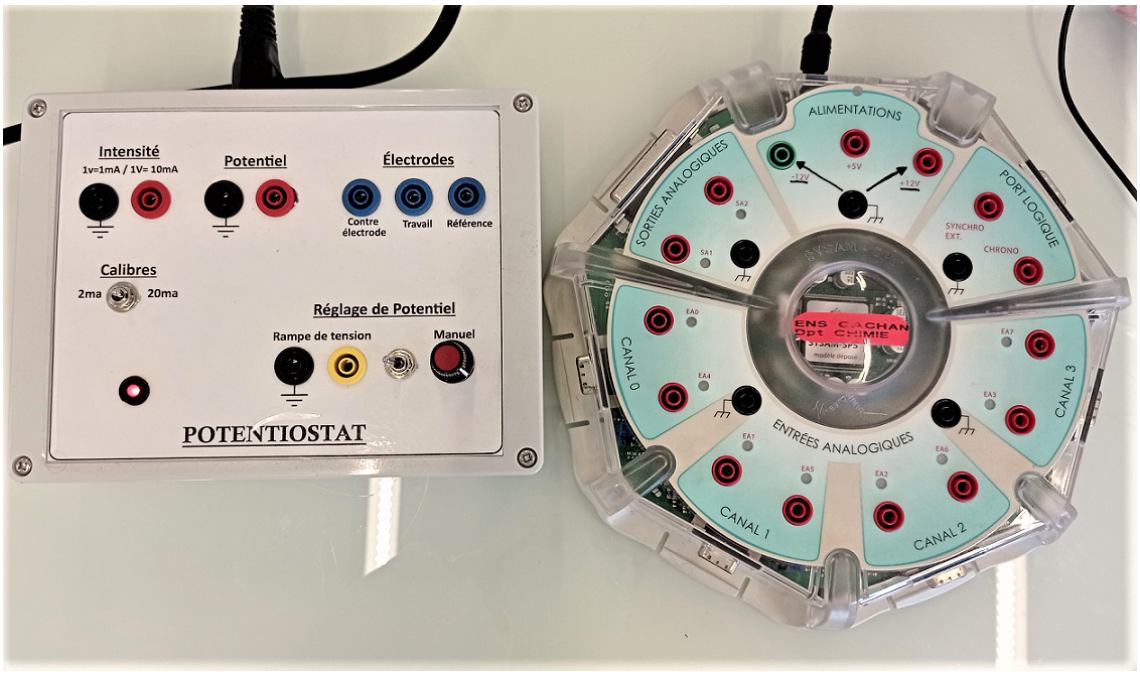

Figure 1: Matériel utilisé