

# LC28- Cinétique électrochimique (CPGE)

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

18 juin 2020

## Niveau : CPGE

## Bibliographie

- ⚡ *Compétences Prépa Chimie MP/PT*, Grécias → à lire
- ⚡ *Tout-en-un Chimie PC*, Mesplède → à lire
- ⚡ *H-Prépa MP*, Duruphty → à lire
- ⚡ *J'intègre PC*, Fosset → chapitre 9
- ⚡ *J'intègre PSI* → Chapitre 9
- ⚡ Une vidéo → Réaction de l'acide chlorhydrique sur différents métaux, la vidéo est vraiment complète et bien foutue. Attention aux mesures de sécurité, la personne s'en balec.

## Prérequis

- Diagrammes potentiel-pH
- 

## Expériences

- ☞ accumulateur au plomb
- ☞

## Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>1</b>
<b>1 Cinétique électrochimique</b>	<b>3</b>
1.1 Réaction électrochimique - Vitesse de réaction . . . . .	3
1.2 Mécanisme d'une réaction . . . . .	4
1.3 Montage à trois électrodes . . . . .	5
<b>2 Courbes iE</b>	<b>6</b>
2.1 Allure des courbes . . . . .	6
2.2 Transfert de matière cinétiquement limitant . . . . .	7
2.3 Transfert électronique cinétiquement limitant . . . . .	8
<b>3 Applications (importantes viser 10 à 15 minutes)</b>	<b>9</b>

## Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>9.1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique</b>	
Surtension.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
Allure des courbes courant-potentiel (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>	Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. 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-potentiel.</b>

FIGURE 1 – Programme MP / PSI / PT

# Introduction

## Manip' : Mise en évidence de la cinétique

Plonger dans deux béchers d'acide chlorhydrique une plaque de Fer et une plaque de Zinc. Le dégagement de  $H_2$  est plus intense pour le Zinc.

Pourtant quand on étudie les diagrammes E-pH les deux sont pareils. : on devrait avoir un dégagement gazeux dans les deux cas (montrer les diagrammes E-pH).

## 1 Cinétique électrochimique

### 1.1 Réaction électrochimique - Vitesse de réaction

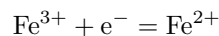
♣ *J'intègre, p.285*

♣ *Grécias, p.183*

♣ *H-Prépa, p.195*

♣ *Tout-en-un, p.208*

On se propose d'étudier, pour commencer, la réaction de réduction du Fer III en Fer II



On a ici une réaction de réduction et donc une cathode dans un circuit électrique (pile)

On définit pour la suite de la leçon la notion de **réaction électrochimique**.

#### Définition : Réaction électrochimique

Une **réaction électrochimique** est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle les électrons sont échangés sur la surface d'une électrode en métal conducteur plongée dans une solution.

On peut très bien imaginer la réduction du Fer III se produire sur une électrode en platine qui conduirait les électrons formés. On pourrait former une pile avec un autre bécher qui contiendrait du Zinc qui s'oxyderait et ferait ainsi office d'anode.

Pour la thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction, on a déjà étudié la thermodynamique (règle du  $\gamma$ ), voyons maintenant la cinétique!

Et pour commencer l'étude de la cinétique rien de mieux que d'étudier la vitesse  $v$  de la réaction :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dt} = -\frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Or, le déplacement d'électrons équivaut à un courant électrique  $i$  défini par  $i = \frac{dq}{dt}$ .

Ainsi, la création de  $dn_{e^-}$  moles d'électrons en un avancement  $d\xi$  correspond à une charge :  $dq = dn_{e^-} \mathcal{F} = -dxi\mathcal{F}$  avec  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$  la charge d'une mole d'électrons.

On tombe alors sur une intensité  $i$  reliée directement à la vitesse de la réaction  $v$

$$i = -\mathcal{F}v$$

On a ainsi un lien direct entre la vitesse de la réaction (qui nous intéresse) et l'intensité du courant (que l'on peut mesurer). On va donc chercher à mesurer le courant!

$i_c, i_a$

Ce courant peut être défini à chaque électrode et on distingue le courant  $i_a > 0$  émis à l'anode et  $i_c < 0$  émis à la cathode. Les signes seront toujours les mêmes et proviennent de la définition même de anode/cathode.

### Nombre d'électrons

De manière plus générale, l'intensité s'écrit

$$i = -n\mathcal{F}v$$

avec  $n$  le nombre d'électrons échangés durant la réaction. On a ici un simple cas particulier avec  $n = 1$ .

▮ *Et physiquement, il se passe quoi ?*

## 1.2 Mécanisme d'une réaction

- ▮ *Grécias, p.186*
- ▮ *H-Prépa, p.196*
- ▮ *Tout-en-un, p.210*

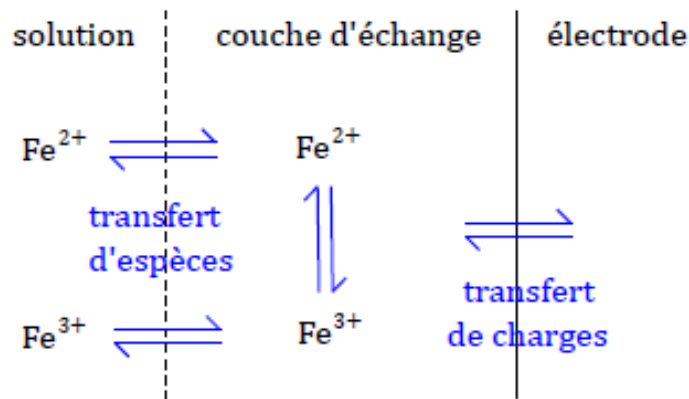


FIGURE 1.1 – Mécanisme à la cathode

On s'intéresse ici à la cathode siége de la réduction du Fer II en Fer III. Dans le mécanisme de la réaction électrochimique, il faut différencier deux étapes, deux transferts :

**transfert de matière/d'espèces :**

Dans le cas où le réactif est en solution (comme les Fer II et III), il faut que ces ions s'approchent de l'électrode pour permettre la réaction. Ce transfert d'espèce peut être créé par :

- la diffusion (déplacement de matière dû à l'agitation thermique)
- la convection (agitation mécanique, qui a lieu notamment lors de l'utilisation d'un agitateur) : les ions sont transportés par le mouvement global de l'eau
- la migration (déplacement des ions dû au champ électrique entre les deux électrodes)

On considère que la réaction ne se fait que si le réactif est suffisamment près de l'électrode, ce "suffisamment près" est quantifié par la **couche de diffusion** dont on reparlera très vite.

Une fois que les réactifs sont dans la couche de diffusion, la réaction électrochimique nécessite un transfert d'électrons pour se faire. On parle alors de transfert de charges. Plus ce transfert est rapide plus la réaction sera rapide. Ce transfert est influencé par :

- la nature du métal de l'électrode (qui aura plus ou moins de facilité à échanger des électrons avec les ions en solution)
- l'air de l'électrode
- l'état de la surface (rugeuse ou non), se souvenir du platine platiné qui sert au final à augmenter l'aire de contact

### Manip' : Influence de la surface des électrodes sur la vitesse de la réaction

↪ *JMV?*

On remplit deux boîtes de Pétri avec une solution d'acide chlorhydrique. Dans l'une on trempe une plaque de fer et dans l'autre de la limaille (poudre) de fer. Le dégagement gazeux est plus important dans celle où on a mis la limaille, puisque la surface d'échange est plus importante.

En notant l'aire de l'électrode  $A$  on définit la densité de courant  $j = i/A$   
bien différencier le transfert de charges (dépend de la nature du métal, de l'aire..) du transfert d'es-  
pèce/de matière (migration, convection, diffusion)

Maintenant on a deux choses qui nous intéressent : la différence de potentiel  $E$  et le courant  $i$ , on peut donc tracer  $i$  en fonction de  $E$  ! Voyons comment faire.

## 1.3 Montage à trois électrodes

↪ *J'intègre, p.286*

↪ *Grécias, p.187* ↪ *H-Prépa, p.197*

L'idée est donc de déterminer l'ensemble des valeurs prises pour le couple  $(i, E)$  sur une électrode. Or,  $E$  est défini comme le potentiel de l'électrode et on ne peut pas mesurer de potentiels directement mais seulement des différences de potentiels, ce qui impose la présence d'une deuxième électrode. Il faut aussi que le potentiel de cette deuxième électrode soit fixé pour que la mesure de la différence de potentiel reflète directement le potentiel de l'électrode.

On définit alors les **électrodes de référence** :

### Définition : Électrode de référence

Une **électrode de référence** est une électrode dont le potentiel est fixé et bien connu.

### PAS DE COURANT DANS UNE ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE

La stabilité du potentiel d'une électrode de référence est la stabilité du système chimique qui la compose. On veut ainsi éviter à tout prix des réactions parasites qui modifierait sa composition et donc son potentiel. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas faire passer de courant dans une électrode de référence (on ne veut rien électrolyser du tout)

### Électrodes de référence

Trouver dans la biblio là où elles sont bien détaillées. Les présenter succinctement ainsi que leur potentiel.

Comme il ne faut pas faire passer de courant dans une électrode de référence, on ne peut pas juste brancher un ampèremètre et un voltmètre, il faut un montage spécial : le montage à trois électrodes.

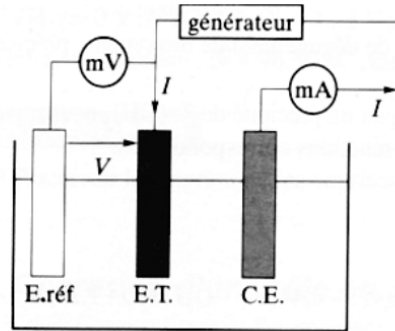


FIGURE 1.2 – Montage à trois électrodes

(principe du potentiostat ↗ *J'intègre*, p.287 ) On distingue trois électrodes :

- l'**électrode de travail** : l'électrode dont on cherche à établir la courbe intensité-potentiel (l'électrode de petite aire)
- la **contre-électrode** : l'électrode annexe qui permet de passage d'un courant
- l'**électrode de référence** : l'électrode qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail

### Pédagogie

Remplir un schéma au fur et à mesure :

- On veut mesurer le potentiel d'une électrode de travail
- On peut donc penser la relier à une électrode de référence en mesurant la tension et la courant
- Mais alors sc'est pas cool
- Blablalabla

## 2 Courbes iE

### 2.1 Allure des courbes

On commence par appliquer le montage précédemment détaillé pour tracer expérimentalement les courbes d'oxydation et de réduction du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

#### Expérience : Tracé des courbes i-E des ions fer II et III

↗ Cachau p.256 + Porteu p.196 (pour les couples de l'eau)

⊖ 30 min

À penser :

- Bien penser à agiter la solution

- Commencer par faire varier finement le potentiel ou le courant fixé
- Retrancher la valeur du potentiel de l'ECS (0.244 V)
- Du sel de MOHR parce que les ions fer y sont apparemment plus stables. De plus les autres ions présents rendent le milieu plus conducteur mais ne gêne pas la réaction
- Si on trouve pas le potentiel de NERNST attendu (0.77 V paraît-il), c'est à cause des corrections de type DEBYE-HÜCKEL qu'il faut apporter aux activités des solutés

Alors à partir de la courbe établie, on peut discuter... Commencer par faire le schéma des courbes au tableau, on va le compléter au fur et à mesure.

- Déjà il faut signaler que le potentiel à courant nul est le potentiel thermodynamique (de NERNST et pas standard!) puisque le système y est à l'équilibre
- Là où le potentiel est plus élevé (anode) on a donc une oxydation (faire la flèche  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ). Là où le potentiel est plus faible (cathode), c'est la réduction
- À l'anode, on définit un courant positif car les électrons s'en échappent
- Signaler que le système étudié est rapide et montrer à quoi ça ressemble un système lent (système = couple + plaque de métal!)

### Pédagogie

On peut montrer comment on construit petit à petit ces courbes, on bien l'expliquer pendant l'expérience :

- On part du potentiel de NERNST
- On augmente un peu la tension, ce a pour effet d'oxyder  $\text{Fe}^{2+}$  donc on observe la création d'un courant positif
- Si on augmente beaucoup, on observe un palier
- Pareil pour la réduction

## 2.2 Transfert de matière cinétiquement limitant

↪ *Grécias p.192 + J'intègre PSI p.289*

La première info que donne une courbe  $iE$  c'est le potentiel qu'il faut imposer pour avoir un certain courant, et donc imposer une vitesse à la réaction (lecture d'une électrolyse). On remarque sur les courbes obtenues expérimentalement que le courant augmente tout d'abord avec la tension appliquée. Mais plus loin, il existe un palier : on a beau bourriner sur le potentiel imposé, on n'arrivera plus à accélérer la réaction... C'est qu'il faut prendre en compte quelque chose en plus...

Et ce quelque chose c'est la diffusion de la matière : les réactions se font exclusivement aux niveau des plaques de métal. Si on consomme les réactifs plus vite qu'ils n'arrivent vers la plaque, alors ce n'est plus le courant qui limite la vitesse de la réaction mais l'apport de matière!

C'est donc la diffusion du soluté qui est responsable de ces paliers, c'est pour ça qu'on les appelle **palier de diffusion**. On peut faire un petit schéma pour expliquer ce qu'il se passe :

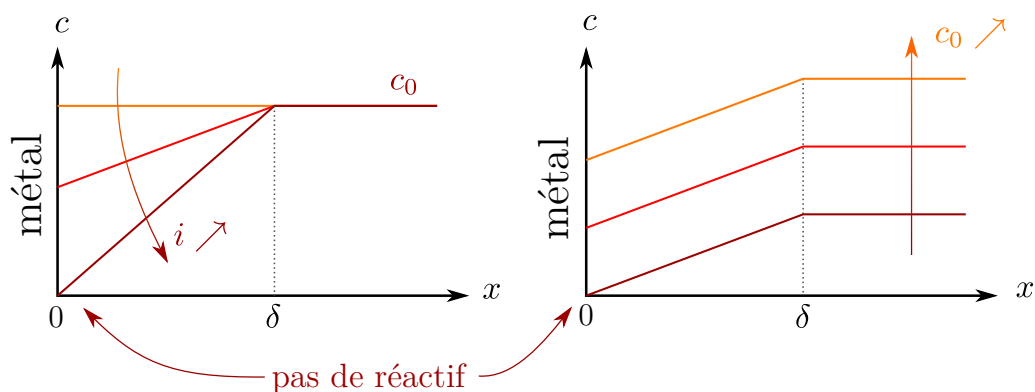


FIGURE 2.1 – Modèle de la diffusion du soluté. Gauche : existence d'un courant limite. Droite : influence de la concentration en solution.

### Hypothèse

On suppose l'existence d'une couche (appelée **couche de diffusion**), proche du métal, dans laquelle le transfert de matière se fait essentiellement par diffusion (alors que dans le béccher c'est au contraire la convection qui domine). Notons que la convection va avoir tendance à diminuer la taille de cette couche.

Dans ce modèle, on peut appliquer la loi de FICK afin de retrouver une expression du courant limite. Le flux en soluté est au maximum

$$\mathbf{j}_{sol} = -D \mathbf{grad} c \implies j_{sol} = D \frac{c_0}{\delta}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant. Or chaque molécule du soluté s'oxyde en libérant  $n$  électrons, donc le courant volumique maximal est

$$j = n\mathcal{F}j_{sol} = n\mathcal{F}D \frac{c_0}{\delta}$$

Pour lutter contre ce phénomène et repousser ce palier on peut agir sur les paramètres suivants :

- Augmenter la surface des plaques
- Ajouter du soluté et augmenter sa concentration
- Faciliter l'apport du soluté par mouvements de convection (mélange)

Si le réactif est le solvant ou bien le métal directement, il n'en manquera jamais ! De ce cas, les courbes  $iE$  ne présentent pas de palier de diffusion et on parle alors de mur de solvant... En effet une espèce en solution dont le potentiel de NERNST est derrière un mur de solvant sera complètement invisible au niveau des courbes : il faudra d'abord oxyder (ou réduire) tout le solvant avant de s'attaquer à cette espèce !

▮ *Ok mais ça n'explique pas pourquoi certains systèmes sont plus rapides que d'autres..*

## 2.3 Transfert électronique cinétiquement limitant

🔗 *Grécias p.188 + J'intègre p.289*

Introduction avec la courbe expérimentale : le mur de solvant est plus loin que là où il devrait être (potentiel de NERNST).

Les réactions d'oxydo réduction mises en jeu se traduisent par un transfert d'électron. Ce transfert peut être simple (juste un déplacement d'un ion à un autre genre pour  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) ou bien il peut conduire à une modification de structure plus complexe (rupture ou création de liaisons comme pour  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). Dans



le second cas, le transfert d'électron prend plus de temps et il faut donc appliquer une tension plus forte pour aboutir à un même courant.

#### **Système rapide**

- Simple déplacement d'électron sans modification profonde de structure
- Au niveau des courbes  $iE$  : la présence d'une faible tension suffit à créer un courant

#### **Système lent**

- Modification de structure plus profonde (rupture / création de liaisons)
- Existence d'une **surtension** : il faut appliquer une tension minimale pour lancer la réaction

### Système

Un autre facteur important c'est la nature du métal. En effet certains métaux (comme le platine) favorise la cinétique de la réaction, ainsi la notion de couple rapide / lent n'a pas de sens, puisque ce caractère n'est pas propre au couple. Système = couple + métal.

Définir **surtensions anodique et cathodique** en les représentant bien comme il faut au tableau. Donner aussi des OG (y en a dans le Ribeyre PC / PC\*)

### Étape cinétiquement déterminante

On peut faire le lien avec ce qu'on a vu en première année : en montrant sur les courbes les zones où les transfert de charge est limitant et là où c'est plutôt le transfert de matière.

## **3 Applications (importantes viser 10 à 15 minutes)**

Tonnage du Zinc (cf [▲ LC26](#) ), batteries au plomb (cf [▲ LC26](#) ) ou (piles / électrolyseurs).

**Pourquoi parler de l'accumulateur plutôt que les piles ou électrolyseurs ? Ou même la corrosion...**

Plus riche tout en condensant les notions de pile et d'électrolyseur.

**Qu'est-ce qu'il se passerait si tu essayais de recharger une pile alcaline ?**

Avec la pile DANIELL, on ferait l'électrolyse de l'eau... Ici pour le plomb on est entre les deux murs de solvant (grandes surtensions de l'eau).

**C'est quoi une surtension de seuil ?**

En toute rigueur on peut définir la surtension à n'importe quel courant. La surtension de seuil, c'est la surtension à appliquer pour avoir un courant non-négligeable (un peu d'arbitraire).

**Tu peux me montrer à quoi ça ressemble les fer II et III en solution acqueuse ?**

Complexes octaédriques tous les deux donc pas de modification de structure donc transfert rapide.

**Quel problème l'exemple de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  peut présenter ? Quel autre couple on aurait pu choisir ?**

Y a qu'un seul électron échangé... On invisibilise un peu ce nombre. Il faudrait trouver un couple pour lequel il y a plusieurs électrons échangés ? J'ai gardé cet exemple parce que c'est celui de la manip.

**C'est quoi la forme des courbes, proche (mais pas trop !) du potentiel de NERNST ?**

Des exponentielles (BUTLER-VOLMER)

**Les étudiants ils ont déjà vu un certain nombre d'outils en cinétique (de première année), quels concepts tu peux réinvestir ici pour la limitation de la cinétique ?**

Étape cinétiquement déterminante

**Donc si la diffusion n'est pas limitante, qui est l'étape cinétiquement déterminante ?**

Le transfert de charge

**Sur la courbe  $iE$ , où est-ce qu'on se situe à transfert de matière cinétiquement déterminant ? Et où est-ce que c'est la transfert de charge ?**

**Comment on choisit les électrodes dans le montage à trois électrodes ?**

La contre-électrode osef (prendre le moins cher), l'électrode de référence on n'en n'a pas trois mille et l'électrode de travail, faut choisir en fonction du système qu'on veut (lent ou rapide) ou des fois on n'a pas le choix (si le métal est dans le couple).

**Qu'est-ce qu'il se passe à la contre-électrode ?**

**C'est quoi le potentiel d'électrode ? Et le potentiel mixte ?**

**Vagues successives ?**

Superposition des courbes  $iE$  avec plusieurs espèces en solution

## Commentaires

- Noter les définitions
- D'un point de vue pédagogique c'est compliqué de faire l'accumulateur... Pourquoi ne pas faire pile et électrolyseur. En plus ça permet de prendre un peu plus de temps.
- Attention à la confusion entre surtension et transfert de charge limitant, pour un couple lent la surtension correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour passer à l'état de transition.