

LC 28 Titre : Cinétique Electrochimique

Présentée par : Eloïse MESTRE

Correcteur : N. LEVY

Date : 27/03/2020

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

### Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est l'occasion de comprendre et de quantifier pourquoi des réactions d'oxydoréduction n'ont pas lieu par blocage cinétique. On a travaillé sur la notion de  $fem$  jusqu'à là ; on ajoute maintenant l'intensité  $i$  qui est une mesure de la vitesse de réaction. Une fois cette première notion, il vient naturel de présenter comment on l'obtient expérimentalement (montage à 3 électrodes – courbe  $i$ - $E$ ) puis les facteurs qui influencent ces courbes (transfert de charge / transfert de matière) . Enfin on finira par une application/utilisation de ces courbes  $i$ - $E$  : une électrolyse me semble tout à fait pertinent.

### Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Afin d'éviter les « redites », j'enlèverai le 2) du I pour n'en parler que dans le II. Cela donne le plan suivant :

#### I. Autour de la vitesse de réaction

1. lien entre  $i$  et  $v$
2. tracé de courbe  $i$ - $E$

#### II. Allure des courbes $i$ - $E$

1. Limite par transfert de charge (couples lents / rapides)
2. Limite par transfert de matière (diffusion)
3. Exemples : cas du solvant et/ou cas de plusieurs espèces électroactives

#### III Application : synthèse de l'eau de Javel

Les choix d'exemples et d'expériences sont les bons. Au niveau application, l'intérêt de la synthèse de l'eau de Javel (outre l'aspect démonstratif de l'utilisation des courbes  $i$ - $E$ ) est de pouvoir quantifier la mesure par l'obtention d'un rendement faradique

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

La leçon présentée est (très) complète. De mon point de vue, je traiterais le lien entre  $i$  et  $v$  à la façon du Dunod sans rentrer dans les détails des courants anodiques / cathodiques au niveau du I.1. mais plutôt l'évoquer visuellement sur les courbes  $i$ - $E$  proposées.

Un point expérimental que l'on rappelle régulièrement : Penser à bien agiter pour le tracé des courbes courant-potentiel, surtout ne jamais ajouter des points sur une courbe déjà tracée (la surface de l'électrode peu avoir été modifiée entre temps) mais plutôt refaire une nouvelle courbe dans des conditions un peu différentes (concentration, matériau d'électrode, etc). Lors du tracé « en direct » ne pas lire les valeurs point par point (aucun intérêt) mais plutôt tracer rapidement quelques points intéressants (exemple valeur du courant pour  $E^\circ$ , valeur de plateau, ...) pour pouvoir commenter l'allure.

**Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :**

Expérience 1 : clou en fer dans solution acide aérée

bonne manip introductive qui montre que tout ne se résume pas à la thermodynamique

Expérience 2 : tracé des courbes i-E couples  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$

Expérience, à mon avis, incontournable. Ne pas oublier l'agitation (voir ci-dessus) et que les valeurs du potentiel se font par rapport à l'ECS.

Expérience 3 : synthèse de l'eau de javel

C'est à mon sens l'expérience qui se prête le mieux (elle est de plus quantitative).

Veillez à bien être au point sur la partie du dosage indirect ; vous aurez des questions sur ce point !

**Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :**

« Un élève, apprenti-chimiste, se blesse à domicile en réalisant une expérience de chimie »

-Rappeler que le laboratoire est un lieu à règles de sécurité et également un lieu pré-professionnalisant. À ce titre, le domicile n'en est pas un.

-Selon la gravité, il conviendra d'organiser une séance de vie de classe ; les élèves auront très certainement à parler du traumatisme que cela a créé.

**Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Biblio : En plus du Dunod Tout-en-un et du Cachau (RedOx), le Sarazin-Verdaguer est un bon ouvrage à consulter sur la notion. Pour plus d'informations, vous avez le Miomandre – Electrochimie qui va au-delà de votre programme.

Manip : ce qui concerne la corrosion peut bien entendu entrer dans le sujet mais sachant que vous avez une leçon spécifique sur ce point, j'ouvrirais plutôt la conclusion sur la corrosion et n'utiliserais les manip' de corrosion que pour la leçon en question.

LC 28 Titre : Cinétique électrochimique

Présentée par : Mestres Eloïse

Correcteur : N. Levy

date : 27/03/2020

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
• Chimie tout-en-un Dunot MP/PT/PSI			
• H-prépa chimie MP/MP*			
• <a href="http://www.appersolaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf">http://www.appersolaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf</a>			

Plan détaillé
<p><u>LC 28: Cinétique électrochimique</u></p> <p><u>Niveau</u>: CPGE</p> <p><u>Prérequis</u>: Thermodynamique de l'oxydoréduction / piles / diagrammes E-pH / Cinétique chimique</p> <p>I - Vitesse de réaction électrochimique</p> <p>II - Courbe intensité-potentiel à une électrode</p> <p>III - Application</p>

## LC 28: Cinétique électrochimique

Niveau: CPGE

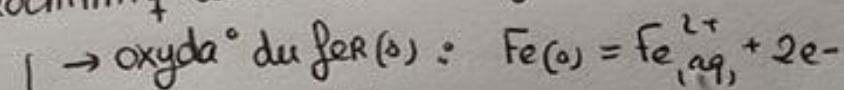
Prérequis: Thermodynamique de l'oxydoréduction / piles / diagrammes E-pH / Cinétique chimique

- I - Vitesse de réaction électrochimique
- II - Courbe intensité-potential à une électrode
- III - Application

Intro: ~ Slide

• Expérience 1: Clou en fer dans eau acidifiée aérée ( $O_2$ )

⇒ Réac° électrochimiq où le clou est siège:



diag E-pH ⇒ réac° électrochim  $\text{Fe(s)} / \text{O}_2(\text{aq})$ ,  $\ominus \Delta G^\circ$  possible  
mais non observée expérimentalement ⇒ blocage cinétique que  
 $i = f(E)$  pourrait nous expliquer

I - Vitesse de réac° électrochim

1) Définition

Réaction électrochimique = Réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique et où les électrons formés appartiennent à cette dernière.



$\swarrow$  vitesse volumique de réaction  $\longrightarrow$  vitesse surfacique de réaction

Pour l'oxydation du fer :  $v_a = \frac{1}{A} \frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$   
 vitesse anodique  $\nearrow$  nombre d'e-

car les e- étant chargé, une varia<sup>o</sup> de leur q<sup>te</sup> de matière  $\Rightarrow$  varia<sup>o</sup> de charge :  $dq = F dn(e^-) = |q_e| N_A dn(e^-)$

$1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$

alors  $v_a = \frac{1}{2AF} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{2AF} i_a = \frac{1}{2F} j_a$   $\leftarrow$  courant surfacique anodique  
 $\uparrow$  intensité anodique

Pour la réduction de l'eau :  $v_c = -\frac{1}{2A} \frac{dn(\text{H}_2\text{O})}{dt} = -\frac{1}{2A} \frac{dn(e^-)}{dt}$

de même  $v_c = -\frac{1}{2AF} i_c = -\frac{1}{2F} j_c$   $\leftarrow$  courant surfacique cathodique  
 vitesse cathodique  $\nearrow$  courant cathodique

La vitesse globale de la réaction d'oxydo-réduction est

$$v = v_a - v_c = \frac{1}{2AF} (i_a + i_c) = \frac{1}{2AF} i$$

où  $i = i_a + i_c$  est l'intensité globale, elle reflète la vitesse globale de réaction.  
 $i_a$  est positive par convention  
 $i_c$  — négative  $\longrightarrow$  }  $i = 0 \Rightarrow$  l'oxydation et la réduction vont à la même vitesse.

Dans le cas général  $v = \frac{1}{nAF} i$  où  $n$  est le nombre total d'électrons échangés.

2) Phénomènes influençant la vitesse de réaction électrochimique  
il faut → réactifs à l'électrode (transport de matière)  
→ ils échangent des  $e^-$  à la surface (transfert de charge)

~ slide

### a) Transport de matière

- diffusion (effet d'une hétérogénéité de potentiel chimique)
- migration (effet du champ EH sur les particules chargées)
- convection (effet d'un mvt d'ens du fluide)

OR : → agita<sup>n</sup> solu<sup>n</sup>, viscosité de l'eau ⇒ couche de diffusion

immobile près de l'électrode : couche de Nernst

→ solu<sup>n</sup> contient des ions (électrolyte support) ⇒ effet du champ sur les réactifs est faible et n'explique pas l'apport de ces derniers à l'électrode

⇒ Dans la couche de Nernst : seulement diffusion !

### b) Transfert de charge

↳ propre cinétique qui dépend :

- du potentiel appliqué à l'électrode
- du réarrangement structuraux qui engendrent le transfert
- la nature de l'électrode

~ transi :  $i$  &  $v$  et  $v$  dépend du potentiel à l'électrode

⇒ tracer la courbe liant les deux :  $i = f(E)$



### 3) Tracé des courbes intensité-potentiel ~ Slide

Nécessité du montage à 3 électrodes :

→ mesure de la ddp entre électrode de travail et électrode de ref à potentiel connu et constant.

→ Si un courant traverse l'électrode de ref, son potentiel varie

→ pour que le courant issu de l'électrode de travail circule tout de même, on ferme le circuit avec une contre-électrode

→ le voltmètre mesure ddp Travail-Ref tout en bloquant le courant (impédance d'entrée élevée)

→ générateur impose la ddp contre électrode - Travail et l'ampère mètre mesure le courant

• Expérience 2 : Tracé de  $i = f(E)$  PR :

- seul  $Fe^{2+}$  seul
- seul  $Fe^{3+}$  seul
- seul  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$

→  $\exists$  1 potentiel  $E = E_{\text{équilibre}}$  tel que  $i = 0$ .

Ici espèces d'un même couple ox/red  $\Rightarrow$  potentiel de Nernst (mesure et vérification expérimentale)

~ transi° : On va mtn expliquer la forme de ces courbes

## II - Courbes $i = f(E)$ à une électrode

### 1) Limitation du transfert de charge ~ Slide

→ Sys  $\bar{c} Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , cad 1 seule val<sup>re</sup> de potentiel tel  $i = 0 \Rightarrow$  Système Rapides  $\Rightarrow$  ≠ limité par transf charge

→ sys ai il existe une plage de potentiel telle que  $i=0$   
⇒ système lent, limite par le transf de charge

- Si il faut  $E > E_{eq}$  pour observer un courant  
⇒ surtension anodique  $\eta_a > 0$
- —————  $E < E_{eq}$  —————  
⇒ surtension cathodique  $\eta_c < 0$

Les val<sup>re</sup> de  $\eta_a/\eta_c$ , le caractère lent/rapide dépendent des espèces et de l'électrode ~ cas de l'eau

2) Limite<sup>o</sup> par transport de matière ~ slide

⇒ palier = palier de diffusion

• Dans couche de Nernst d'épaisseur  $\delta$ : diffu<sup>o</sup> ⇒ Loi de Fick

$$\vec{j}_m = -D \vec{\text{grad}}(c)$$

vecteur densité volumique molaire de courant de MATIÈRE  
 concentra<sup>o</sup> volumique molaire de l'espèce  
 coeff de diffu<sup>o</sup> de l'espèce

OR  $i \propto j_m$  par  $i = \frac{j_m A}{n_e \cdot F}$  et si profil de concentration

linéaire de  $\delta$ :

$$i = \frac{n_e \cdot F A D (C_{ox}^{elec} - C_{ox}^{sol})}{\delta} = - \frac{n_e \cdot F A D (C_{red}^{sol} - C_{red}^{elec})}{\delta}$$

Pour oxyda<sup>o</sup>: - forma<sup>o</sup> d'oxydant à l'électrode

$$(C_{ox}^{elec} > C_{ox}^{sol})$$

• consumma<sup>o</sup> de redue<sup>o</sup> à l'électrode

$$(C_{red}^{sol} < C_{red}^{elec})$$

}  $i > 0$  OK



→ Relation de diffusion  $\leftrightarrow$  concentra<sup>o</sup> nulle de l'espèce à l'électrode

$$\Rightarrow \begin{cases} i_{ap} = \frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C_{red}^{ad}}{\delta} > 0 \text{ et const} \\ i_{cp} = -\frac{n_e \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C_{ox}^{ad}}{\delta} < 0 \text{ et const} \end{cases}$$

3 2 cas où  $\neq$  relation de diffusion :

- qd l'électrode participe au couple ox/red de la réac<sup>o</sup>
- qd le solvant participe

Rq : Les sys lent dominé par transf de charge ne le sont que sur des gammes de potentiels limitée. Au delà 3 limita<sup>o</sup> par transport de matière.

~ trans : et si plusieurs espèces redox en sol<sup>o</sup> ?

3) Cas de plusieurs espèces électroactives

experimentalement :  $i_{mes} = \sum$  des contribu<sup>o</sup> de chq réac<sup>o</sup> électrochimiq qui peuvent se dérouler

~ Slide dosage des ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  par  $\text{Fe}^{2+}$  juste avant équivalence  $\rightarrow i_f(E) = \sum$  des courbes indépendantes

$\Rightarrow$  Paramètre important : domaine d'inertie électrochim du solvant

Si varia<sup>o</sup> du potentiel trop importante  $\Rightarrow$  oxyde<sup>o</sup> de  $\text{H}_2\text{O}$  et les réduc<sup>o</sup> de  $\text{H}_3\text{O}^+$

intensité des réac<sup>o</sup> en dehors des limites du solvant si indésirables.

Ce domaine dépend des électrodes ( $\eta_{ox}$  dépend des électrodes)

espèce électroactive  $\rightarrow$  l'oxydation ou la réduction est comprise entre les deux milieux du solvant

~ trans: nous avons appris à reconnaître les courbes  $i=f(E)$ , appliquons les à des situa<sup>o</sup> concrètes.

### III - Applica<sup>o</sup>

#### 1) Rétape et explication de la 1<sup>ère</sup> expérience

~ Slide :  $i=f(E)$

$\rightarrow$  l'électrode fer = cathode et anode  $\Rightarrow i_a = -i_c$  lors de la Réac<sup>o</sup> électrochimique.

Réac<sup>o</sup> électrochim ss si  $\exists$  un potentiel = potentiel mixte

tg  $i=0$ .  $\Rightarrow$  oxyda<sup>o</sup> du fer par  $H_2O(l)$ , OK!  
 $\rightarrow$  potentiel de corrosion

$\Rightarrow$  oxyda<sup>o</sup> du fer par  $O_2(aq)$  : Non car  $\exists$  toute une plage de potentiel tg  $i=0 \Rightarrow E_{mix}$  non défini  
 $\Rightarrow$  blochage cinétique

~ trans: ajout d'une électrode + imposant une cdp on peut forcer la réac<sup>o</sup>  $\Rightarrow$  Electrolyse

#### 2) Electrolyse, courbe $i=f(E)$ à 2 électrodes

2 électrodes  $\Rightarrow$  1 a l'oxyda<sup>o</sup> et l'autre a la rédu<sup>o</sup>

$\uparrow$   
Reliées par circuit électrique.

$\neq$  accumula<sup>o</sup> d' $e^-$  ds circuit  $\Rightarrow e^-$  produits et consommés à la m<sup>ê</sup> vitesse  $\Rightarrow i_a = |i_c|$



électrolyse préparative = électrolyse par formation des espèces chimiques

↳ utilisé industriellement par formation de  $\text{Cl}_2$  et d'eau de Javel ( $\text{ClO}^-_{\text{aq}}$ )

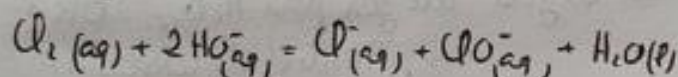
• Expérience 3 (à l'aide d'un <sup>enregistreur</sup> plotter) : électrolyse de l'eau salée

• sur l'anode <sup>en graphite</sup> : oxydation  $\text{Cl}^-_{\text{aq}}$  :  $2\text{Cl}^-_{\text{aq}} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2e^-$

• sur la cathode en fer : réduction eau :  $2\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}}$

sys ( $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  / graphite) lent  $\rightarrow$  on impose une ddp aux bornes des électrodes afin d'obtenir un courant de 0,5 A et d'effectuer la réaction électrochimique.

En milieu basique :  $\text{Cl}_2$  se dissout en  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$  formant ainsi de l'eau de Javel :



• expérience 4 : titrage de  $\text{ClO}^-_{\text{aq}}$  ( $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$  titré par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

$\rightarrow$  concentration  $C = [\text{ClO}^-]$  et  $n(\text{ClO}^-)$

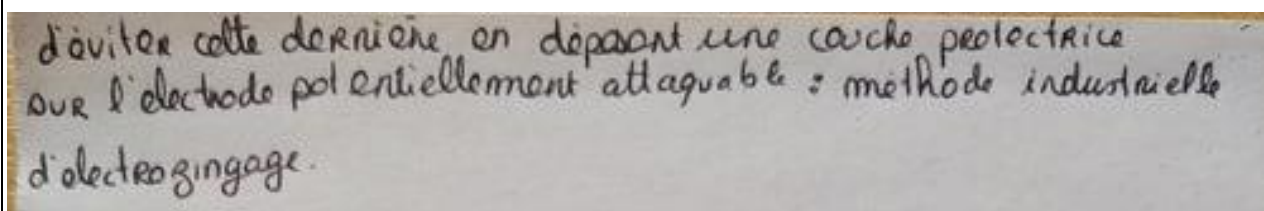
$\rightarrow$  Rendement Faradique :  $R_f = \frac{\text{nb d'e}^- \text{ ayant servi à la synthèse}}{\text{nb d'e}^- \text{ ayant circulé}}$

$$\text{ou } n_{e^-}^{\text{circ}} = \frac{I \Delta t}{F}$$

$$\text{et } \frac{n_{e^-}^{\text{utilisés}}}{2} = n(\text{ClO}^-) \Rightarrow R_f = \frac{2 F n(\text{ClO}^-)}{I \Delta t}$$

CP : Les courbes  $i = f(E)$  ont mis en évidence le phénomène de corrosion : oxydation d'un métal par l'eau. L'électrolyse permet





d'éviter cette dernière en déposant une couche protectrice sur l'électrode pol électrolytiquement attaquable : méthode industrielle d'électrozingage.

### Questions posées

Question 4 : Tu nous sors une vitesse anodique puis cathodique. Pourquoi la vitesse c'est la différence des 2 ?

Question 5 : Quel est l'intérêt de présenter la vitesse globale d'une réaction d'oxydoréduction ?

Question 6 : Ça vient de quelle référence ce 1/ ?

Question 7 : Tu nous as parlé que de la diffusion. Pourquoi on ne présente jamais la migration ?

Question 7 bis : La migration c'est seulement lorsqu'il y a un champ électrique

Question 8 : C'est quoi un électrolyte support

Question 9 : Tu as des exemples d'électrolytes supports ?

Question 10 : On ajoute quoi dans une expérience à 3 électrodes pour s'affranchir de la migration ?

Question 11 : Pourquoi on ajoute plutôt du  $\text{KNO}_3$  que du  $\text{KCl}$  ou du  $\text{NaCl}$  ?

Question 12 : L'électrolyte support on l'ajoute en quelle quantité par rapport à ce qu'on veut observer ?

Question 13 : Peux tu nous remonter le montage à 3 électrodes ?

Question 14 : Pourquoi on mesure la bonne tension/intensité avec ce montage ?

Question 15 : Tu nous as parlé de diffusion, de la migration ... Et la convection ?

Question 16 : A propos de l'expérience, tu as mis quoi comme

Question 17 : quelles hypothèses faut il faire pour supposer que la hauteur du palier de diffusion n'est proportionnelle qu'à la concentration ?

Question 18 : Est ce que le coefficient de diffusion est le même pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ? De quoi dépend un coefficient de diffusion essentiellement ?

Question 19 : Il n'y a que dans le cas du mur du solvant qu'on peut avoir un mur infini ?

Question 20 : Tu as voulu faire un titrage de l'eau de javel que tu as synthétisé. Quelles précautions faut-il prendre avec des élèves ?

Question 21 : Tu peux nous expliquer ta réaction de titrage des ions hypochlorite ?

### Commentaires

Leçon de très haut niveau de chimie mais de trop haut niveau .

Contenu juste et précis mais trop dense

Proposition de plan :

I- 1) tableau d'avancement d'une demi-équation, lien entre l'intensité et la vitesse

2) Comment on trace une courbe  $i=f(E)$  / montage à 3 électrodes

II-

mélange du II - et du 2) du I- du plan précédent mais sinon même sous parties

en conclusion expliquer le blocage cinétique de l'expérience d'intro

III- faire seulement l'électrolyse (être au taquet sur les  $q^\circ$  de titrage)

deux applications c'est trop

**Expérience 1 - Titre :** Clou de fer dans l'eau acide aéré

**Référence complète :** [http://leroy.pe.free.fr/psi\\_new/tp/tp\\_corrosion.pdf](http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf)

**Équation chimique et but de la manip :** mise en évidence d'un blocage cinétique

**Expérience 2 - Titre :** Courbe intensité-potentiel pour  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

**Référence complète :** Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat.

Équation chimique et but de la manip et Phase présentée au jury :

Montrer la courbe (système automatisé) en balayant les valeurs de potentiel d'intérêt. En préparation, prise précise de points : on a une courbe que l'on peut discuter, et où l'on a indiqué les oxydations et réductions. Bien préciser que l'on mesure par rapport à l'ECS!

**Expérience 3 - Titre :** électrolyse de l'eau salée, synthèse de l'eau de javel

**Référence complète :** Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat. p264

Commentaire éventuel : sous hotte

**Expérience 4- Titre :** Titrage de  $\text{ClO}^-$

**Référence complète :** Des expériences de la famille Rédox, Danielle Cachau-Herreillat p292

Équation chimique et but de la manip : titrage indirect :  $\text{I}^-$  en excé  $\rightarrow$   $\text{I}_2$  titré par thiosulfate

**Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »**

**Question posée :** Un de tes élèves a réalisé chez lui une des expériences que tu avais réalisé en travaux pratiques et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

Un élève a joué à l'apprenti chimiste chez lui et s'est blessé. Comment gérer le retour en classe ?

**Réponse proposée :**

La mise au point est elle faite avec tous les élèves ou séparément d'une part avec l'élève seul et d'autre part avec le reste de la classe.

**Commentaires du correcteur :**