

Cinétique électrochimique

Nathan Vaudry

22 Mai 2020

Niveau CPGE. Pré-requis : Thermodynamique de l'oxydoréduction, cinétique chimique, pile Daniell.

Contents

1	Introduction	1
2	Vitesse de réaction électrochimique	2
2.1	Définition	2
2.2	Facteurs cinétiques	2
2.3	Obtention expérimentale de courbe intensité-potentiel	2
3	Analyse des courbes intensité-potentiel	3
3.1	Limitation par transfert de charge	3
3.2	Limitation par transfert de matière	3
3.3	Réactions avec plusieurs espèces	3
4	Applications	4
4.1	Point de fonctionnement d'une pile	4
4.2	Corrosion et potentiel mixte	4
5	Conclusion	4

1 Introduction

Manipulation proposée : Dans des boîtes de Pétri, verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique ($H^+(aq), Cl^-(aq)$) à 0,5 mol/L sur des clous en fer. Ajout d'un fil de platine sur l'un des 2 clous : apparition de bulles de gaz à la surface. La cinétique joue donc un rôle important. Objectif : comprendre pourquoi. Réaction sur un solide de surface S.

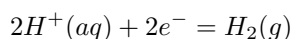
2 Vitesse de réaction électrochimique

2.1 Définition

La vitesse de réaction va s'écrire :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

(en mol/m²/s) Cas de la réduction de H⁺(aq) en dihydrogène d'équation:



. L'on a alors :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Or

$$i = \frac{dq}{dt} = F \frac{dn_{e^-}}{dt} = -2Fv$$

Cas général **i = nFv** avec F la constante de Faraday (96500 C/mol) et n le nombre algébrique d'électrons échangés.

Ainsi l'étude des intensités mises en jeu permet donc de déterminer la cinétique de la réaction.

S'il y a oxydation alors $\frac{dn_{e^-}}{dt} > 0$ (formation d'électrons) et le courant sera compté positivement.

De même s'il y a réduction alors $\frac{dn_{e^-}}{dt} < 0$ et le courant total sera compté négativement. L'intensité totale : somme des 2.

Quels sont les facteurs influençant la vitesse de la réaction ?

2.2 Facteurs cinétiques

- Nature et surface de l'électrode (vu à l'aide de la manipulation introductive) ;
- Concentration des réactifs (lié au fait qu'il y aura plus d'ions migrant entre les électrodes) ;
- Température (agitation thermique) ;
- Potentiel de l'électrode (facilité à échanger les électrons) ;
- (-Surtension de seuil pour certains couples).

Maintenant que nous savons tout cela nous pouvons débiter le tracé de courbe intensité = f(potentiel appliqué).

2.3 Obtention expérimentale de courbe intensité-potentiel

Pour se faire utilisation d'un montage à trois électrodes.

Electrode de référence, de travail (reliés entre elles par un voltmètre) et contre-electrode (reliée à l'électrode de travail par un ampèremètre). Travail et contre-electrode en platine. Référence : ECS. Utilisation de sulfate de fer(II) et de sulfate de fer(III). Manipulation proposée : relevé d'une nouvelle valeur d'intensité

et de potentiel sur ampèremètre et voltmètre et tracé de la courbe intensité-potentiel du couple Fe(III)/Fe(II). On observe des plateaux : courant constant à partir d'une certaine tension. Hauteurs de paliers différentes. Présentation de la courbe de l'eau.

Comment interpréter ces résultats ?

3 Analyse des courbes intensité-potentiel

Espèces doivent parvenir jusqu'au solide. Limitation sur la quantité de matière (TM) des espèces et sur la vitesse du transport des électrons (TE).

Existence de 2 limites.

3.1 Limitation par transfert de charge

Cas du couple de l'eau. Addition des courants anodique et cathodique donne un plateau à $i=0$ et aucun plateau à i différent de 0. Ainsi **Un système limité par transfert de charge est un système lent (courbe i-E présente un plateau à courant nul, application d'un potentiel supérieur aux surtensions afin d'observer un courant notable)**. Surtension dépend du pH et de la nature de l'électrode.

Retour sur l'expérience introductive. La réduction des ions $H^+(aq)$ se fait avec différentes surtensions qui dépendent de l'électrode considérée. Elle est plus faible dans le cas du platine que dans celui du fer d'où le résultat.

Possibilité d'augmenter le potentiel ? Non car problème de transfert de matière.

3.2 Limitation par transfert de matière

Retour sur le couple Fe(III)/Fe(II). Présence de paliers de diffusion (décrite par la loi de Fick) : existence d'un courant limite. Ainsi **Un système limité par transfert de matière est appelé système rapide (courbe i-E présente des paliers de diffusion dont la hauteur caractérisée par i_{lim} proportionnelle à nFc avec c la concentration molaire des ions)**. Dans le cas de l'eau, pas de limitation par transfert de matière car solvant.

Que se passe-t-il avec plusieurs couples redox ?

3.3 Réactions avec plusieurs espèces

Superposition des courbes des différentes espèces (Ici fer et eau). Le courant mesuré est la somme des contributions de chaque réaction électrochimique.

Nous connaissons maintenant les différentes caractéristiques de ces courbes intensité-potentiel. Utilisons-les dès maintenant pour comprendre quelques phénomènes particuliers.

4 Applications

4.1 Point de fonctionnement d'une pile

Pile Daniell :

- $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)} +$

Considérations thermodynamiques : Cu(II) est réduit en Cu(s) donc branche cathodique considérée. Zn(s) est oxydé en Zn(II) donc l'on garde sa branche anodique. Même concentration d'étude (égale à 10^{-2} mol/L)

En regardant les courbes i-E, la réaction est possible. Mais il faut pour cela une même vitesse de production et consommation. Objectif : chercher la situation pour laquelle $i_a = -i_c$ (pour que la pile débite). L'on obtient une gamme de potentiels correspondants (notés U).

Ici

$$U = E_a - E_c - Ri = E_a - E_c - Ri = 1,1 - Ri$$

(système rapide, R résistance interne de la pile).

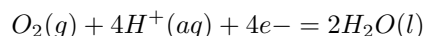
Manipulation : prise d'un couple de points (U,i). Obtention d'une droite donnant la valeur de la résistance interne de la pile.

On peut de plus s'intéresser à un phénomène bien connu du grand public : la corrosion des métaux.

4.2 Corrosion et potentiel mixte

Couples considérés : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$ ainsi que ceux de l'eau. Etude de l'oxydation du métal donc branche anodique du couple du fer. Branche cathodique : celle de l'eau.

Il faut considérer le couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$ de demi-réaction



On obtient après calcul un potentiel d'équilibre de 0,81 V à pH=7.

La courbe i-E donne l'existence d'un potentiel défini par une réaction spontanée c'est-à-dire les intensités des courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue. Ce potentiel est nommé **potentiel mixte**.

L'on peut chercher à empêcher que le fer soit corrodé en le recouvrant d'un métal plus réducteur que lui. En effet la thermodynamique nous dit que la réaction la plus favorable se fait toujours entre l'oxydant et le réducteur les plus forts. De plus si l'on regarde les courbes intensité-potentiel l'on voit que le potentiel mixte correspondant est beaucoup plus grand. La vitesse de la réaction sera plus grande que celle avec le fer. L'on utilise très souvent le zinc pour protéger le fer à l'anode. L'on effectue ainsi une protection par **anode sacrificielle**.

5 Conclusion

Nous avons étudié au cours de cette leçon que la cinétique de la réaction électrochimique était au cœur de la compréhension de certains phénomènes

(fonctionnement d'une pile corrosion uniforme). Par la suite nous étudierons, toujours à l'aide de ces courbes, d'autres méthodes de protection d'un métal donné contre la corrosion.