

L 75 Titre : Cinétique électrochimique en solution aqueuse : applications

Présentée par : Sophie Grousset

Correcteur : Jean-François Olivier

Date : 16/04/2020

Compte-rendu leçon correcteur

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

L'étude de la cinétique électrochimique est une leçon inévitable au concours de l'agrégation. Il est pratiquement certains qu'elle y sera présente sous cet intitulé ou un autre. La séquence pédagogique classique au niveau L2 est de la forme suivante :

1. Etude de la thermodynamique électrochimique
Introduction au potentiel électrochimique, dérivation de l'enthalpie libre de réaction, critère de réaction spontanée, application à l'étude des générateurs.
2. Etude la cinétique électrochimique
Introduction aux modes de transport, relation vitesse surfacique-courant, domaine d'électroactivité, intérêt de l'électrolyte support, montage à 3 électrodes, couple lent/rapide, allure en régime stationnaire, application à l'électrolyse.
3. Etude de la corrosion ; Thermodynamique et cinétique.

Cette leçon doit être construite autour de l'écart à la thermodynamique. Cet enjeu doit être présent dès l'introduction afin d'être cohérent avec le début de la séquence pédagogique.

La leçon peut être construite autour d'une ou deux étude(s) de cas afin de rendre la problématique concrète comme ce fut le cas durant cette leçon.

Ces études de cas peuvent être de deux natures : étude d'une électrolyse ou d'une corrosion. La seconde présente l'intérêt d'être facilement explicable par un transfert électronique limitant. La première présente des situations plus complexes où le transport de masse peut être lui aussi un facteur limitant. Le choix du fil rouge de cette leçon est à choisir en fonction de vos connaissances individuelles afin d'être le plus à l'aise possible devant le jury.

Concernant les ressources employées, il est inévitable dans cette leçon de réaliser la simulation des courbes $i = f(E)$ si elles ne correspondent pas parfaitement à votre fil rouge. Vous pouvez employer Chim Génée.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

La construction de la leçon convient parfaitement à un niveau L2. Je conseillerai de modifier légèrement les pré-requis car les modes de transports sont largement expliqué dans la leçon actuelle. Le plan me convient parfaitement. Quelques corrections minimales sont données ci-dessous.

Pré-requis:

- Thermodynamique de l'oxydoréduction (équation de Nernst, piles, électrolyses)
- Loi de Faraday
- Notions de base sur la corrosion
- Loi de Fick, opérateur gradient
- Les modes de transport de matière

Introduction :

Quelques ordres de grandeurs sur l'impact de la corrosion doivent être donnés si celle-ci est le fil rouge de la leçon. Voir les réfs ci-dessous.

I/ Cinétique d'une réaction électrochimique

1. Vitesse d'une réaction électrochimique
2. Courbes $i-E$
3. Mécanisme de la réaction électrochimique

II/ Limitation par le transport de matière

1. Modes de transport de matière en solution
2. Résolution du problème de diffusion
3. Retour sur l'électrolyse de l'eau et la corrosion des navires

Peu de choses sont à reprendre, je conseillerai de modifier la diapositive 18. Les élèves n'ont jamais vu un palier de diffusion sur une courbe $i-E$ stationnaire. Hors de cette leçon, deux allures de courbes doivent être clairement ciblées afin de créer une correspondance directe de ce type :

un mode de transfert limitant = une allure de courbe

Une diapositive dans la conclusion de la leçon est attendue où on aura résumé :

- profil exponentiel → Transfert d'électron limitant

- profil sigmoïdal → Transport de masse devient limitant aux grands potentiels – palier de diffusion
Afin de conserver le contenu de cette diapositive, il suffirait de zoomer sur le palier de réduction du dioxygène en eau.

III/ Limitation par le transfert électronique

- Systèmes rapides/systèmes lents
- Application à l'étude de la corrosion

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Des éléments de réponse courts sont donnés concernant des points spécifiques de la séance de question afin de vous donner les grandes idées.

Modes de transport en solution :

Il faut avoir conscience que les modes de transports des ions en solution dérivent du potentiel électrochimique et non de la concentration. La forme que vous connaissez n'est valable que dans l'hypothèse des **solutions diluées**, soit dans le cadre de l'idéalité. Les grandes idées sont résumées là dessous.

Le potentiel chimique d'un électrolyte i est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln c_i + z_i F \phi_i$$

La densité de flux de l'ion i dans le référentiel du solvant (R_s) est donné par :

$$\vec{j}_i = c_i(\vec{v}_i - \vec{v}_{support}) = -\frac{D_i}{RT} c_i \vec{\nabla} \mu_i$$

En combinant les deux, on retrouve les 3 modes de transport dans le référentiel du laboratoire (R_L):

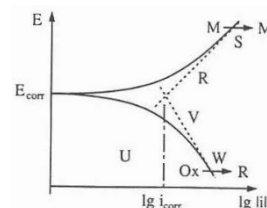
$$\vec{j}_i' = \underbrace{c_i \vec{v}_{support}}_{convection} + \underbrace{-D_i \vec{\nabla} c_i}_{diffusion} + \underbrace{-z_i F \vec{\nabla} \phi_i}_{migration}$$

Attention, c'est une manière de décrire la cinétique « physique ». La chimie n'apparaît que dans les conditions aux limites du flux !

Courbes de Tafel : La détermination des paramètres de corrosion est permise par l'emploi d'un diagramme d'Evans dont les équations courant potentiels linéarisées sont appelées équations de Tafel. Les diagrammes d'Evans renseignent sur 3 informations cinétiques :

- le courant et le potentiel de corrosion qui représentent le courant et le potentiel à l'équilibre électrochimique,
- les coefficients de Tafel quantifiant la réponse du courant à une surtension.

La pièce dont la corrosion est étudiée est employée comme électrode de travail. L'étude des branches anodiques et cathodiques aux potentiels éloignés du potentiel d'équilibre permet d'extrapoler les données 1., tandis que la pente de chaque branche donne 2.



Modèle de Butler-Volmer : Il faut connaître les hypothèses de ce modèle cinétique qui est le seul à maîtriser au concours. Les hypothèses sont les suivantes :

- la cinétique est **limitée par le transfert d'électron** → valable uniquement pour les couples redox dits « lents »,
- dans l'état de référence standard, la vitesse d'oxydation et de réduction sont équivalentes → au potentiel standard, le profil de réaction est symétrique,
- l'enthalpie libre d'activation est modifiée seulement d'une fraction de la variation d'enthalpie libre de réaction. La proportionnalité est donnée par le **coefficient de transfert** de charge α .

Quelques limites à ce modèle sont données ci-dessous :

- le coefficient de transfert de charge est la probabilité de céder (ou accepter) un électron. Or intuitivement, ce coefficient ne peut être indépendant de la tension appliquée aux électrodes. Le modèle de Marcus permet de prendre en compte en partie cette dépendance,
- une limitation par le transfert de masse notamment lorsque l'on s'éloigne fortement du potentiel d'équilibre.

Bibliographie :

Tout-en-un PC /PC* ou autre livre de CPGE → Les bases du socle L2

Miomandre & Sarrazin → Inévitable dans cette leçon, le sujet de la corrosion est très bien balayé entre ces deux livres.

BUP 20061, Rivas-Enterrios & al → TP sur l'électrolyse de l'eau avec un point historique

Technique de l'ingénieur, Creus & al, 2013, Corrosion et protection des métaux en milieu marin → Tout est dedans sur la corrosion en milieu marins, ordres de grandeurs de vitesse de corrosion, méthode de passivation, etc.

<https://www.thoughtco.com/what-is-corrosion-2339700>, <https://veillechimie.imist.ma/index.php/produits-technologies/technologies-procedes/303-la-corrosion-un-ennemi-industriel-redoutable> → ODG de l'impact de la corrosion sur l'économie en particulier le 2°.