

Compte-rendu LC-30

Cinétique électrochimique

Niveau : L2

Prérequis :

- Notions de cinétique chimique
- Réactions d'oxydo-réduction, pile, relation de Nernst. Thermodynamique associée

Messages importants :

- Deux phénomènes principaux régulent les réactions électrochimiques : le transport de matière et le transfert de charge
- Les courbes I-E sont l'outil pertinent pour une étude cinétique
- Pour effectuer une réaction électrochimique, il est nécessaire de se placer à un potentiel adapté et de choisir correctement le type d'électrode.

Plan :

Introduction :

Nous avons étudié précédemment la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction. En d'autres termes, nous savons maintenant prévoir si un système constitué d'espèces oxydantes ou réductrices va réagir et, le cas échéant, quelle va être la composition finale. Mais rien ne nous dit la manière dont cette évolution va se dérouler.

L'objet de cette leçon est de se doter d'un outil, les courbes courant-potential, permettant de prévoir les caractéristiques cinétiques d'une réaction d'oxydoréduction, et les conséquences sur les dispositifs électrochimiques

I- Caractéristiques d'une réaction électrochimique

1. Lien intensité – vitesse de réaction

Définition réaction électrochimique

Vitesse surfacique de réaction (on retrouve $v = \frac{i}{n F A}$)

On a un lien direct entre la vitesse de réaction et l'intensité électrique

2. Phénomènes assurant la circulation du courant

Transparent 1

Transport de matière : convection, migration, diffusion (cette dernière est le phénomène limitant)

Transfert de charge : dépend du potentiel appliqué à l'électrode, de la nature de l'électrode, ...

II- Tracé de courbes courant-potential

1. Dispositif expérimental

Transparent 2

Electrode de référence, électrode de référence, contre-électrode : rôle de chacune

2. Tracé d'une courbe courant - potentiel pour un couple

Transparent 3

Système rapide (exemple avec le couple Fe^{3+}/Fe^{2+})

Manipulation + exploitation de courbe

Le palier de diffusion est dû au transfert de charge limitant ($\frac{dI}{dE} \sim 0$)

Système lent (exemple avec $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$)

On a l'apparition d'une surtension, c'est le transport de charge qui est limitant. L'intensité reste nulle tant que l'on ne dépasse pas une valeur de potentiel appelée surtension seuil.

Notion de mur du solvant (zone où l'intensité est fortement croissante en valeur absolue). La zone de potentiel exploitable, appelée domaine d'inertie électrochimique, est comprise entre les deux murs du solvant. D'où le choix d'un solvant, mais aussi d'une électrode adaptée (platine, mercure, etc ...)

3. Tracé d'une courbe courant – potentiel associée à plusieurs couples

L'intensité mesurée expérimentalement est la somme de toutes les intensités liées aux différentes réactions électrochimiques (exemple : dosage des ions NO_3^- par les ions Fe^{2+}).

Visualisation sous Chim-géné : vagues successives.

III- Application dans le cas à deux électrodes

1. La pile Daniell

Transparent 4

Rappel du principe de fonctionnement + manipulation en directe

Notion de tension à vide d'une pile.

Mesure de la résistance interne de la pile. (Voir Biblio [2])

2. Electrolyse du sulfate de zinc

Transparent 5

A l'anode, oxydation : $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O_{(l)}$

A la cathode : $2e^- + 2H^+ = H_{2(g)}$ et $Zn^{2+} + 2e^- = Zn_{(s)}$

On a une réaction parasite. Calcul du rendement faradique par mesure de masse. (Voir Biblio [2])

Conclusion : retour sur les messages important (cf. plus haut), au travers des développements et explications effectués durant la leçon.

Bibliographie :

- [1] Pour l'ensemble de la leçon, *CHIMIE, un accompagnement au quotidien PC/PC** de Tristan Ribeyre (chapitre 7)
- [2] Pour les deux applications, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, de Danielle Cachau-Herreillat

Questions :

- Sur la dernière expérience, comment démontrer $U = E_{Cu}^0 - E_{Zn}^0 - r \cdot i$
- A quelle valeur de potentiel démarrent les courbes I-E ?
→ E et non E^0 !
- Quelle est la différence entre couple redox et système électrochimique ? Parle-t-on de système lent ou de couple lent ?
→ Système électrochimique = couple oxydant réducteur + électrode, il faut donc nécessairement préciser l'électrode en question.
- Pourquoi, dans le montage à 3 électrodes, avoir branché deux voltmètres et un ampèremètre ?
→ Afin de mesurer les deux branches de la courbe simultanément.

Remarques :

- Ce n'est pas la peine de parler du cas à plusieurs couples, c'est déjà le cas lors de la discussion sur le mur du solvant.
- La mesure de la résistance interne de la pile n'est pas indispensable, car n'est pas au cœur du sujet traité ici.
- Attention aux conventions de signe lors de la définition de la vitesse en fonction du courant (Ox → Red, $i > 0$ pour l'oxydation, $i < 0$ pour la réduction).
- On dit « Courant – potentiel » dans les nouveaux programmes.
- Ne pas hésiter à être critique sur ses manipulations.
- Attention à l'expérience d'électrolyse du sulfate de zinc, ou le séchage pour la mesure de la masse de produit formé peut demander beaucoup de temps !
- Insister sur la notion de blocage cinétique