

Table des matières

1 Objectifs pédagogiques de la LC	1
2 Objectifs disciplinaires de la LC	1
3 Prérequis	2
4 Introduction	2
5 Partie I : Formalisme et vitesse de réaction	2
5.1 Définition du système étudié	2
5.2 Lien entre vitesse et courant	2
6 Partie II : Courbes courant-potentiel	2
6.1 Dispositif expérimental.	2
6.2 Couple rapide, couple lent	3
6.3 Influence de la diffusion	3
7 Partie III : Utilisation des courbes courant-potentiel	3
7.1 Cas de plusieurs couples	3
7.2 Potentiel mixte et réaction spontanée	3
7.3 Exemple d'application : l'accumulateur au plomb	4
8 Conclusion	4
9 Questions et remarques des correcteurs	4
10 Bibliographie	4

1 Objectifs pédagogiques de la LC

- ▷ Comprendre l'intérêt de l'étude cinétique des réactions d'oxydoréduction
- ▷ Relier la vitesse à une grandeur mesurable : le courant électrique
- ▷ Présenter le montage à 3 électrodes pour l'obtention de courbes courant-potentiel
- ▷ Savoir différencier un couple rapide d'un couple lent et savoir lire une surtension
- ▷ Comprendre l'influence de la diffusion et déterminer les facteurs dont dépend la hauteur d'un palier de diffusion
- ▷ Comprendre l'utilité des courbes courant-potentiel en électrochimie pour déterminer la spontanéité d'une réaction
- ▷ Préparer l'étude de la corrosion des métaux, ainsi que la conversion et le stockage de l'énergie en classe de MP

2 Objectifs disciplinaires de la LC

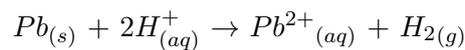
- ▷ Rappeler les conventions de courants, importantes pour la suite
- ▷ Comprendre la notion de courant anodique, cathodique et de potentiel mixte
- ▷ Marquer le lien entre courant (cinétique) et potentiel (thermodynamique) fait par les courbes $i(E)$
- ▷ Comprendre la nécessité de 3 électrodes pour l'obtention des courbes
- ▷ Faire le lien entre courbes $i(E)$ qu'on trouve dans les livres et celles obtenues expérimentalement (localiser les parties des courbes expérimentales comparables aux courbes théoriques)

3 Prérequis

- ▷ Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction
- ▷ Piles en thermodynamique
- ▷ Notion thermodynamique d'électrolyse
- ▷ Cinétique chimique (niveau MPSI)
- ▷ Diffusion, loi de Fourier (loi de Fick pas vue en classe de MP, analogie possible)

4 Introduction

On plonge une électrode de plomb dans de l'acide chlorhydrique à 1 mol/L. D'après les potentiels de Nernst obtenus pour les couples (Pb^{2+}/Pb) et (H^+, H_2), on devrait du point de vue thermodynamique ($K \approx 10^4$) observer la réaction :



Si la réaction se fait on doit observer un dégagement gazeux de dihydrogène sur l'électrode de plomb. Ce n'est pas le cas : la réaction est bloquée. Cependant, si on plonge une électrode de platine dans la solution et qu'on la colle à l'électrode de plomb, la réaction se débloque et on observe le dégagement gazeux sur l'électrode de platine.

Que se passe-t-il ? On va voir pourquoi la cinétique permet d'expliquer ce que la thermodynamique a priori n'explique pas.

5 Partie I : Formalisme et vitesse de réaction

5.1 Définition du système étudié

Rappels concernant les conventions pour la pile et sur les réactions électrochimiques (voir diapo). Je rappelle aussi les deux étapes d'une réaction électrochimique (approche des réactifs à la surface de l'électrode puis échange d'électrons) qu'il faudra bien distinguer pour la suite.

5.2 Lien entre vitesse et courant

On prend conformément aux conventions i entrant dans la solution. Pour une oxydation ($v_{ox} > 0$) : $v_{ox} = \frac{i}{nF} > 0$ donc le courant est positif pour une oxydation. Pour une réduction ($v_{red} > 0$) : $v_{ox} = -\frac{i}{nF} > 0$ donc le courant est négatif pour une réduction.

Transition : Mesurer i équivaut donc à mesurer v . On va voir comment les courbes courant-potentiel nous permettent donc de relier i (cinétique, v) et le potentiel E (thermodynamique, K).

6 Partie II : Courbes courant-potentiel

6.1 Dispositif expérimental

Schéma du montage à 3 électrodes sur slides. J'explique pourquoi il est nécessaire d'avoir 3 électrodes pour à la fois mesurer une différence de potentiels V par rapport à un potentiel de référence connu afin d'obtenir E , et le courant i qui traverse l'électrode qu'on étudie.

Je montre une courbe courant-potentiel sur slides (la plus simple possible, celle du couple Fer III/ Fer II par exemple) et je lance l'acquisition de cette même courbe en direct. Lors de mon passage je n'ai pas assez expliqué les différences qu'on pouvait voir entre les deux (le fait que le graphe théorique ne montre qu'une petite partie du graphe obtenu expérimentalement) ce qui m'aurait en plus permis de faire un lien plus clair avec la suite de la leçon. Attention à bien prendre une solution qui contient à la fois du Fer II et du Fer III (en lançant préalablement l'acquisition pour créer une des espèces si elle n'est pas contenue dans la solution de départ par exemple) sinon on ne verra qu'une partie de la courbe.

Transition : Bon la courbe expérimentale contient beaucoup plus d'info que ce qu'on a présenté jusqu'ici, on va voir les éléments supplémentaires d'une courbe $i(E)$ dans la suite.

6.2 Couple rapide, couple lent

L'étape étudiée ici est l'échange d'électrons. Il peut être lent ou rapide.

- ▷ Système rapide : $i = 0$ pour un seul potentiel (qui est le potentiel de Nernst du couple, potentiel d'équilibre comme on l'a vu en thermo).
- ▷ Système lent : il existe un domaine de potentiels pour lesquels $i = 0$ (qui contient le potentiel de Nernst du couple).
 - Pour un système lent il existe une surtension anodique $\eta_{a,0} > 0$ et/ou une surtension cathodique $\eta_{c,0} < 0$.

Là je montre un exemple de couple rapide / couple lent sur slides mais par contre j'ai mal choisi les couples il faudrait un couple lent plus simple que l'eau et tout ça sur un graphe où il n'y a pas d'autre couple qui apparaît.

6.3 Influence de la diffusion

Si E est très éloigné de $E_{\text{éq}}$, l'étape cinétiquement déterminante est l'approche des réactifs à la surface de l'électrode puisqu'a priori on échange beaucoup d'électrons (i grand). Avec la loi de Fick (à 1D pour mieux comprendre) on peut écrire :

$$j_D = -D \frac{dn}{dx} \propto \frac{[\text{réactif}]}{\delta} \text{ puis } i \propto [\text{réactif}] \times S$$

avec δ la distance caractéristique de diffusion et S la surface de l'électrode. Si on échange beaucoup d'électrons la vitesse de réaction (donc le courant) est limité par la concentration en réactif à proximité de l'électrode (surtout si on agite peu) et la surface de l'électrode. Ceci n'aura pas lieu si le réactif est présent en très grande quantité (c'est à dire si c'est le solvant ou l'électrode).

→ Sauf si le réactif est le solvant ou l'électrode, il existe un palier lié à la limitation du courant dû à la diffusion : $i_{\text{max}} \propto S \times [\text{réactif}]$

Remarque : J'aurais pu, plutôt que de traiter l'accumulateur au plomb comme manip quantitative en dernière partie, tracer ici la hauteur du palier de diffusion en fonction de la concentration en réactif et vérifier que c'est bien linéaire, ça m'aurait permis de passer plus de temps sur les autres notions théoriques fondamentales de ce cours.

Transition : bon qu'est ce qu'on peut tirer des ces courbes en expérience ?

7 Partie III : Utilisation des courbes courant-potentiel

D'abord une remarque : on rencontrera souvent l'appellation "intensité-potentiel". On verra également parfois des courbes $j(E)$ plutôt que $i(E)$ qui permettent de s'affranchir du facteur "surface de l'électrode".

7.1 Cas de plusieurs couples

Le courant nécessaire pour oxyder plusieurs espèces est la somme des courants nécessaires pour oxyder chacune de ces espèces. De même pour la réduction. On le verra en expérience en sommant les courbes $i(E)$ des différentes espèces qu'on souhaite faire réagir

D'où la notion de mur du solvant : prenons l'exemple d'une solution aqueuse. Comme il n'y a pas de palier de diffusion sur la courbe d'oxydation de l'eau en O_2 ni sur celle de sa réduction en H_2 (car l'eau est le solvant), on ne peut pas oxyder de réactif dont la courbe $i(E)$ d'oxydation se trouverait à droite de celle de l'oxydation de l'eau ni réduire un réactif dont la courbe $i(E)$ se trouverait à gauche de celle de la réduction de l'eau.

7.2 Potentiel mixte et réaction spontanée

J'illustre ici la notion de potentiel mixte par le retour sur mon exemple introductif. Je trace alors sur un même graphe les courbes d'oxydation de Pb en Pb^{2+} , de réduction de H^+ en H_2 sur électrode de plomb et de réduction de H^+ en H_2 sur électrode de platine.

En remarquant que le courant anodique et que le courant cathodique doivent être les mêmes (pas d'électrons libres en solution) et que le potentiel de réduction est le même que celui de l'oxydation (électrodes reliées par un simple conducteur), on peut tracer un potentiel mixte de réaction sur le graphe.

On voit ainsi qu'il n'existe pas de potentiel mixte tel que $i \neq 0$ pour une réduction sur électrode de plomb et qu'il en existe un sur électrode de platine. La réaction ne se fait pas dans le premier cas et se fait dans le deuxième.

7.3 Exemple d'application : l'accumulateur au plomb

Le but de cette expérience était de remarquer l'utilité des courbes $i(E)$ au laboratoire, tout en faisant le lien avec un prochain chapitre de chimie de MP sur la production et le stockage de l'énergie. J'ai fait la charge puis la décharge en direct, mesuré la tension à vide et calculé le rendement faradique.

Pendant cette expérience paraît occuper une trop grande part de la leçon qui aurait pu être mise à profit pour être moins rapide sur d'autres points. On peut la remplacer par une autre manip comme celle suggérée en partie II/3).

8 Conclusion

On a pu voir que la thermo n'expliquait pas tout en électrochimie. Le formalisme des courbes $i(E)$ combine l'aspect cinétique et l'aspect thermodynamique. On peut toujours comme en thermodynamique étudier si une réaction est spontanée ou non, mais avec des informations cinétiques en plus. Les courbes $i(E)$ nous permettent d'étudier des systèmes plus complexes qu'une simple réaction spontanée comme on l'a vu avec l'accumulateur au plomb, qui est notamment utilisé en industrie automobile. Ces aspects (électrolyse, pile) seront revus à l'aide de ce nouveau formalisme dans un prochain chapitre de chimie sur la production et le stockage de l'énergie.

Ce que je n'ai pas fait dans ma leçon et qui aurait pu l'être : faire une ouverture sur la corrosion des métaux qui est logiquement le prochain chapitre de chimie en MP.

9 Questions et remarques des correcteurs

- ▷ La loi de Fick n'est pas au programme de MP, faire une analogie avec la loi de Fourier
- ▷ L'étape "approche des réactifs à la surface de l'électrode" peut être mise en évidence par l'existence de paliers de diffusion. Comment est mise en évidence l'étape "échange d'électrons" ? → Par l'existence de surtensions pour certains couples.
- ▷ Lors de l'obtention de courbes courant-potentiel, si l'on parcourt la rampe de tension dans un sens puis dans l'autre, on obtient des "courbes en canard". Comment l'expliquer ? → Lorsqu'on arrive au niveau du palier de diffusion, le réactif continue d'être oxydé (resp. réduit) et donc sa concentration dans le bécher diminue et le palier de diffusion descend (resp. monte), d'où la tête du canard. Ensuite, lorsqu'on parcourt la rampe de tension en sens inverse on part d'un palier de diffusion plus bas (resp. plus haut) et on ne parcourt pas la même zone de graphe, d'où l'hystérésis qui constitue le corps du canard.
- ▷ Une ouverture en conclusion sur la corrosion des métaux serait mieux
- ▷ Pourquoi n'a-t-on pas besoin d'un pont salin lors de l'expérience introductive ? → Parce que tous les ions nécessaires sont présents dans un seul bécher et que les deux électrodes sont en contact
- ▷ Combien doit-on mettre d'accumulateurs au plomb dans une voiture ? → Il faut 12V donc comme la tension à vide de l'accumulateur est environ 2V il en faut 6.
- ▷ Le couple $H_3AsO_4/HAsO_2$ est un couple lent à connaître
- ▷ Connaitre la courbe $i(E)$ de la pile Daniell ($E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$ et $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34V$)

10 Bibliographie

- ▷ le cours de Marie Masson sur les courbes $i(E)$
- ▷ le Sarrazin et le Le Maréchal pour l'accumulateur au plomb