

PLO Juliette

## LC 28 Cinétique électrochimique

Niveau : CPGE

Intro : manip introductive avec blocage cinétique ( plaque de Zinc dans acide Chlorhydrique , pas de bulle ! puis avec fil de Pt, bulle!)

Nous allons introduire des nouveaux outils afin d'expliquer ce phénomène.

### 1 Cinétique d'une réaction électrochimique

#### 1.1 Réaction électrochimique

- def réaction électrochimique : réaction qui consiste en un échange d'électrons à la surface d'une électrode (oxydation ou réduction).
- on parle de cinétique hétérogène.
- dessin d'une électrode avec des électrons dans l'électrode par ex, un Ox qui arrive puis repart sous forme de Red.
- Deux modes de transfert pour qu'il y ait cette réaction :
  - transfert de matière avant tout : un bon électrolyte pour avoir un déplacement efficace des espèces chargées + convection : agitation nécessaire (il y a la diffusion aussi mais phénomène lent il aide pas trop)
  - transfert des électrons à la surface de l'électrode.

#### 1.2 Vitesse d'une réaction électrochimique

- convention sur le courant  $i$  :  $i > 0$  de l'électrode vers la solution .
- si on considère une réaction d'oxydation :



$$v_{\text{Ox}} = + \frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

$$\text{-or } dq = e dN_{e^-} = e N_a dn_{e^-} = F dn_{e^-}$$

- finalement  $v_{\text{Ox}} = \frac{i}{nF}$  donc  $i > 0$  pour la vague d'oxydation

- de même on trouve que  $v_{\text{Red}} = \frac{-i}{nF}$  donc  $i < 0$  pour la vague de réduction

→ *Transition* on s'intéresse courbes I-E parce que tout simplement le courant est l'image de la cinétique d'où l'intérêt des courbes I-E

## 2 Courbe intensité-potentiel

### 2.1 Comment les obtenir ?

→ *Diapo* présentation du montage à 3 électrodes.

- on fait un montage à 3 électrodes.

- électrode de travail ET : électrode sur laquelle a lieu la réaction électrochimique étudiée (joue le rôle de cathode ou d'anode).

- électrode de référence  $E_{ref}$  : électrode ayant un potentiel fixé, elle nous permet de mesurer une différence de potentiel noté U MAIS ne doit pas être parcouru par un courant I (sinon on changerait son potentiel, on perd tout l'intérêt de l'électrode de référence)

- contre-électrode CE en métal inerte : électrode permettant la circulation d'un courant I.

- on mesure I à l'aide d'un ampèremètre.

- on mesure U à l'aide d'un voltmètre, on a  $U = V_{ET} - V_{E_{ref}}$ .

- on dessine un exemple de courbe i-E (avec vague oxydation et réduction pour un couple formel Ox/Red) avec le potentiel de Nernst)

→ *Manip* on lance acquisition d'une courbe I-E du fer en direct.

→ *Transition* on remarque qu'il y a des choses caractéristiques qui se passent (des paliers bizarres) puis des couples d'oxydo/réduction plus ou moins "rapides".

### 2.2 Influence du transfert de charges

- on définit système électrochimique : le couple Ox/Red ET l'électrode de contact permettant l'échange d'électrons.

- la nature de l'électrode JOUE un rôle important dans la nature du système lent ou rapide.

- exemple : le couple de l'eau  $H^+/H_2$  rapide sur Platine et lent sur Fer.

**Système rapide** (le transfert de charge se fait rapidement) on a  $i=0$  pour un unique potentiel tel que  $V_{ET} = E_{Nernst}$ .

- exemple du Fe sur Pt (cf courbe I-E d'au dessus).

**Système lent** (le transfert de charge est limitant) on a  $i=0$  sur une plage de potentiel (proche de  $E_{Nernst}$  néanmoins) .

On définit alors la surtension à vide :  $\eta_0 = V_{ET}(i \neq 0) - E_{Nernst}$

- si  $\eta_0 > 0$  on parle de surtension anodique, et est notée  $\eta_{0a}$ .

- si  $\eta_0 < 0$  on parle de surtension cathodique, et est notée  $\eta_{0c}$ .

→ *Diapo* exemple formel avec les surtensions anodique et cathodique.

-exemple : le couple  $H_2O/O_2$  est lent sur toutes les électrodes quasiment, avec la courbe i-E tracée en direct, on peut essayer de remonter à la valeur de  $\eta_{0a} \simeq 0.5V$  (ça marche plutôt bien).

→ *Transition* on a vu qu'il y avait un autre mode de transfert possible : le transfert de matière. Qu'est ce qu'il se passe si cette fois, c'est lui qui est limitant ?

### 2.3 Influence du transfert de matière

- "approche avec les mains" : prenons l'exemple d'une oxydation : si on a  $i_a$  qui augmente,  $v_{Ox}$  augmente aussi, le réducteur est de + en + consommé, mais si la concentration en Réducteur n'est pas très importante, il va y avoir manque au bout d'un moment → on peut alors intuitivement le fait que  $i_{a,lim} \propto [Red]$  (de

même  $i_{c,lim} \propto [Ox]$  )

- finalement on peut montrer que  $i_{lim} \propto nSC$

**Palier de diffusion** on parle de palier de diffusion quand on a un manque de matière justement, le transfert de matière n'étant plus possible, on n'a plus de réaction et donc on a un courant  $i = i_{lim}$ .

→ *Diapo* montre l'évolution des paliers de diffusion avec la concentration initiale

**Mur du solvant** le solvant étant en large excès quant à lui, il n'y aura pas vraiment de limite, on a une concentration infinie et donc un courant limite infini → c'est ce qu'on appelle le mur du solvant ( retour sur les courbes I-E de l'eau).

**Pas de convection** si on n'agite plus on observe le courant  $i$  chuté.

→ *Diapo* chute du courant sans agitation

→ *Transition* Maintenant qu'on comprend comment est construite une courbe intensité-potentiel et les infos dont on peut en tirer, on va les utiliser comme un outil pour les réactions d'oxydoréduction.

## 3 Utilisation des courbes I-E

### 3.1 Réaction d'oxydoréduction

- quand on a plusieurs couples rédox, on peut grâce aux courbes I-E prédire si la réaction peut se faire ou non, et s'il y en a plusieurs de possibles déterminer celle prépondérante.

- considérons le couple (1) subissant une oxydation et un couple (2) subissant lui une réduction : la réaction d'oxydoréduction entre les couples (1) et (2) se fait s'il existe un potentiel mixte.

-un potentiel est dit mixte s'il respecte la condition  $i_{a,1} = -i_{c,2}$ .

→ *Diapo* différents exemples illustratifs

→ *Diapo* retour sur l'exemple introductif de la plaque de Zinc

-  $E^0(Zn/Zn^{2+}) = -0,76$  V

- surtension cathodique sur le Zn pour H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de - 0.8V

- surtension cathodique sur le platine pour H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de - 0.01V

### 3.2 Titrage ampérométrique

- réaction d'oxydoréduction avec les couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  et le couple  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$

→ *Diapo* montage de la manip.

- réaction du titrage :  $Fe^{2+} + Ce^{4+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$

- titrage ampérométrique : consiste à faire plusieurs courbes I-E pour différents volumes, puis on fixe le potentiel de sorte à "sonder les paliers".

- puis pour chaque volume versé, on récupère le courant  $i$  du palier et on trace  $i$  en fct de  $V$ .

- pour  $i=0$ , on a  $V = V_{eq}$ .

→ *Diapo* courbes obtenues en préparation.

## 4 Commentaires correction

- Analogie : surtension  $\eta \simeq$  énergie d'activation  $E_a$

-Manips possibles :

→ faire 1 ou 2 points du titrage pour expliquer le principe et montrer l'évolution des courbes i-E durant

le titrage.

→ ajouter un point sur une courbe qui tracerait  $i$  en fonction de la concentration pour l'étude des paliers de diffusion.