



Partie 1 : Outils pour l'oxydo-réduction

Chapitre 1.2 : Outils cinétiques

La thermodynamique renseigne sur ce qui devrait être observé. Cependant, elle ne renseigne pas sur la vitesse de ces processus. En particulier, elle n'explique pourquoi certaines transformations attendues ne sont jamais observées. D'où la nécessité de compléter l'étude thermodynamique par une étude cinétique.

Les réactions d'oxydoréduction ont cela d'intéressant qu'elles mettent en jeu des échanges d'électrons. Mesurer l'intensité du courant traversant une électrode métallique revient à mesurer la quantité d'électrons mis en jeu par unité de temps, et par conséquent la vitesse du processus électrochimique.

Problématiques

- Comment mesurer la vitesse d'un processus électrochimique ?
- Quels paramètres influencent la vitesse d'un processus électrochimique ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Courbe courant-potentiel sur une électrode (être capable de présenter/illustrer ces notions):
 - systèmes rapides et systèmes lents,
 - surtension,
 - nature de l'électrode,
 - courant limite de diffusion,
 - vagues successives,
 - domaine d'inertie électrochimique du solvant.

→ Capacités minimales :

- Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.
- Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes courant-potentiel.
- Identifier les espèces électroactives pouvant induire une limitation en courant par diffusion.
- Relier l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.
- Tracer l'allure de courbes courant-potentiel à partir des données suivantes : potentiel standard du couple, concentrations et surtensions « seuil ».
- Identifier les paramètres qui influencent la position et/ou largeur du domaine d'inertie électrochimique de l'eau (ou plus généralement du solvant).

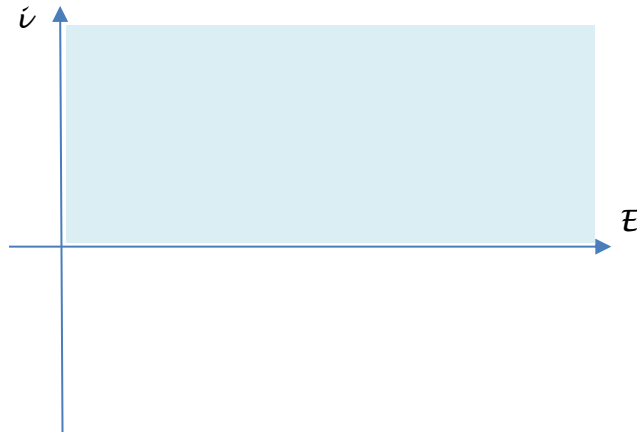
→ Capacité expérimentale :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental de tracé ou d'utilisation de courbes courant-potentiel.

1. Courant traversant une électrode

1.1. Intensité et nature du processus électrochimique

- Définir une anode / une cathode.
- Quelle électrode utiliser pour étudier le couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ en solution ?
- Par convention, quel est le signe de l'intensité du courant traversant une anode ? une cathode ? Justifier.

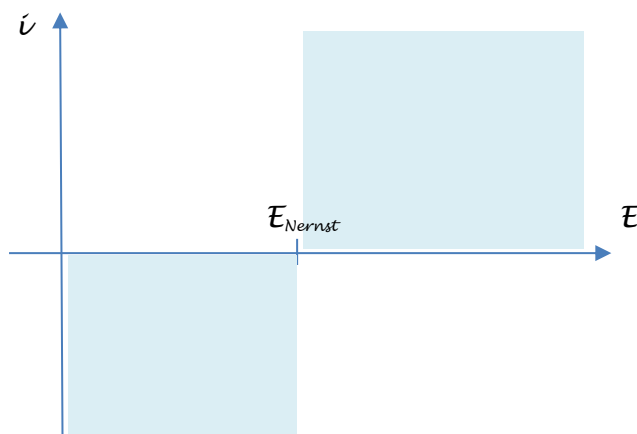


1.2. Lien entre vitesse et intensité

- En considérant la réduction décrite par $\alpha \text{Ox} + \gamma \text{e}^- \rightarrow \beta \text{Red}$, montrer que la vitesse du processus est proportionnelle à l'intensité du courant traversant l'électrode.
- La surface immergée d'une électrode influence-t-elle l'intensité (et donc la vitesse) mesurée ? Si oui, comment ? A des fins de comparaison, quelle grandeur indépendante de la surface immergée est-il utile de définir ?

1.3. Polarisation d'une électrode

- Que représente un potentiel d'électrode E_{Nernst} calculé par la relation de Nernst ?
- A quoi peut-on s'attendre si l'on impose à une électrode un potentiel différent de E_{Nernst} ?
- Définir les expressions :
 - Electrode polarisée ?
 - Surtension ?
- En fonction du signe de la surtension, quelle est la nature du processus électrochimique à l'électrode ?



1.4. Enregistrement d'une courbe courant-potentiel

- Que faire pour tracer une courbe courant-potentiel $i = f(E)$ au niveau d'une électrode ?
- Représenter le montage « à 3 électrodes » permettant de tracer les courbes courant-potentiel au niveau d'une électrode.
- Pourquoi faut-il trois électrodes ?
- Ecrire la loi des nœuds. Pourquoi le voltmètre est-il construit avec une résistance quasi-infinie ?

2. Allure des courbes courant-potentiel

2.1. Système rapide / Système lent

- Définir :
 - Un système rapide,
 - Un système lent,
- Une électrode trempe dans une solution électrolytique. Tracer les courbes courant-potentiel dans les 6 cas suivants :
 - Système rapide :
 - Seul l'oxydant est présent,
 - Seul le réducteur est présent,
 - L'oxydant et le réducteur sont présents.
 - Système lent :
 - Seul l'oxydant est présent,
 - Seul le réducteur est présent,
 - L'oxydant et le réducteur sont présents.

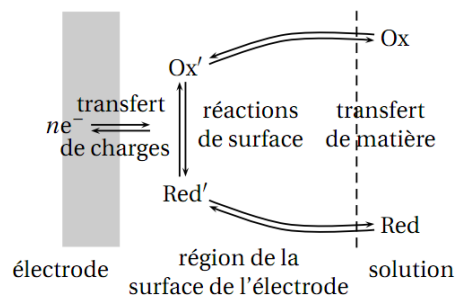
2.2. Surtension seuil

- Définir une surtension seuil.
- Comment la surtension seuil modifie-t-elle le tracé de la courbe courant-potentiel ?
- De quoi dépend une surtension seuil ?
- Application : tracer les courbes de polarisation relatives à la réduction de l'eau (couple $H^+(aq)/H_2(g)$) dans les conditions suivantes ($pH = 5$ et $P_{H_2} = P^\circ$) et selon la nature de l'électrode de travail utilisée.

Electrode	Platine	Fer	Zinc	Mercure
$\eta_{0,c}$ (V)	- 0,010	- 0,40	- 0,75	- 1,0

2.3. Limitation par la diffusion

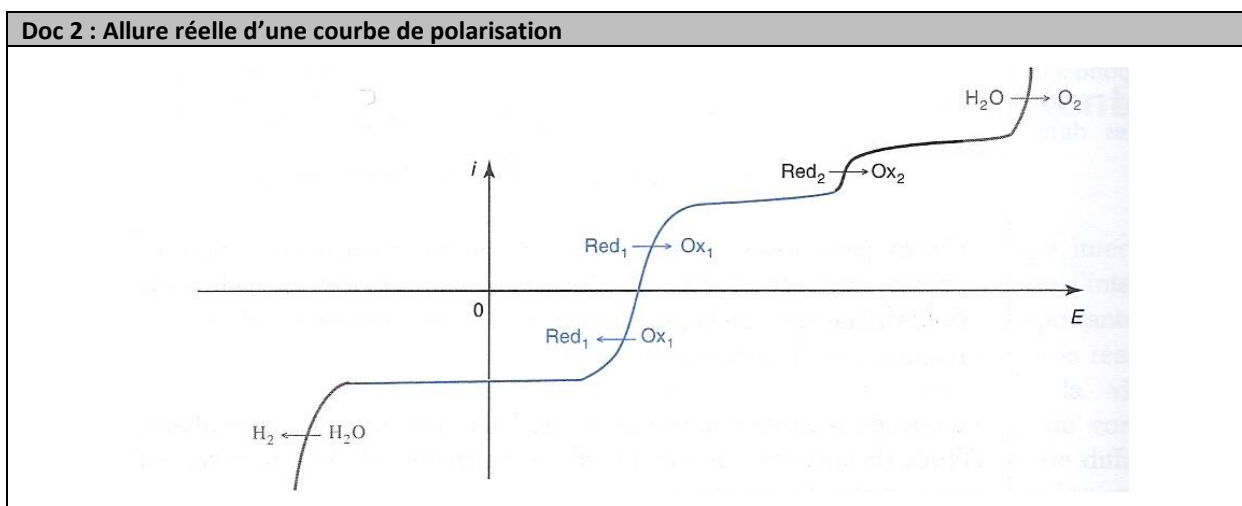
Doc 1 : Etapes d'un processus électrochimique



- Quand observe-t-on un palier d'intensité sur une courbe courant-potentiel ? Quand n'y en a-t-il pas ?
- En supposant les systèmes rapides, tracer l'allure de la courbe de polarisation dans les deux cas suivants :
 - Système rapide $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ sur électrode de fer
 - Système lent $\text{H}_3\text{AsO}_2(\text{aq})/\text{HAsO}_4(\text{aq})$ sur électrode de platine
- Quelle est l'origine de ce palier ?
- Montrer que la valeur du courant de diffusion dépend de :
 - La concentration du soluté dans la solution,
 - La surface de l'électrode,
 - Le nombre d'électrons échangés.

2.4. Allure réelle des courbes de polarisation

- Interpréter l'allure de la courbe suivante :



- D'un point de vue pratique, comment traduit-on ce schéma ?

2.4. Domaine d'inertie électrochimique du solvant

- Pourquoi l'eau est-elle qualifiée d'ampholyte redox ? Rappeler la définition de ce terme et les couples auxquels participe l'eau.
- Tracer l'allure des courbes courant-potentiel d'oxydation de l'eau et de réduction de l'eau.
- Domaine d'inertie électrochimique de l'eau :
 - Définition ?
 - Quelle conséquence sur les études cinétiques ?
 - De quels paramètres dépend ce domaine ? Donner des exemples à partir des données suivantes :

Surtections	Electrode de platine	Electrode de fer
Oxydation de l'eau	0,5 V	0,6 V
Réduction de l'eau	0,0 V	- 0,4 V

3. Application aux titrages par oxydoréduction

Les courbes utilisées sont issues d'enregistrements effectués par Edith Antonot.

On réalise le titrage des ions Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) par les ions cérium Ce^{4+} (couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).

Le bécher contient initialement :

5 mL d'une solution de Fe^{2+} à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sel de Mohr légèrement acidifiée à l'acide sulfurique) ;
25 mL environ d'électrolyte : solution d'acide sulfurique diluée au $1/10^{\text{ème}}$.

La solution titrante est une solution de Ce^{4+} à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sulfate de cérium et d'ammonium en milieu acide sulfurique).

Le montage à 3 électrodes est constitué ainsi :

Electrode de travail : platine

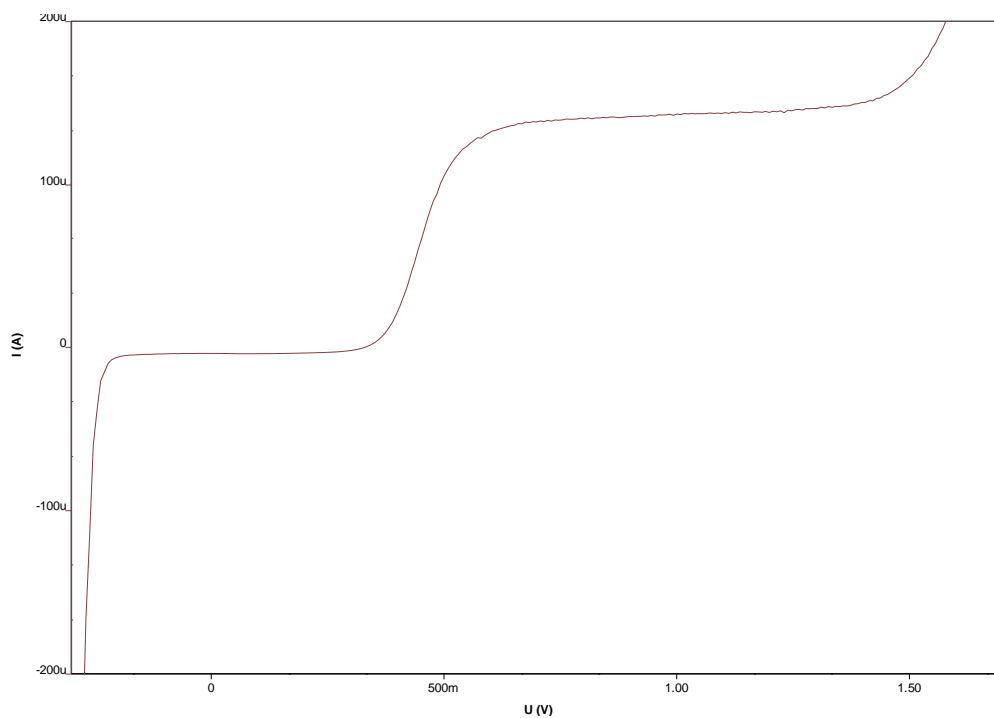
Electrode de référence : ECS (électrode au calomel saturé)

Contre-électrode : platine

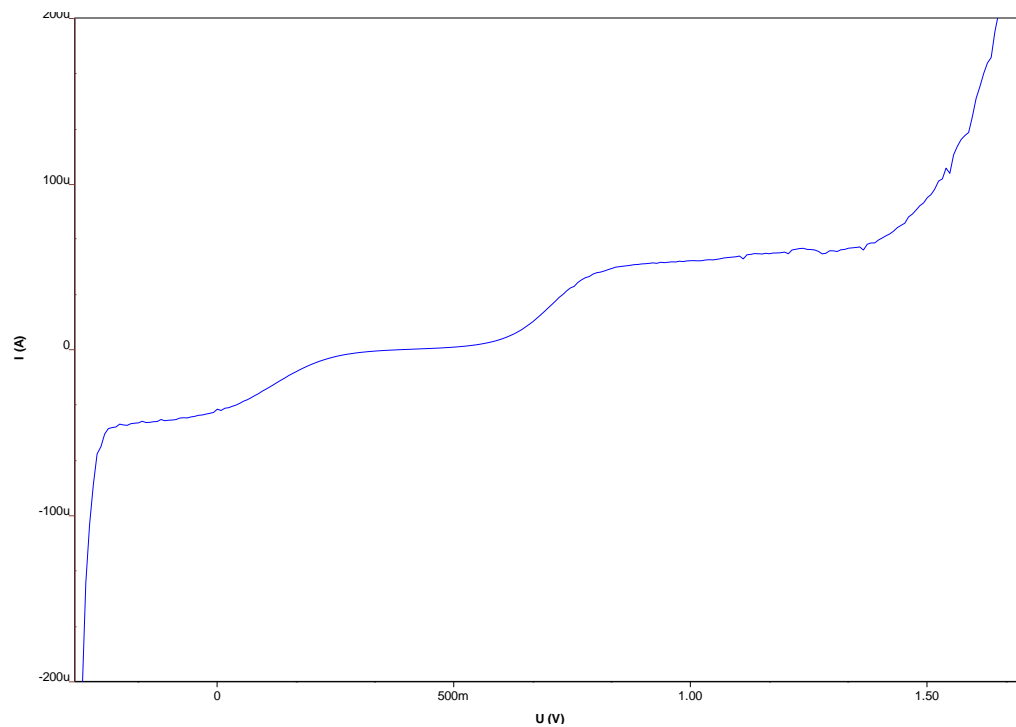
L'intensité varie de -200 à $+200 \mu\text{A}$. Le potentiomètre mesure une tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$.

Remarque : En raison de la proximité du mur d'oxydation de l'eau, la vague d'oxydation de Ce^{3+} est difficile à détecter et n'apparaît clairement que pour $V = 3 V_e/2$.

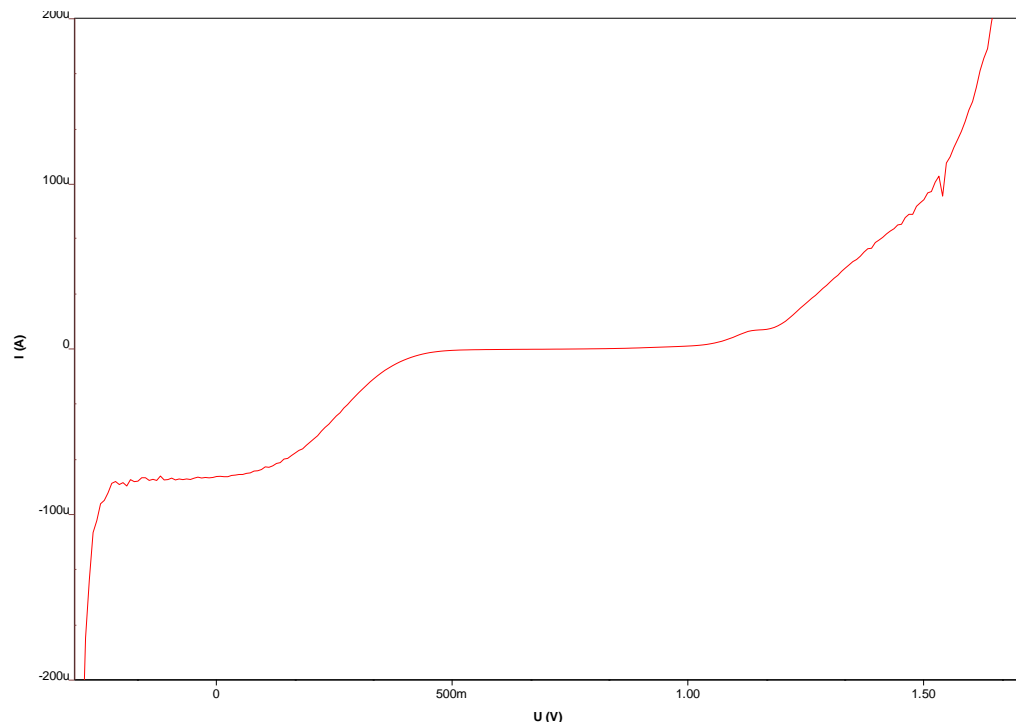
Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



Courbe tracée pour $V = V_e/2$



Courbe tracée pour $V = V_e$



Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

