

## Approche qualitative de la cinétique électrochimique

ET : mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant potentiel.

Niveau : CPGE - PSI

Prérequis :

- oxydoréduction, couples Ox/Red
- potentiels standards, d'équilibre, formule de Nernst,  $\rightarrow$  aspect thermodynamique
- électrochimiques : piles, générateurs
- cinétique chimique (avancement, vitesse,

### Intro - position du problème

• on s'intéresse à des  $\Sigma$  électrochimiques,  $\rightarrow$  les réactions d'oxydoréduction se font à la surface d'un matériau conducteur (ex : métal, graphite...)  
électrode

ex : piles, générateurs (électrolyse de l'eau)  
pile Daniell

• jusqu'à l'aspect thermodynamique a été étudié  
 $\rightarrow$  réactions spontanées  $\rightarrow$  piles  
 $\rightarrow$  à forcer  $\rightarrow$  électrolyse ) cf potentiels de Nernst  
 $\rightarrow$  donne une idée de la tension à vide l'éq.

[ici] l'obj est d'étudier ce qui se passe hors eq  $\rightarrow$  qd la réaction a lieu ( $i \neq 0$ ) et qd le pot n'est plus décrit par l'éq<sup>o</sup> thermo. de Nernst.

et d'aborder la notion de cinétique dans le cas où la réaction se fait en milieu hétérogène.



# Intro :

## I - Courbes i-E : outil pour l'étude de la cinétique électrochimique

### 1) Courant et vitesse de réaction

On considère 1 réact° redox : 1 ox° et 1 red°.

→ sur diapo (1/2 eq écrites tq me dans les 2 cas).

• vitesse d'oxydoréduction :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{avancement molaire}$$

• charge échangée :  $m d\xi \times (-e) \times N_A = dq$   
mole de charge de l'e-

$$\text{donc } |i| = \left| \frac{dq}{dt} \right| = m \times N_A e \times \frac{d\xi}{dt}$$

charge d'1 mole d'e-

$$F = N_A e = 96,4 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$|i| = n F v$$

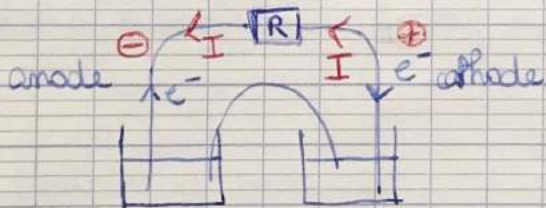
la valeur de i donne accès à  $v = \frac{|i|}{nF}$

• convention :

courant anodique positif  
 courant cathodique négatif

$$i_{\text{ox}} = n F v_{\text{ox}}$$

$$i_{\text{red}} = -n F v_{\text{red}}$$



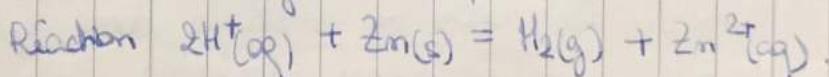
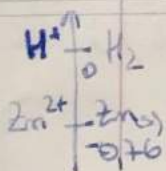
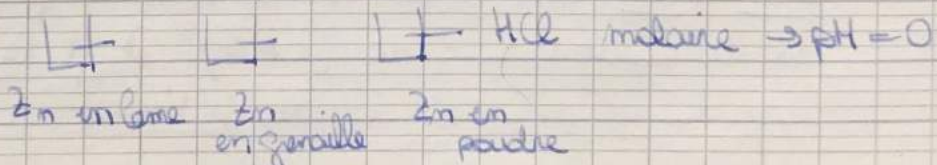
le signe de I indique le sens de la transf° électrochimique

Panip on a vu en cinétique chimique qu'en général  $|v| \propto [\text{Réactifs}]$

Panip m° 77

les obj: var 1 autre paramètre spécifique à la cinétique électroX.

Zn en milieu acide.





⇒ conclusion:  $v$  d S constant

Ainsi on utilise souvent  $j = \frac{i}{S}$  densité de courant  
si on veut pouvoir comp des  $I$  ≠

## 2) Présentation et intérêt des courbes $i-E$

Vu avant: intérêt de connaître le potentiel d'un couple

→ prévoir sens d'évolut<sup>n</sup> d'un redut<sup>n</sup> Redox

Deux potentiels donnés (Nernst) pour  $i \rightarrow 0$  (pile en circuit ouvert... ) donc connaître le lien entre  $i$  et  $E$   
constitue → extension de la relation de Nernst à  $i \neq 0$

À  $E$  à  $i=0$  pour si Ox et Red présents!

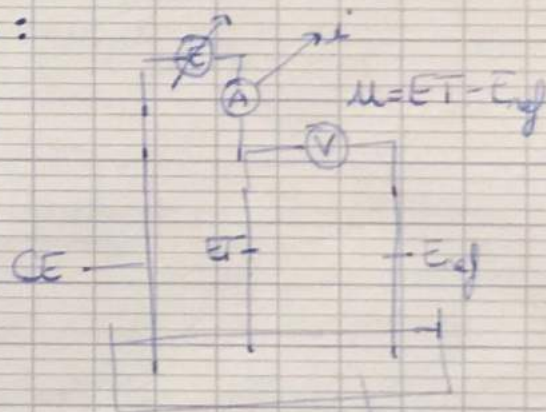
Donc si possible: montrer que  $i$  et  $E$  évoluent ensemble  
avec l'électrolyse de  $H_2O$ .

Diapo: pot. standard → pot Nernst à  $i=0$  → courbe  $i-E$

## 3) Tracé des courbes $i-E$

Principe: Montage à 3 électrodes:

- électrode de travail ET
- lieu de la transformation de ch<sup>é</sup> étudiée:  $i > 0$  oxydat<sup>n</sup>,  $i < 0$  réduction
- électrode de référence  $E_{ref}$   
= potentiel fixe (ex ECS,  $E_{Ag/AgCl}$ )  
↳ donne accès à  $E_{ET}$
- contre-électrode: fermer le circuit et appl<sup>q</sup> → appliquer  $\Phi$  et mesurer  $i$   
lien d<sup>u</sup> l'ox ou redut<sup>n</sup> selon ET



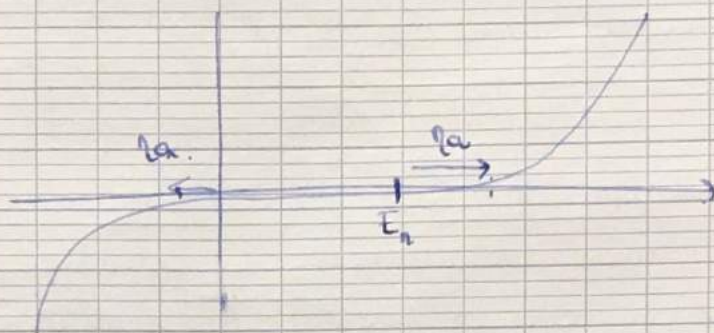
solut<sup>n</sup> électrolytique  
→ assurer le  
conduct<sup>n</sup> du  
courant électrique



manip {

Application : tracé des courbes  $i-E$  pour l'eau

→ montage sur diapo  
lens-pro face auto



$E_{\text{neut}} \rightarrow -906 \text{ pH}$   
vers la gauche

Ce qu'on peut lire : tensions cathodiques  
et anodiques

Ce qu'on voit : allure dépend de la solut<sup>e</sup> électrolytique.  
courbe

Rq ici on a tracé la courbe pour 1 solvant, ~~et on~~ qui réagit.

on voit qu'entre ... et ...  $i \sim 0$

Def : domaine d'inertie du solvant : où le solvant  
ne réagit pas.

→ dans ce domaine : si 1 espèce qui réagit  
→ électroactive.

sinon → électro-inactive.

→ muon du solvant.

Ta : et du coup, pour 1 espèce électroactive ?

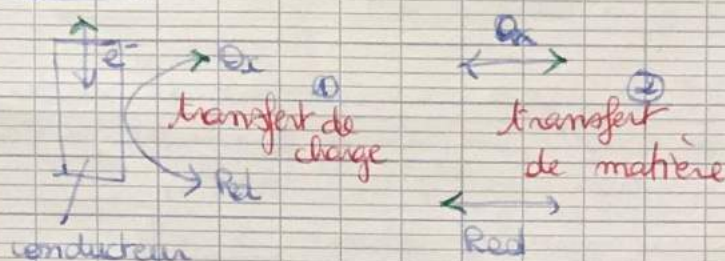
→ analyse + générale.



## II Analyse qualitative de la cinétique électrochimique

### 1) "Étapes élémentaires" de réaction électrochimique Description microscopique

#### Schéma



→ diffusion (cf physique)  
autres modes : convection & migration  
+ leur on couche limite

→ chaque étape peut être ECD

il se trouve que pour :

→  $|E - E_{eq}|$  faible : limite = transfert de charge

→  $|E - E_{eq}|$  élevé : limite = transfert de matière.

### 2) Limitation par le transfert de charge $|E - E_{eq}|$ faible

On considère 2 couples pour illustrer le propos :

Σ 1 :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur Pt

→ Σ rapide

petite variat° de E  
autour de  $E_{eq}$

→ i non ngl.

Σ 2 :  $H_3AsO_4 / HAsO_2$

$Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur graphite

→ Σ lent

"

→ i négligeable

→

→ dépend → du couple redox

→ de la nature de l'électrode

→ mb : 1 m Σ peut être lent à l'as & rapide à la redox

→ mb si quel & quel quel Red, E peut non def, on donne la valeur de E par rapport à E souvent.



manip  
(au début  
de sous  
partie)

Tracé  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur Pt ou sur graphite  
sol<sup>o</sup> équimolaire  $0,1 \text{ mol/L}$   
graphite puis Pt.  
puis dispo pour autres os.

Planip

3) Limitation par le transfert de matière  $|E_{eff}|$  grand  
→ condition: solute, pas solvant, pas métal de l'électrode  
Reprendre solution  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur Pt,  $\uparrow E$  et montrer  
que  $i$  ne varie plus et atteint 1 valeur limite:  
courant limite de diffusion

→ tracé: polaire de diffusion

si temps: rajouter  $Fe^{3+}$  et tracer, montrer que  
 $i \uparrow$ . (lié à la loi de Fick)  $i \propto C$ .

$$j = \frac{i}{S} = -D \frac{dc}{dx} \quad i_{lim} = S \times D \times \frac{C}{\delta} \quad \delta \leftarrow \text{couche limite}$$

⇒ dépend de  $C$  & Diffusion & viscosité

et si on  $\uparrow |E - E_{eff}|$ ? → min du solvant.

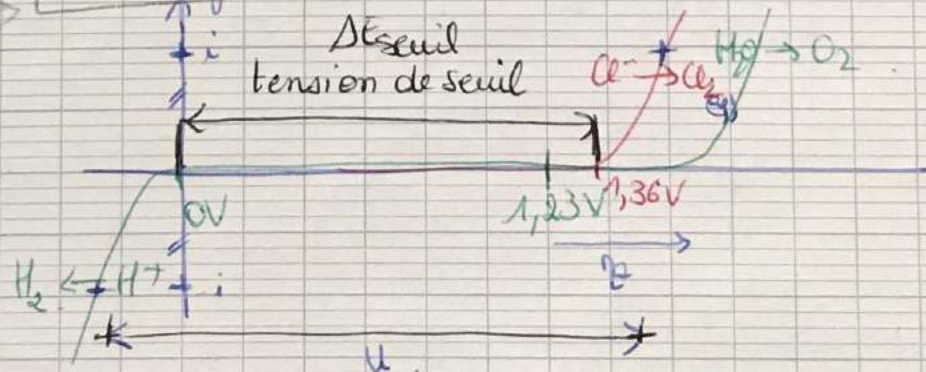
→ nb: additivité des courants.

### III - Utilisation des courbes courant - potentiel: exemples

1) l'électrolyse: choisir la tension à appliquer

Cas de la synthèse de l'eau de Javel

↳ électrolyse de NaCl à  $\sim 5 \text{ mol/L}$



$$\Delta E_{seuil} = \underbrace{E_{eq anode} - E_{eq cathode}}_{\text{thermo}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{cinétique}}$$

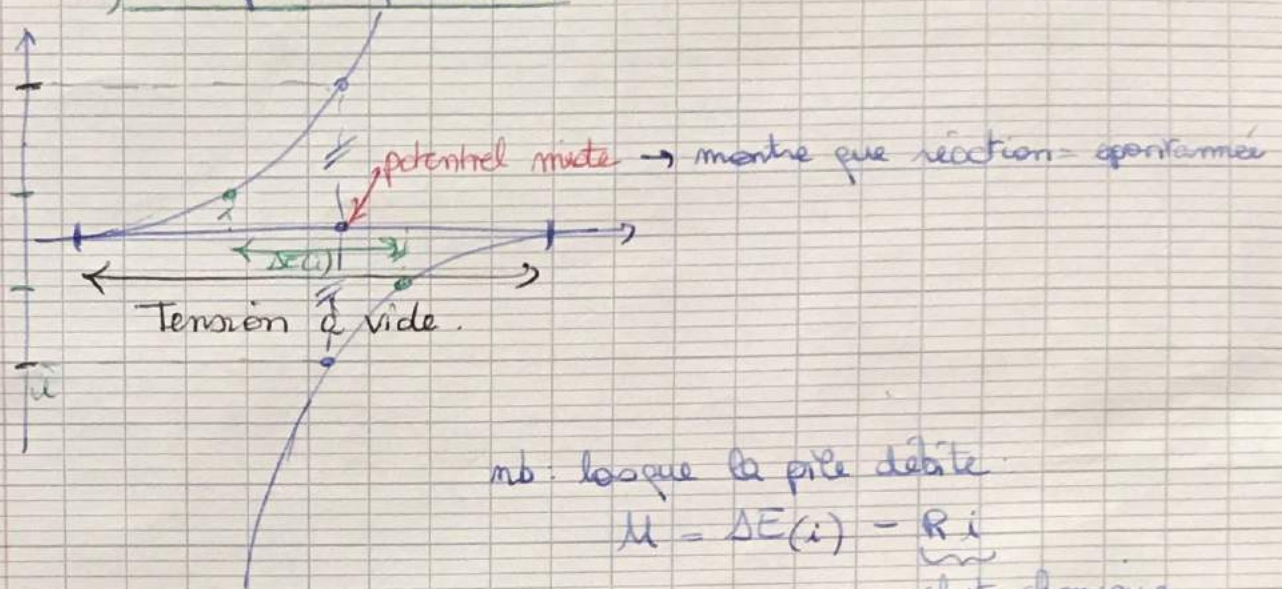
$$U = \Delta E_{seuil} + R_i \quad \text{chute chimique}$$

à rajouter!

! définir  
eau de Javel



2) Aux piles: prévoir i



Autre utilisation: indicateur de fin de réaction



application corrosion, passivation