

LC28 : Cinétique électrochimique

Louis Heitz et Vincent Brémaud

Sommaire

Extrait du bulletin officiel	3
Bibliographie	3
Introduction	4
I Réaction électrochimique	4
I.1 Définition	4
I.2 Intensité et vitesse de réaction	4
II Courbe intensité-potentiel	5
II.1 Obtention expérimentale	5
II.2 Allure et analyse	5
III Application au titrage ampérométrique	5
Conclusion	5
A Commentaires et questions	6
B Liste matériel	6

Le code couleur utilisé dans ce document est le suivant :

- → Pour des éléments de correction / des questions posées par le correcteur
- Pour les renvois vers la bibliographie
- *Pour des remarques diverses des auteurs*
- ⚠ Pour des points particulièrement délicats, des erreurs à ne pas commettre
- Pour des liens cliquables
- ✂ Pour les manipulations

Extrait du bulletin officiel

Bibliographie

Introduction

Niveau :

PR :

On a déjà étudié les réactions électrochimiques avec des électrodes du point de vue la thermodynamique. Mais il y a certains résultats qu'elle ne parvient pas à expliquer ...

✘ **H⁺ sur Pb, pas de réaction**

La thermodynamique donne uniquement l'état final du système, mais pas l'évolution jusqu'à celui-ci, c'est ce qu'on va étudier aujourd'hui via l'étude cinétique des réactions électrochimiques.

I Réaction électrochimique

I.1 Définition

Une réaction électrochimique est une réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface d'une électrode métallique.

L'intérêt d'un tel dispositif est de pouvoir récupérer les électrons échangés au cours de la réaction grâce au conducteur et de pouvoir les utiliser ensuite.

Mais la simple présence de l'électrode joue un rôle primordial dans la façon de la réaction se fait :

⚠ **Diapo approche red, ox e-**

- Réactif doit atteindre la surface de l'électrode
- Transfert d'électron à l'électrode
- Éloignement du produit (s'il est en solution)

Il y a donc un transfert de matière de la solution jusqu'à l'électrode, puis transfert de charge à la surface de l'électrode. On reviendra plus tard dessus.

Finalement, ce qu'on récupère en pratique c'est un courant délivré par l'électrode, en quoi cela nous renseigne-t-il sur la cinétique des réactions qui s'y déroulent ?

I.2 Intensité et vitesse de réaction

En cinétique homogène on a défini une vitesse volumique, sauf qu'ici on l'a vu la réaction se déroule à la surface de l'électrode, on préfère donc définir une vitesse surfacique (on parlera de vitesse après).

On a alors, pour $\text{Red} = \text{Ox} + n\text{e}^-$:

$$v = 1/A \frac{d\xi}{dt} = -1/A \frac{dn_{\text{red}}}{dt} = 1/A \frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = 1/nA \frac{dn_e}{dt}$$

où A est la surface de l'électrode en contact avec la solution.

Mais l'électron est une particule chargée, donc finalement $n_e = q/\mathcal{F}$, où \mathcal{F} est la constante de Faraday : charge d'une mole d'électron. Soit finalement :

$$v = \frac{i}{n\mathcal{F}A} = \frac{j}{nF}$$

Par convention, l'intensité anodique est positive, cathodique est négative.

Et ainsi : $v = \frac{dn_e}{dt}_{ox} + \frac{dn_e}{dt}_{red} = nA(v_a - v_c) = 1/\mathcal{F}(i_a - (-i_c)) = i\mathcal{F}$

Finalement : **L'intensité est proportionnelle à la vitesse de réaction**, elle renseigne donc sur la cinétique de la réaction électrochimique

Transition : Mais alors, comment sonder cette cinétique ?

II Courbe intensité-potentiel

II.1 Obtention expérimentale

On cherche à voir l'influence du potentiel imposé à l'électrode sur la valeur du courant obtenu. C'est forcément un facteur cinétique : les échanges d'électrons se font + ou - facilement.

Il s'agit alors de mesurer l'intensité due aux réactions à l'électrode en fonction de la différence de potentiel entre celles-ci. On adopte alors un montage à trois électrodes.

⚠ **Diapo trois électrodes**

II.2 Allure et analyse

Prenons le cas où il y a uniquement l'eau en solution. On obtient les murs du solvant : au delà de cette ddp, on ne verra plus que ça : domaine d'inertie.

✂ **mur du solvant. Sinon sur diapo**

Maintenant on rajoute Fe^{2+}/Fe^{3+} : il y a donc une oxydation de Fe^{2+} et réduction de Fe^{3+} .

✂ **i/E Fe^{2+} / Fe^{3+}**

rappel: si positif, oxydation, on associe le courant à chaque réaction. On observe un palier : pourquoi ?

⚠ **Diapo transport de matière**

Puis il y a surtension : Transport de charge

Transition : A quoi ça peut servir ?

III Application au titrage ampérométrique

Conclusion

On a vu pour une électrode, mais on pourrait voir pour 2 comment ça fonctionne. Permet les piles + électrolyse.

A Commentaires et questions

B Liste matériel

✂ Manips :