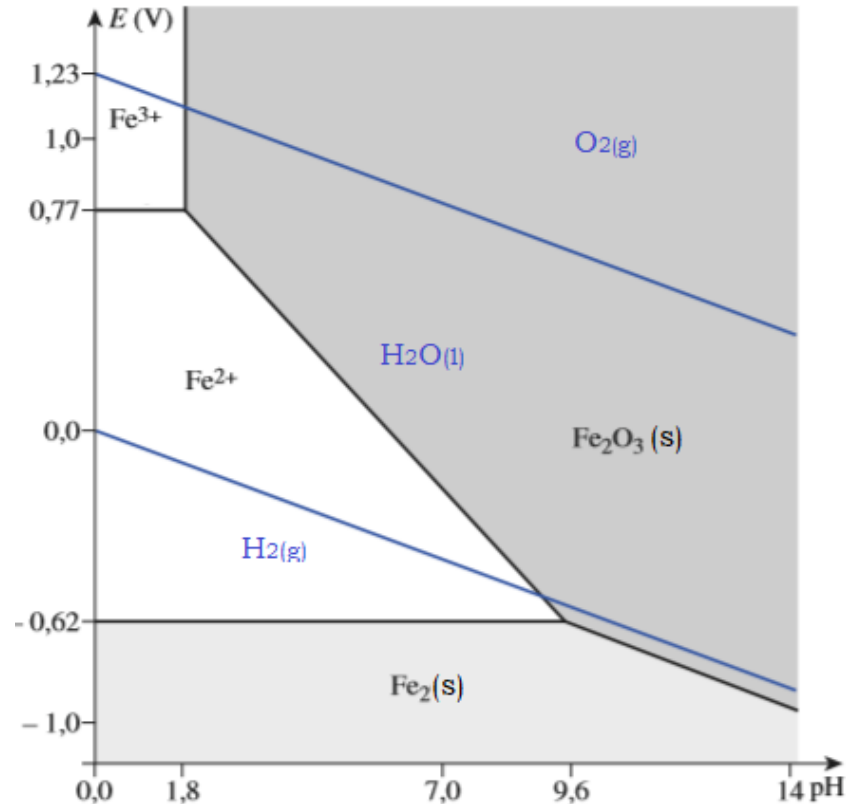


# Cinétique électrochimique

---

Agrégation

# Diagramme E-pH du fer et de l'eau



# Cinétique du fer dans l'eau

## ❖ Oxydation du fer :

- Réaction :  $\text{Fe(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Vitesse anodique :  $v_a = \frac{1}{S} \frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} = \frac{1}{2S} \frac{dn(\text{e}^-)}{dt}$  or  $dq_a = |q_e| N_A dn(\text{e}^-) = Fdn(\text{e}^-)$

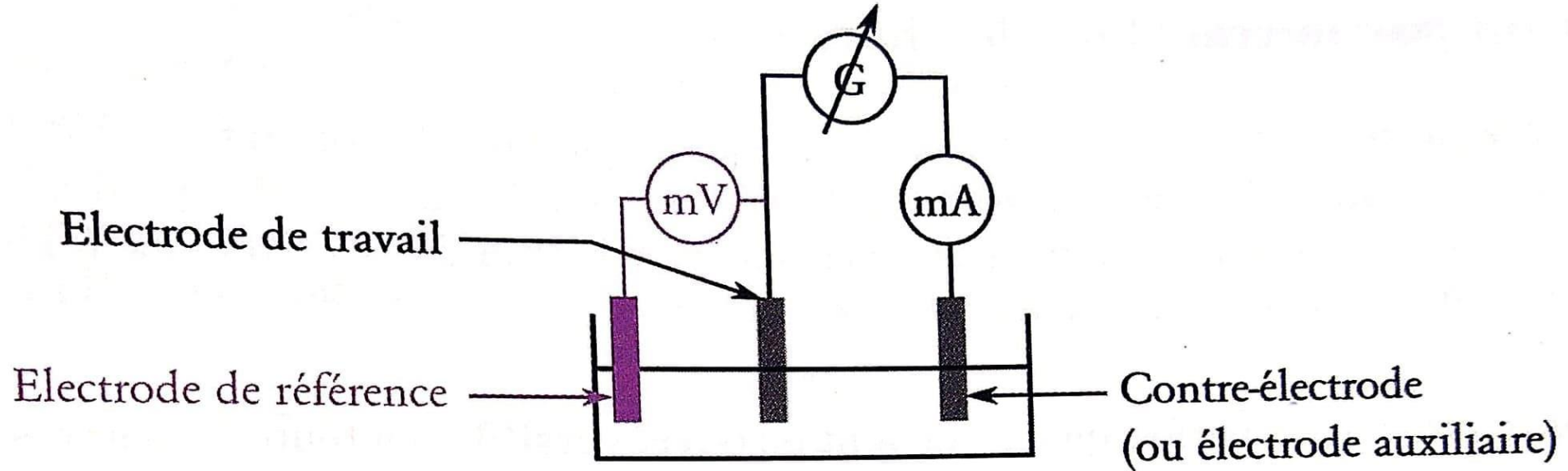
Donc : 
$$v_a = \frac{1}{2SF} \frac{dq_a}{dt} = \frac{1}{2SF} i_a = \frac{1}{2F} j_a$$

## ❖ Oxydation de l'eau :

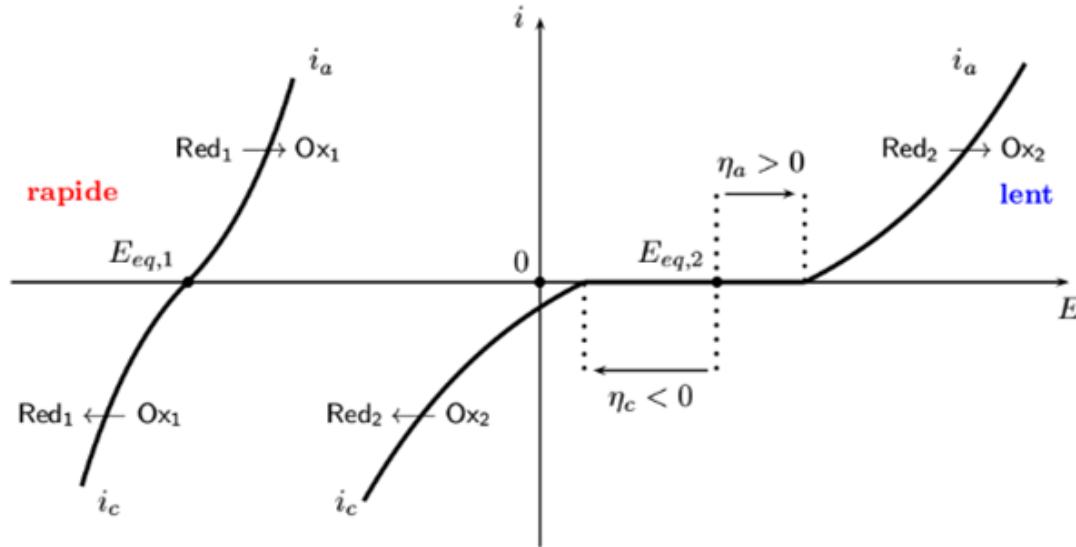
- Réaction :  $2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$
- Vitesse cathodique :  $v_c = \frac{1}{S} \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = -\frac{1}{2S} \frac{dn(\text{H}_2\text{O})}{dt} = -\frac{1}{2S} \frac{dn(\text{e}^-)}{dt}$

Donc : 
$$v_c = -\frac{1}{2SF} i_c = -\frac{1}{2F} j_c$$

# Montage à 3 électrodes

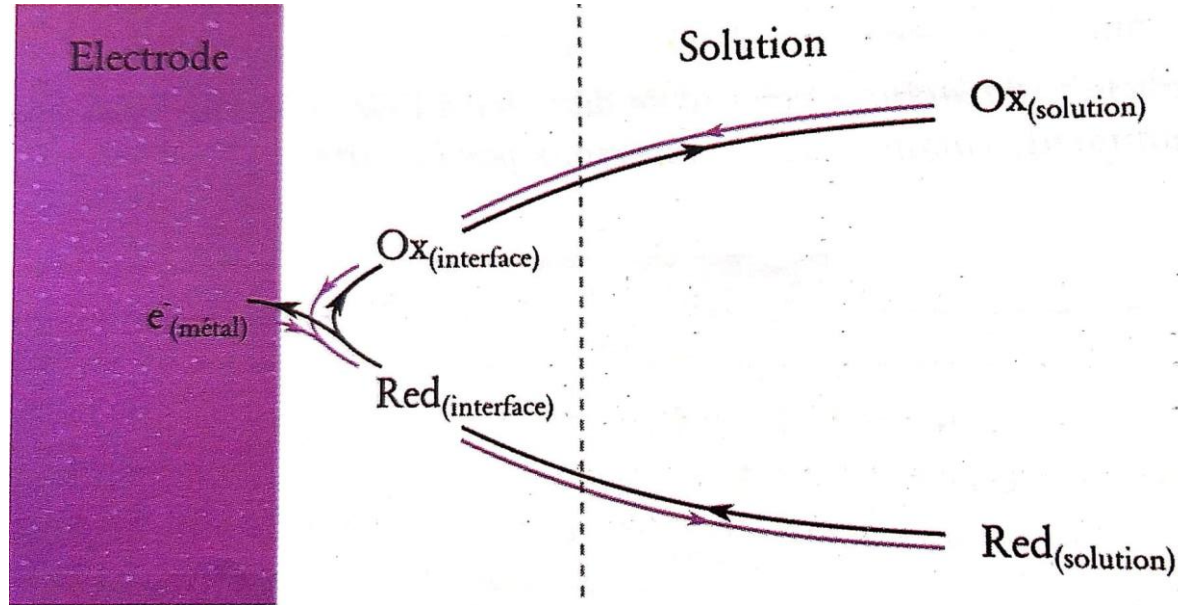


# Transfert de charge



	C(graphite)	Pt	Zn
$\eta_a(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$	1,6 V	0,5V	0,7
$\eta_c(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$	-0,5V	-0,1V	-0,8V

# Transport de matière



# Diffusion

---

$$\diamond \vec{j}_m = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C)$$

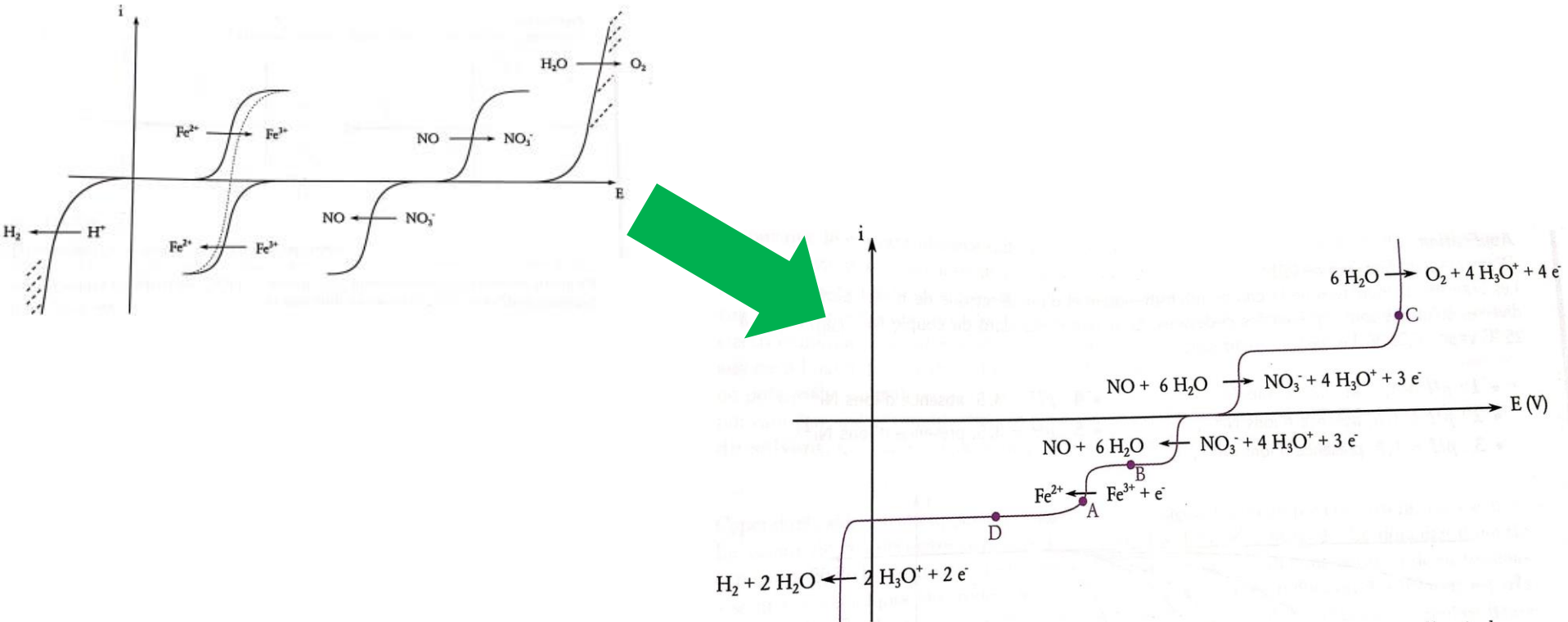
Or  $i = \frac{j_m S}{n_e - F}$  et *profil linéaire de concentration dans la couche de Nernst  $\delta$*  :

$$i = \frac{n_e - F S D (C_{\text{ox}}^{\text{elect}} - C_{\text{ox}}^{\text{sol}})}{\delta} = - \frac{n_e - F S D (C_{\text{red}}^{\text{elect}} - C_{\text{red}}^{\text{sol}})}{\delta}$$

- $C_{\text{ox}}^{\text{elect}} = 0 : i_{\text{cl}} = - \frac{n_e - F S D C_{\text{ox}}^{\text{sol}}}{\delta} < 0$  et constant
  - $C_{\text{red}}^{\text{elect}} = 0 : i_{\text{al}} = \frac{n_e - F S D C_{\text{red}}^{\text{sol}}}{\delta} > 0$  et constant
- } **Paliers de diffusion**

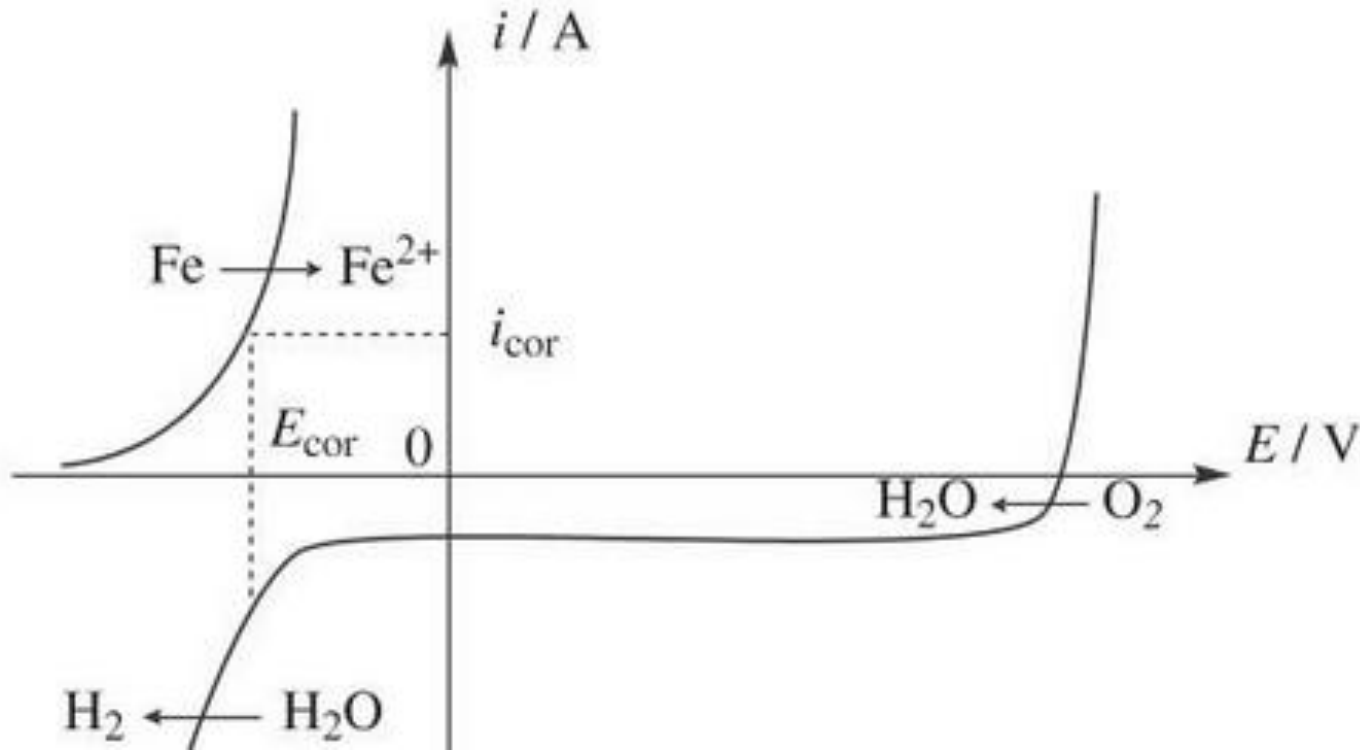
# Courbe $i=f(E)$ du titrage de $\text{NO}_3^-$ par $\text{Fe}^{2+}$

Juste avant l'équivalence

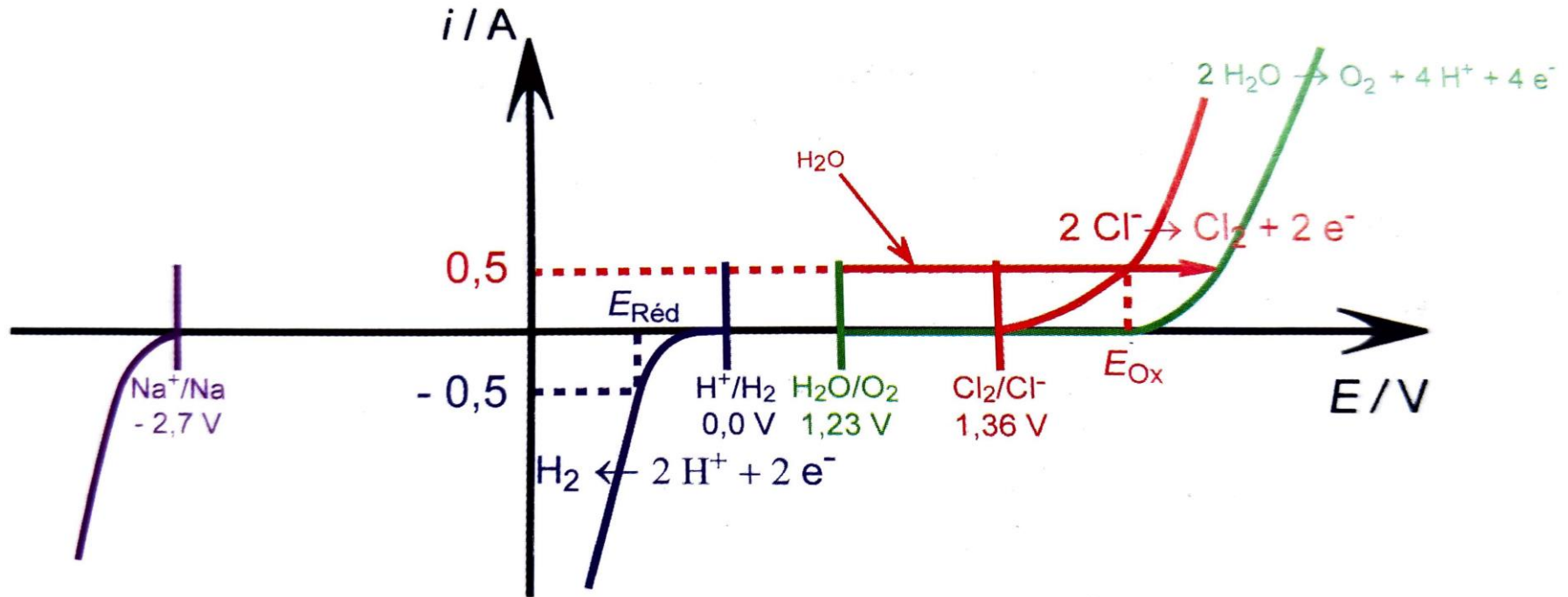




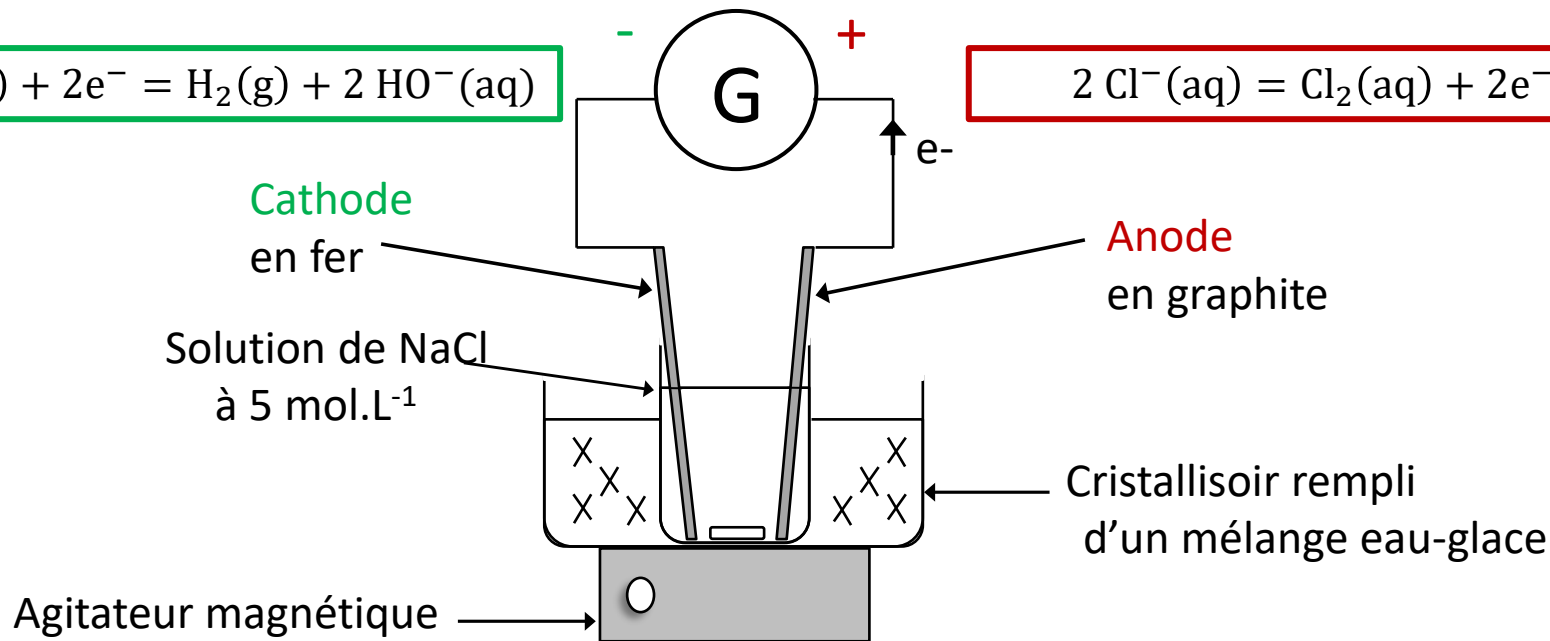
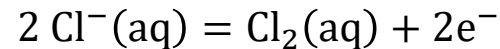
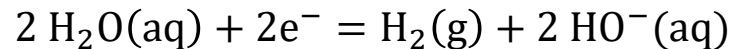
# Courbe $i=f(E)$ du fer dans l'eau



# Nécessité d'une électrolyse



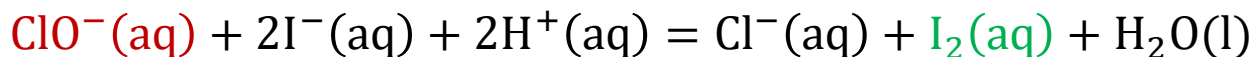
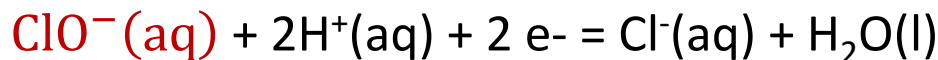
# Synthèse de l'eau de Javel



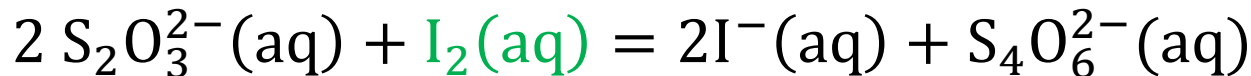
# Dosage de l'eau de Javel

## Titrage indirect :

(1) Ajout de KI en excès :



(2) Titrage de  $\text{I}_2$  par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$  :



(3) À l'équivalence :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{eq}}{2} = n(\text{ClO}^-)_{\text{titré}}$$

---

# Merci

---