

## LC.29. Cinétique électrochimique.

Introduction: Donner la définition de réaction électro-chimique

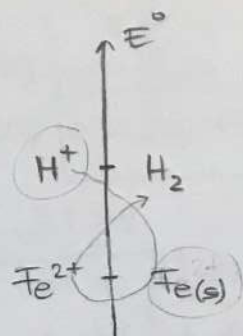
(Idées: livre rose de boeck) PC/PC\*

redox en solution: pas d'e<sup>-</sup> à l'état libre: réaction chimique.

échange d'e<sup>-</sup> entre 2 électrodes = réaction électrochimique <sup>pas chimique ??</sup>

**Exp. introduction** clou en fer plongé dans l'acide sulfurique.

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,447$$

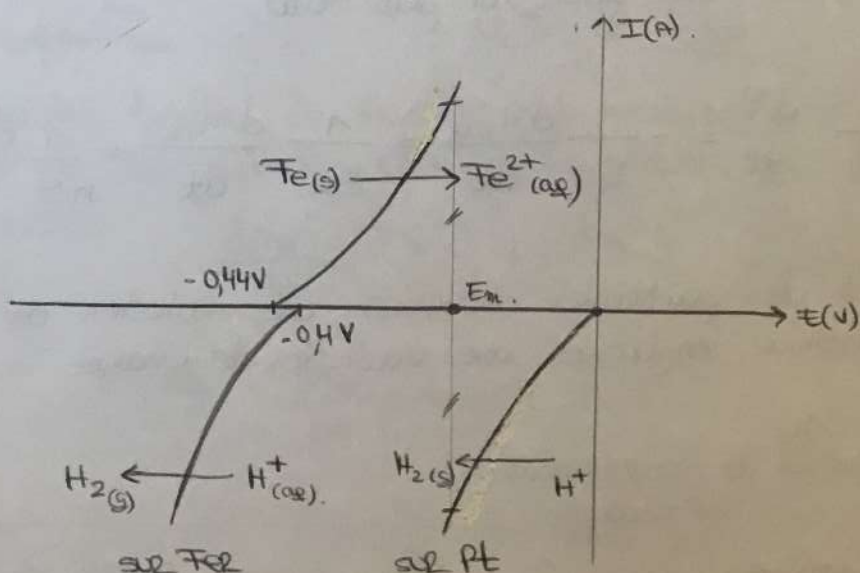


la thermo nous dit que la réaction a lieu.  
Par contre, rien ne se passe.

Si le Fer est en contact avec un fil de Platine: la réaction a lieu.

Pourquoi? on va essayer d'expliquer ça...

Explication (à dire à la fin de la leçon):



La réduction des ions  $\text{H}^+$  sur le Fe présente une forte surtension cathodique:  $\eta_c^0 = -0,4$ , ce qui bloque la réaction.

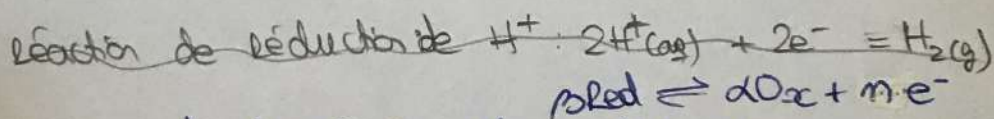
En présence d'un fil de platine qui touche le sel, le dégagement gazeux de dihydrogène devient abondant. La réduction des ions  $H^+$  sur le platine constitue un système rapide. Il existe alors un potentiel mixte ( $E_m$ ) permettant d'obtenir des valeurs importantes pour les courants anodique et cathodique.  $\eta_c^0(Pt) \approx 0$ .

**Transition:** on a vu en thermo que la réaction était possible, par contre on voit qu'elle n'a pas lieu. Pour comprendre pourquoi il faut définir la vitesse de la réaction.

## I. Spécificités de la cinétique des réactions électrochimiques

### I.1. Vitesse de réaction et intensité

(livre rose de Baek pag 304)



la vitesse de la réaction est par définition la dérivée temporelle de l'avancement.  $v = \frac{d\xi}{dt}$ . on travaille plutôt avec des vitesses surfaciques : on verra pourquoi plus tard.

$$v = \frac{1}{S} \cdot \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{S\nu} \frac{dn_{red}}{dt} = \frac{1}{S\nu} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

des  $e^-$  étant des particules chargées une variation de leur quantité de matière implique une variation de charge.

$dq = F \cdot dn_{e^-}$   
 ↳ facteur de proportionnalité (Faraday)

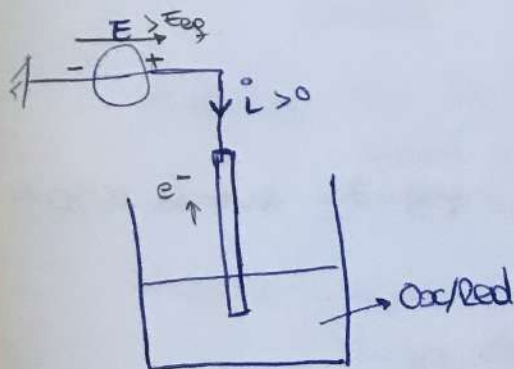
on trouve

$$v = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} \rightarrow v = \frac{i}{nFS} = \frac{j}{nF}$$

densité de courant



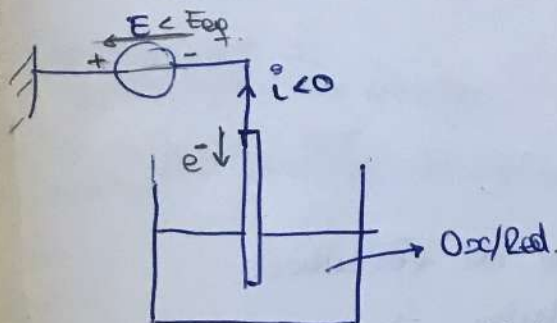
- Convention : l'intensité algébrique  $i$  du courant électrique traversant l'interface électrode/solution est comptée positivement dans le sens électrode  $\rightarrow$  solution.



si  $i > 0$  :  $\alpha \text{Ox} \rightleftharpoons \beta \text{Red} + n e^-$   
oxydation

$\bar{i} = \bar{i}_a$  courant anodique d'oxydation

$$v_a = \frac{1}{nS} \left( \frac{dn e^-}{dt} \right)_{\text{oxydation}} = \frac{\bar{i}_a}{nFS} = \frac{j_a}{nF}$$



si  $i < 0$  :  $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$   
réduction

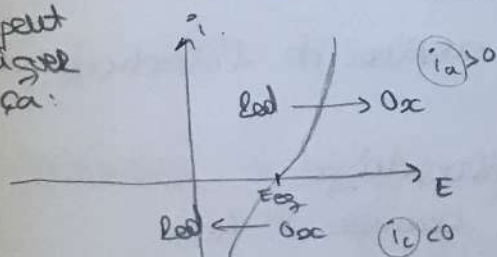
$\bar{i} = \bar{i}_c$  courant cathodique de réduction.

$$v_c = - \frac{1}{nS} \left( \frac{dn e^-}{dt} \right)_{\text{réduction}} = - \frac{\bar{i}_c}{nFS} = - \frac{j_c}{nF}$$

car  $e^-$  consommées par la réduction

$$v_c > 0 \text{ car } \bar{i}_c < 0$$

on peut expliquer ça :



La variation totale de la quantité de matière d'électrons est la somme de la variation due à l'oxydation et celle due à la réduction.

$$\frac{dn e^-}{dt} = \left( \frac{dn e^-}{dt} \right)_{\text{ox}} + \left( \frac{dn e^-}{dt} \right)_{\text{red}} = nS v_a - nS v_c = \frac{\bar{i}_a}{F} - \frac{-\bar{i}_c}{F}$$

$$\text{or } \frac{dn e^-}{dt} = nS v = \frac{\bar{i}}{F}$$

la vitesse globale  $v = (v_a - v_c)$

l'intensité totale  $\bar{i} = \bar{i}_a + \bar{i}_c$  (somme algébrique  $\bar{i}_a > 0$ ,  $\bar{i}_c < 0$ )

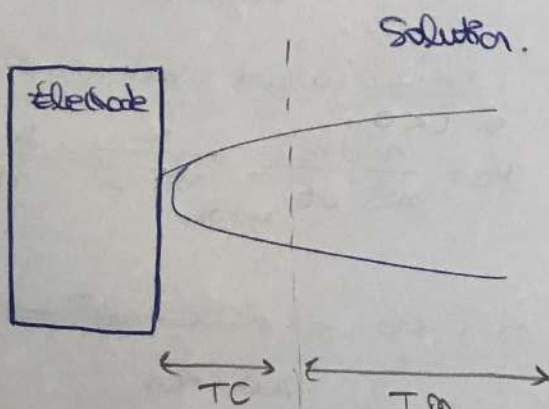
si l'oxydation se produit plus vite que la réduction :  $v > 0$ ,  $i > 0$   
si la réduction se produit plus vite que l'oxyd. :  $v < 0$ ,  $i < 0$ .

Transition: Nous avons défini des grandeurs d'intérêt,  $i$ ,  $v$  mais, de quoi elle dépendent?

## I.2. Facteurs cinétiques

étapes d'une réaction électrochimique.

Image sur slide.



pag. 306 de Boeck PC/PC\*

TC: Transfert de charge

TM: Transfert de matière

- ① le réactif doit atteindre la surface de l'électrode
- ② le transfert d'électron doit se produire
- ③ le produit doit s'éloigner de la surface de l'électrode.

## Expérience

Du fer dans acide chlorhydrique  
mais cette fois-ci 1 émaille de fer:

on voit dégagement gazeux tandis que dans l'expérience du début on n'en voyait pas.

→ Influence de la surface.

Plus la surface d'échange est grande,  $\oplus$  il y a d'échange.

on comprend pourquoi on a défini une densité surfacique

temp surface, tension, concentration

$j = \frac{i}{S}$  densité intensive

$i = f(T, S, E, C)$  et de la nature de l'électrode

Comment expliquer cette dépendance?



- Transport de matière: il peut se faire par:

convection: mvmt de l'ensemble du fluide (sous l'effet d'un gradient de T, de  $p$ , ... <sup>agitation</sup>) provoque le déplacement des solutés dépendance de (T).

diffusion: Loi de Fick. Les particules se déplacent des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. (diff. de potentiel chimique.) dépendance de (C).

migration: déplacement des particules chargées sous l'effet d'un champ électrique. dépendance (E).

- Transfert de charge

au contact de l'électrode:  $\Rightarrow$  dépend: - nature du matériau  
- état de la surface  
- surface.

dépendance (S) et nature de l'électrode

Transition Si T, S, C fixés alors on peut obtenir la courbe  $i = f(E)$ . Courbes intensité-potentiel.

## II. Courbes intensité-potentiel

II.1. Relevé de la courbe  $i \rightarrow E$  du  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .  
 $\rightarrow$  (Brém-Audat)

**Expérience** Expliquer le montage à 3 électrodes.

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

slide: schéma pag 330 livre Durand PC/PC\*.  
tout en un.

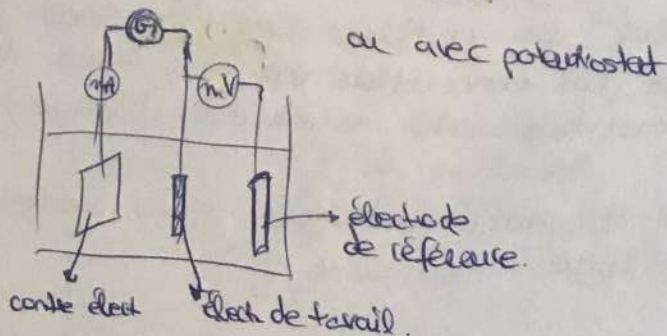
Si aucune précaution n'est prise, la mesure du courant est dépendante des deux réactions d'oxydoréduction se déroulant à chaque électrode. (bien expliqué livre rose).

montrer sur le schéma des 3 électrodes de l'expérience et expliquer à partir de là



→ si montage à 2 électrodes → on fait circuler un courant dans l'électrode de référence donc ce ne sera plus une référence...

→ montage à 3 électrodes.



Protocole:

Électrode de travail: Pt.

Contre électrode: Pt

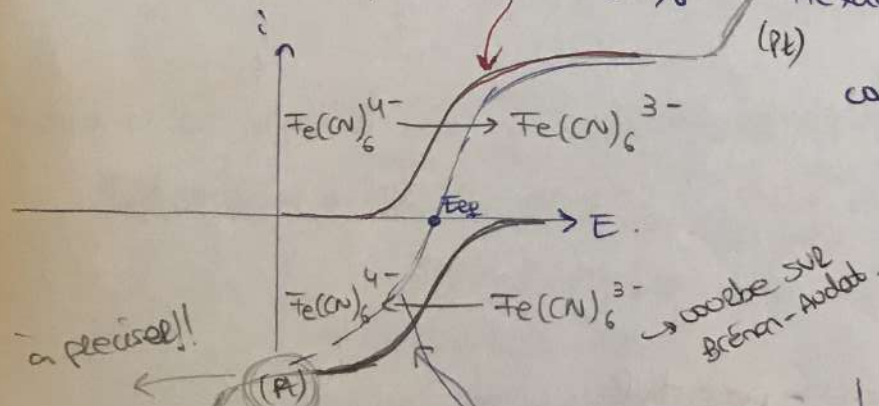
Électrode de référence: ECS → protégé par allonge. car

Dans un premier temps on met dans le bécher:

que du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Hexacyanoferrate (II)

Jeus ou j'ai  
en reste dans  
le bû de  
l'électrode  
et on utilise  
après  
il part à voir  
un précipité  
carbone livné vert. PC/PC<sup>+</sup>  
tout en un.  
pag 337.



Après mettre du  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Après mélange équimolaire

(En formation Pierre et moi avons fait mélange équimolaire).  
montiel photo.

On a obtenu  $\Delta E = 274 \text{ mV} = 0,27 \text{ V}$

Avec Nernst on obtient  $E(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(II)}]}$

$\Delta E = E - E_{\text{ref}} = 0,222 \text{ V}$

$E_{\text{exp}} = 499 \text{ mV}$

$0,36 \text{ V}$

À quoi est due cette différence?

Il faut prendre en compte les coeff. d'activité

$$E(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)}) + 0,06 \cdot \log \frac{\gamma_3[\text{Fe(III)}]}{\gamma_2[\text{Fe(II)}]}$$

= 0,36 par couple hexacyanoferrate !!

$$\log \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{ou} \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

Calcul de I: KCl:  $c = 1 \text{ mol/L}$  on considère que la présence de ces ions prédomine p/r aux autres:  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{CN}^- \dots$

$$I = \frac{1}{2} \left[ \dots \right]$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 1^2 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 1^2 = 1$$

$$\log \gamma_3 = -0,509 \cdot 3^2 \cdot \sqrt{1} \quad \rightarrow \quad 0,06 \cdot \log \frac{\gamma_3}{\gamma_2} = 213 \text{ mV}$$

$$\log \gamma_2 = -0,509 \cdot 4^2 \cdot \sqrt{1}$$

(Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>)

$$E = 360 + 213 = 570 \text{ mV}$$

Ce qu'il faut dire: Sans coeff. d'activité:  $\begin{cases} E_{th} = 360 \text{ mV} \\ E_{exp} = 500 \text{ mV} \end{cases}$

Avec coeff. d'activité:  $E_{th} = E^\circ(1) + 0,06 \log \left( \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \right)$

est ce que les coeff. d'activité vont augmenter ou diminuer  $E_{th}$ ?  
Il faut regarder si  $\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \geq 0$ . coeff. d'activité = 1 quand pas d'interactions  
plus il y a des interactions, plus le coeff. est faible.

Dans le cas du  $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$  la charge est plus grande que pour  $\text{Fe(CN)}_6^{3-}$  donc plus d'interactions  $\rightarrow \gamma_2 < \gamma_3 \rightarrow \frac{\gamma_3}{\gamma_2} > 0$ .

Les coeff. d'activité vont augmenter la valeur de  $E_{th}$

À la fin, revenez sur l'alébrisation  $i_a > 0$  et  $i_c < 0$ . sur cette courbe !!

montrer oxydation/réduction de l'eau (solvant) en fct. de l'électrode.

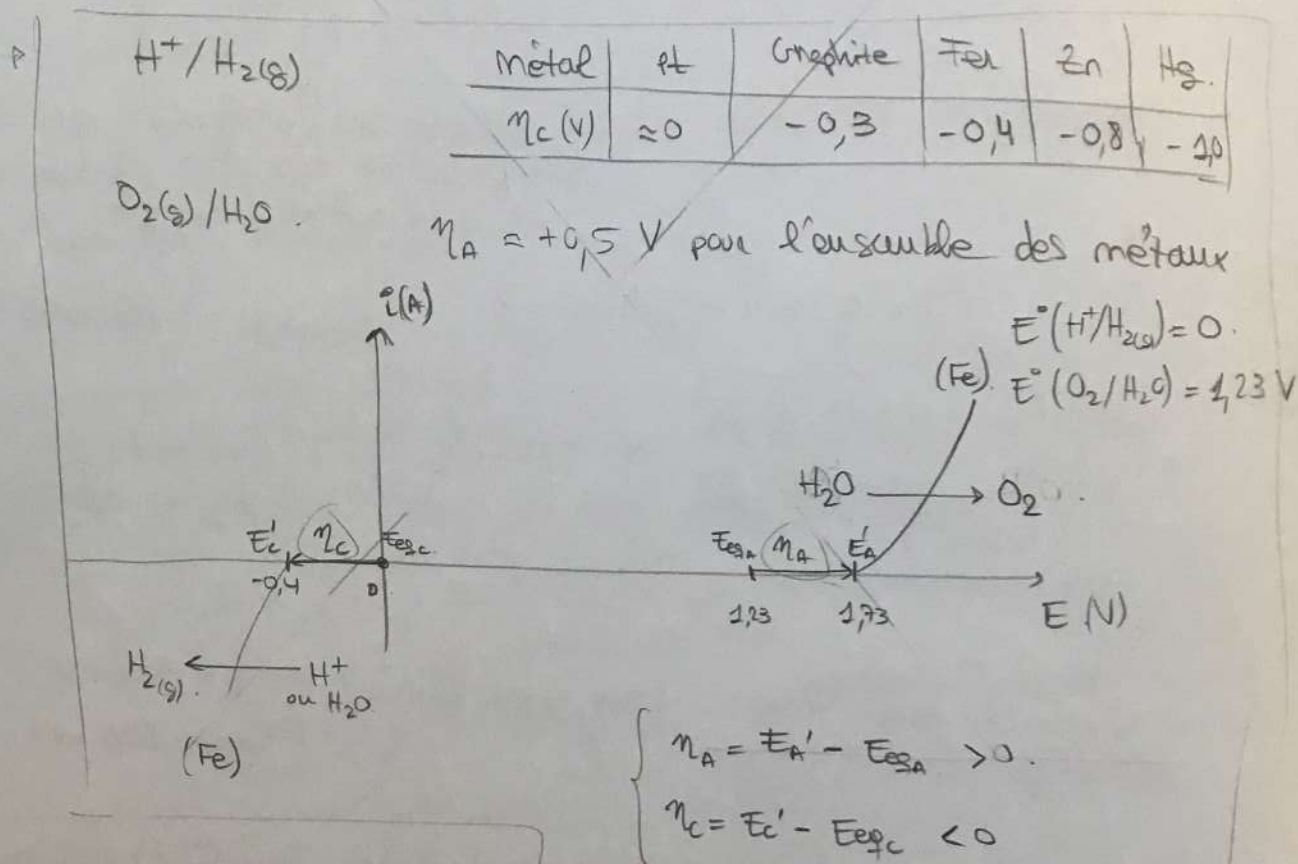


## II.2 Système rapide et lent.

système rapide: pas de palier à  $i$  nre. ex: manup précédente.

système lent: palier à  $i$  nre. Ex: surtension  $H^+/H_2(g)$  sur diff métaux (document joint)

$R_m$ : dépend de la nature de l'électrode et de son état.



→ monter figure système rapide lent

peut être par le  
mettre  $i_{a'}$

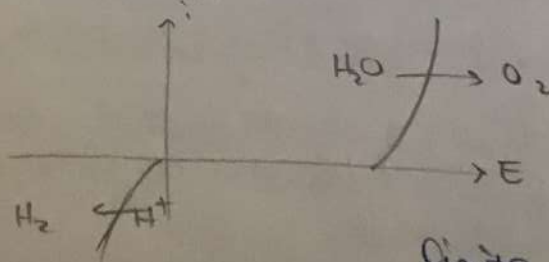
### Transition:

on a vu red/ox de l'eau, effets de ça quand on l'utilise comme solvant?

## II.3 Facteurs limitants

- Limitation par le solvant

monter image

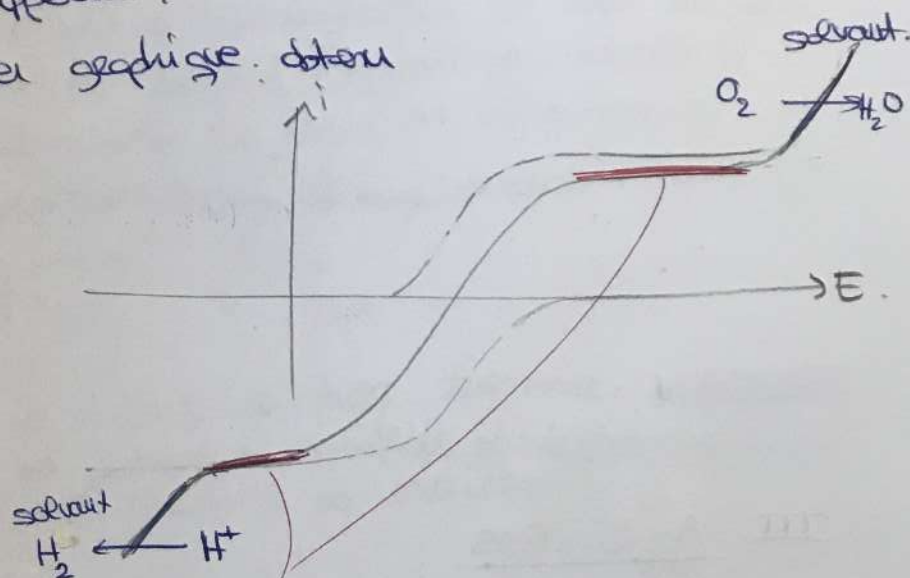


La valeur par laquelle on obtient l'oxydation ou la réduction du solvant est une limite si on ne peut pas passer



On ne peut pas observer l'oxydation (ou réduction) d'une espèce dont la courbe intensité-potentiel se situerait à des potentiels plus élevés (resp. plus faibles) que ceux de la partie anodique (resp. cathodique) de l'eau.  
on appelle ça : mur du solvant.

Pour  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  → monter graphique obtenu

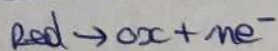
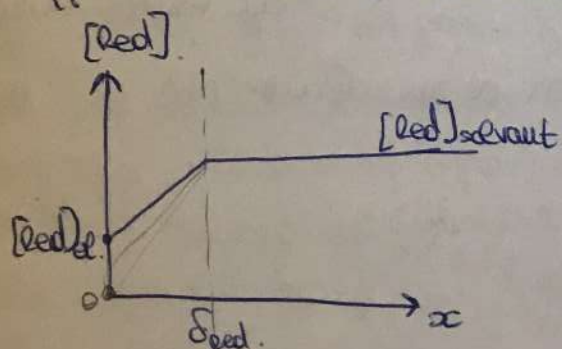


mais c'est quoi les parties ?

- Limite par diffusion.

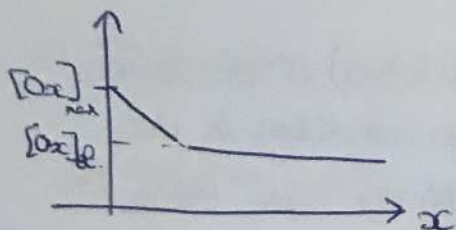
Le courant atteint une valeur limite → régime de diffusion.

Apport du réactif au niveau de l'électrode.



Sans agitation régulière, on est en régime stationnaire :  $D$  de la consommation de Red génère un gradient de concentration qui engendre le flux de Red vers l'électrode (loi de Fick). Ce flux est d'autant plus important que  $[\text{Red}]_0$  est faible.

avec  $E \uparrow$ ,  $[\text{Red}]$  diminue jusqu'à être nulle. Le flux de Red vers l'électrode atteint sa valeur limite.



Dans le cas de l'eau (solvant) on n'observe pas de polier du à la diffusion car l'eau est toujours en contact avec l'électrode, la concentration ne peut pas être nulle.

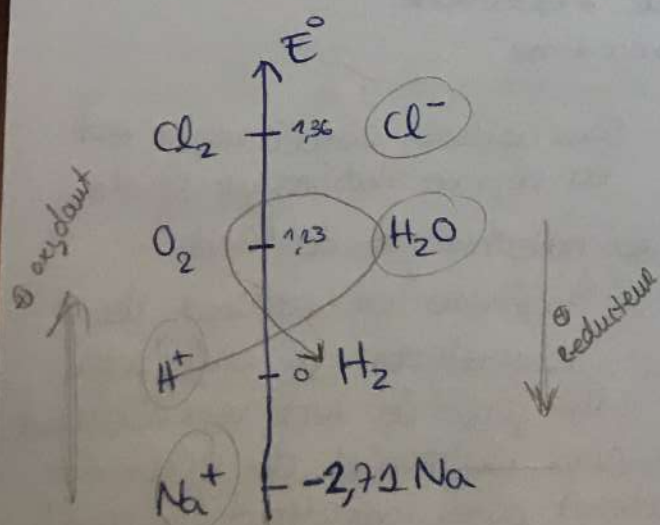
Donc on n'observe pas de polier si: - métal: espèce électroactive  
- solvant  
- large excès de concentration.

**Transition:** Comment peut-on se servir de ces courbes pour prédire le comportement de différents systèmes, et notamment expliquer l'expérience de l'introduction. ??

### III. Applications

#### III. I. Électrolyse

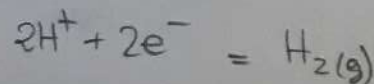
**Expérience:** Synthèse de l'eau de Javel. (Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium).  $\rightarrow$  NaClO (hypochlorite de sodium)  
maëchol: chimie générale ou Blémont-Audat.



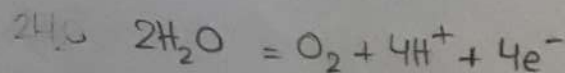
on a au début  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Thermodynamiquement on devrait voir:

réduction de  $\text{H}^+$ : Cathode:  $\ominus$



oxydation de  $\text{H}_2\text{O}$  à l'anode  $\oplus$

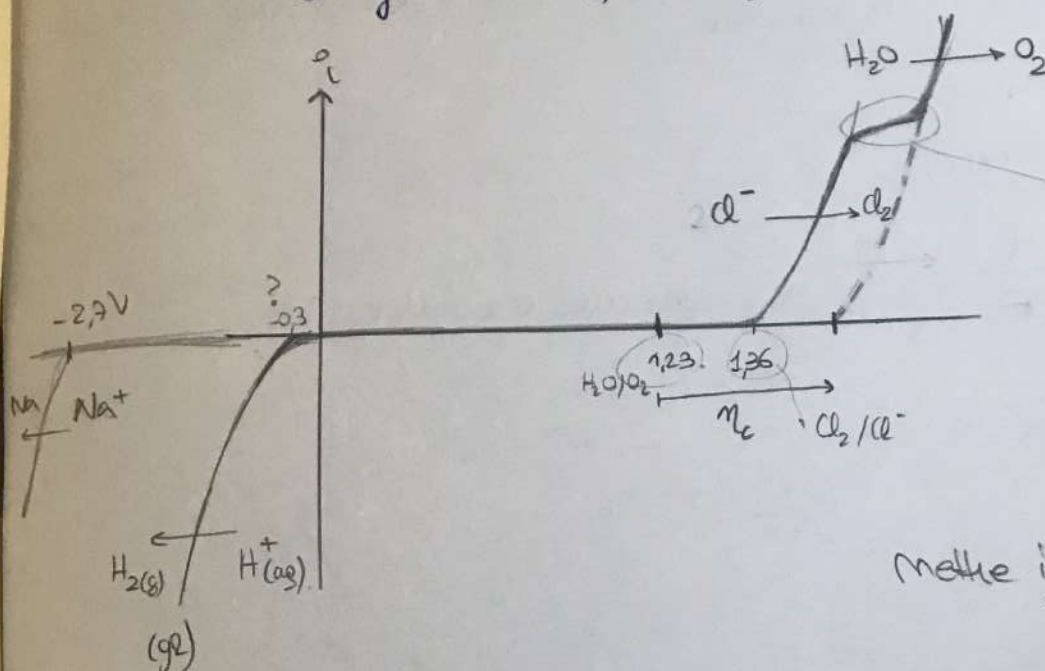


**ELECTROLYSE!**

électrode de graphite



Expérimentalement on n'observe pas ça car il y a une  
surtension du couple  $O_2/H_2O$  sur le graphite.  
c'est en fait  $Cl^-$  qui s'oxyde en  $Cl_2$ .



mettre image mais  $\Delta$   
à mettre la  
paroi de diffusion  
qui n'est pas  
dans l'image

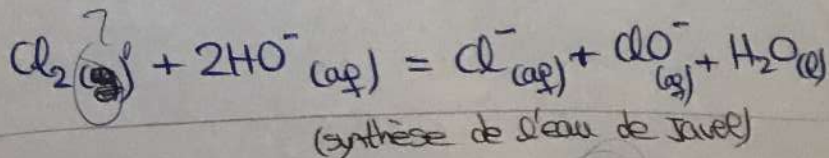
Donc à la cathode :  $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-_{(aq)}$

À l'anode :  $2Cl^-_{(aq)} = Cl_2 + 2e^-$

Pour avoir contact entre  
les ions  $HO^-$  et  $Cl_2$  il faut tout  
becher. (ici)  $Fe(s)$  et pas  $\rightarrow$   $\cup$

production de  $HO^-$   
(si on a mis de  
le phénolphtaléine  
on voit une coloration  
rose)

Il y a ensuite dismutation du dichlore en milieu basique  
en ions chlorure et hypochlorite.



On obtient l'eau de Javel :  $Na^+ + ClO^- = NaClO$ .

on peut calculer le rendement:

**Exp. 2**

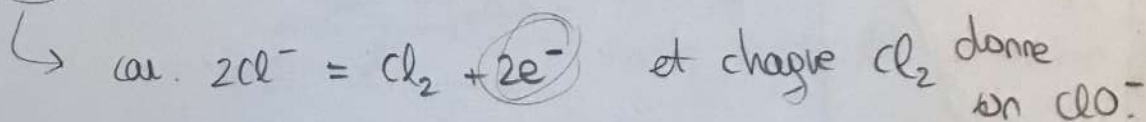
→ pour le faire, il faut avoir noté le vol de NaCl versé au début sur la uie. et avoir noté I et le temps. ⚠

Dosage de ions hypochlorite par colorimétrie à l'aide de KI + thiodène.

$$\eta_{\text{Faradique}} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théorique}}}$$

$$n_{\text{théorique}}^{\text{clo}^-} = \frac{i \cdot t}{2F}$$

$n_{\text{exp}}$ : dosage regarder TP.



ou  $\text{Cl}_2$  s

$$n_{\text{Cl}_2} = c \cdot V_{\text{NaCl}}$$

$$\frac{n_{e^-}}{2} = n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{ClO}^-}$$

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{Q}{2F} = \frac{i \cdot t}{2F}$$

$$i = \frac{dq}{dt}$$