

Aspect cinétique des réactions

d'oxydo-réduction : $i = f(E)$

I) Quelques définitions

- Réaction électrochimique : la réaction d'échange d'é entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple.
- Un système électrochimique est constitué par un couple redox et une électrode
 - il peut se produire à la surface de l'électrode la réaction : $\alpha \text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta \text{red}$
- La circulation des é. ds l'électrode se traduit par un courant électrique.
- si le courant = 0, l'équilibre électrochimique est réalisé,

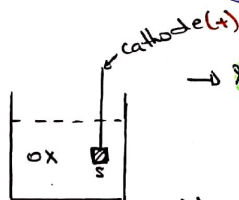
$$E_{eq} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

II) Cinétique et réactions électrochimiques

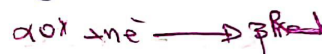
1) Vitesse - courant :

*

Soit $\alpha \text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \beta \text{red}$.



→ lieu de réduction.



$$V_{\text{red}} = -\frac{1}{\alpha} \frac{dn(\text{ox})}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{dn(\text{red})}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dq}{dt}$$

Rq

- $n(\text{ox})$ = Variation du nombre de moles de ox disparaissant par unité de surface de l'électrode pendant dt .
- $n(\text{red})$ = Variation du nombre de moles de red apparaissant par unité de surface pendant dt .

$$V_{\text{red}} = -\frac{1}{\alpha S} \frac{dn(\text{ox})}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn(\text{red})}{dt} = -\frac{1}{nS} \frac{dq}{dt}$$

$$1 \text{ mole (e}^-) \rightarrow q = 1 \text{ mol e}^- = F$$

$$dn(\text{e}^-) \rightarrow dq$$

$$\Rightarrow dn(\text{e}^-) = \frac{dq}{F}$$

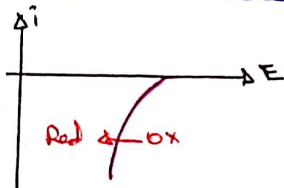
$$\Rightarrow V_{red} = V_c = -\frac{1}{nS} \frac{dn(Re)}{dt} = -\frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$$

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

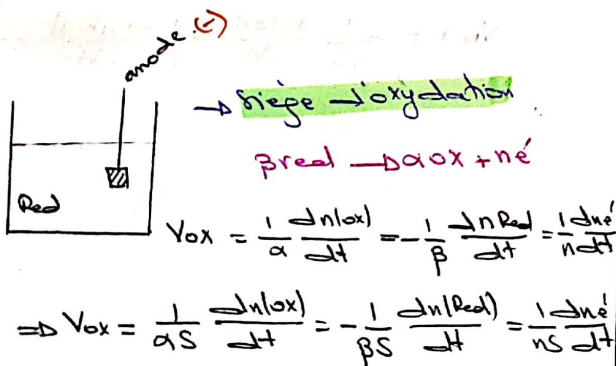
d'où l'intensité électrique cathodique.

$$i_c = -nFSV_c < 0$$

→ L'intensité de courant de réduction (cathode) est négative. ⇒ e circule de l'électrode à l'électrolyte. (→ anode)



*)



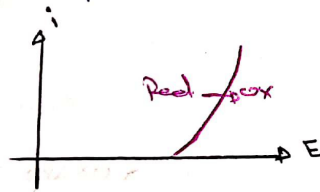
$$\text{d'où } dq = F \cdot dne$$

$$\Rightarrow V_{ox} = V_a = \frac{1}{nS} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt}$$

d'où l'intensité électrique anodique:

$$i_a = +nFSV_a > 0$$

→ L'intensité du courant d'oxydation (anode) est positive. ⇒ e circule après par l'électrode à l'électrolyte.



Remarque:

*) La vitesse globale d'une réaction électrochimique $V_{th} = V_a - V_c$

*) L'intensité du courant électrique traversant l'électrode $i_{th} = i_a + i_c = nFSV_{th}$

2 - Etapes de réactions à une électrode :

*1) Transfert de matière (1) C'est l'apport de réactifs à l'électrode, ou le départ de produit de l'électrode

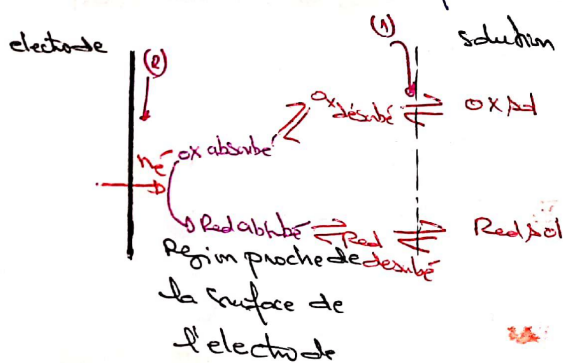
i) La diffusion : déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées $\rightarrow$ des régions moins concentrées. (la réaction modifie les C° en espèces actives au voi de l'électrode)

ii) La migration : Déplacement des ions sous l'effet du champ électrique.

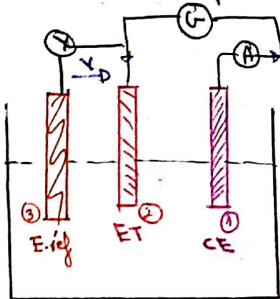
iii) La convection : Déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation thermique.

*2) Transformation chimique : Dans une zone entourant l'électrode. Il s'agit de la zone d'activation au sens cinétique du terme

*3) Transfert de charge (2) C'est le transfert des e^- à la surface de l'électrode. Le transfert dépend de la nature de l'électrode, l'aire et l'état de surface.



3- Courbes intensité-potential ($i = f(E)$)



* L'électrode (2) : Electrode de travail (ET)

→ pour étudier le couple ox/red.

Rg:

- Si ox/red : $M^{n+} / M_{(s)}$ → ET en M .

Ex $S_n^{2+} / S_n \Rightarrow ET: S_n$.

- Si ox/red : ox, red deux de boutes → ET: Pt

Ex $S_n^{4+} / S_n^{2+} \Rightarrow ET = Pt$

* L'électrode (3) : Electrode de référence (E.ref)

→ pour jouer le rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable

- ER à hydrogène (E_{NH}), $E_{ref} = 0V$

- ER au calomel (E_{NC}), $E_{ref} = 0.241V$

* L'électrode (1) : Electrode contre-electrode (CE)

→ permet d'assurer la fermeture du circuit électrique et la circulation du courant.

Δ généralement en platine (Pt)

III) Allure et interprétation $i = f(E)$

1) Phénomène de surtension:

* Le potentiel d'é (potentiel thermodynamique)

puis par l'électrode au repos (courant = 0)

est donné par: $E_{th} = E^0(ox/red) + \frac{0.06}{n} \log \left(\frac{[ox]}{[red]} \right)$

* On appelle surtension par $\eta = E_{app} - E_{th}$.

→ pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut

($\eta > 0$) ⇒ $E > E_{th}$ ⇒ electrode = anode

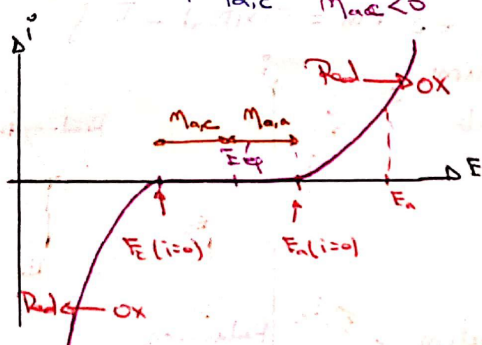
⇒ la surtension est dite anodique η_a

Si $E_{app} > E_{th} + \eta_{o,a} \Rightarrow$ on observe une $i_a \neq 0$.

$$E_a(i=0) = E_{th} + \eta_{o,a} \quad \eta_{o,a} > 0$$

Si $E_{app} < E_{th} + \eta_{o,c} \Rightarrow$ on observe une $i_c \neq 0$.

$$E_c(i=0) = E_{th} + \eta_{o,c} \quad \eta_{o,c} < 0$$



la courbe $i = f(E)$ possède une partie de pti $i_{rev} = 0$

Remarque: Inagmiration: بينك وبين /

Si OX/Red est de la forme:

$\rightarrow M^{n+}/M(sol) : Ex S^{2+}/S$

$\rightarrow O_2/H_2O : Ex S^{4+}/S_2$

autrement dit, le système se différent

par le nbr de charge.

$\Rightarrow$ sys est rapide

Si les espèces se différencient par la structure (formule chimique) Ex: O_2/H_2O / IO_3^-/I_2

$\Rightarrow$ sys est lent

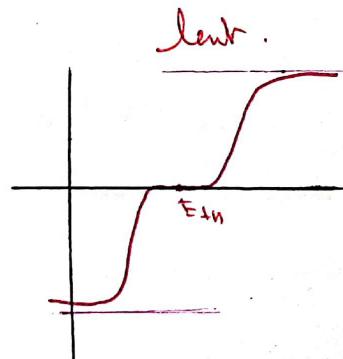
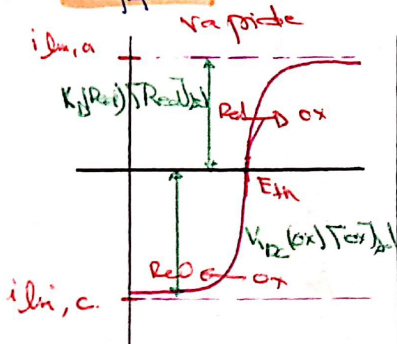
2) Cas d'une vitesse de réaction est limitée par diffusion:

a) Présence d'un seul couple:

Si la potentialité est élevée, le transfert de charge est rapide, la cinétique peut être limitée par le transfert de matière.

la vitesse de la réaction est plafonnée par la vitesse maximale $\Rightarrow$ observe palier de

diffusion



→ pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut ($\eta < 0$) $\Rightarrow E < E_{th} \Rightarrow$ électrode = cathode
 $\Rightarrow$ la surtension est dite cathodique η_c

Remarque :

- Les surtensions dépendent du couple rédox et la nature de l'état de surface du conducteur électrolytique.
- Pour les systèmes lents, on appelle la surtension $\rightarrow$ seuil (surtension à vide η_{oc} et η_{oa}) lorsque $i = 0$.

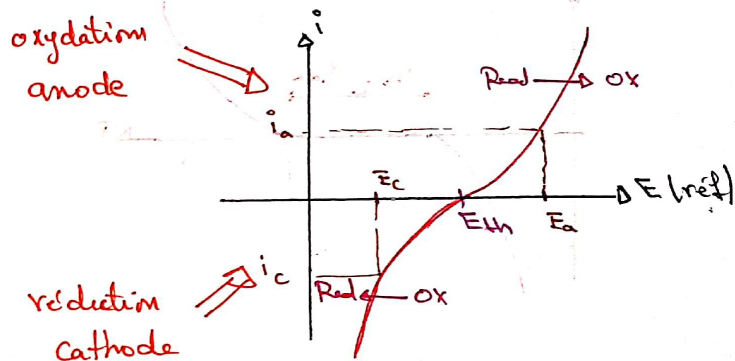
a) système rapide :

- le système est dit rapide, si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière. Il est caractérisé par une intensité importante dès que $E \neq E_{th}$.
- pour sys rapide $\eta_{oc} = \eta_{oa} = 0$

*) Si $E > E_{th} \Rightarrow i_a > 0 \Rightarrow \eta_a = E - E_{th} > 0$
 *) Si $E < E_{th} \Rightarrow i_c < 0 \Rightarrow \eta_c = E_c - E_{th} < 0$

→ la courbe $i = f(E)$ possède un seul pt d'intersection avec l'axe des abscisses c-à-d $i = 0$.

$$\Rightarrow E_{th} = E_{ox/red} - E_{ref}$$



b) système lent :

- le système est dit lent, si l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge. Il est caractérisé par une intensité anodique $\eta_a > 0$ ou cathodique $\eta_c < 0$

* les intensités de polarisation de diffusion est proportionnelle à la [réactif] et au nombre d'échanges.

Remarque:

On n'observe pas de polarisation de diffusion qd:

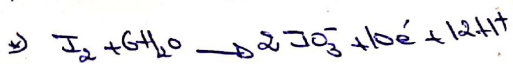
* les [réactif] élevée.

* espèce active actuelle, surtout: H_2O

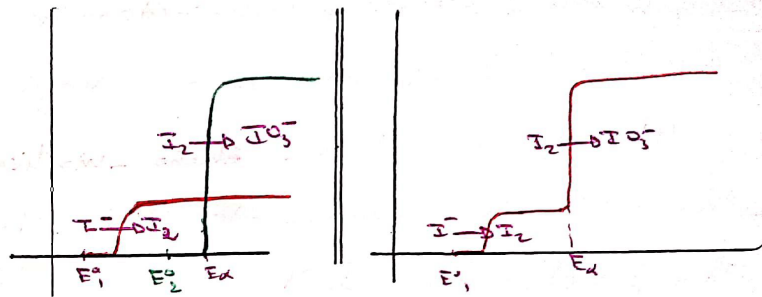
* espèce active: métal (électrode de T)

b) Présence de plusieurs couples redox:

Ex: I_2 / I^- , IO_3^- / I_2 .

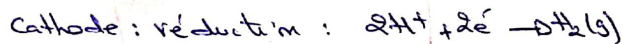
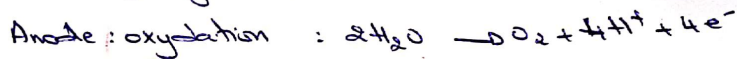


→ Le courant limite de diffusion est dans les deux cas proportionnel à $[I^-]$ et au nombre d'échanges $\Rightarrow$ le second palier est donc 5 fois plus haut que le premier



3) Limitation par le solvant

Si eau, oxydant et réducteur: H_2O / H_2 :



$$E_A^\circ = 1,23 \text{ V}, \quad E_C^\circ = 0 \text{ V}$$

$$E_c = E_{H^+/H_2} + \eta_c = -0,06 \text{ pH} + \eta_c$$

$$E_c(i=0) = -0,06 \text{ pH} + \eta_c(i=0) = -0,06 \text{ pH} + \eta_{oc}$$

$$E_a = E_{H_2O/O_2} + \eta_a = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \eta_a$$

$$E_a(i=0) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + \eta_{oa}$$

$$\boxed{\eta_{oa} = 0,9 \text{ V}}$$

→ La tension de réduction de l'eau dépend de l'électrode et la nature du métal $Pt, \eta_{oc} = -0,1 \text{ V}$

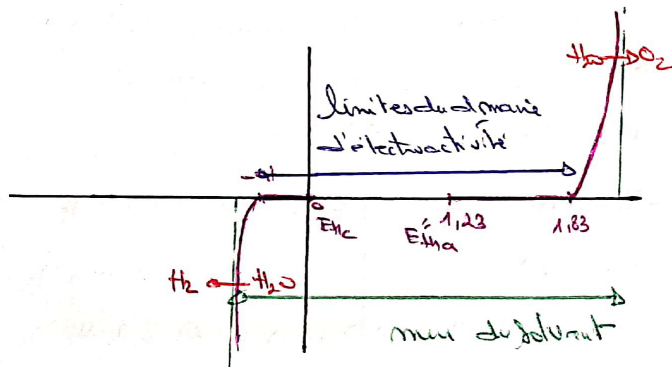
→ toute espèce est située hors du domaine d'electroactivité de l'eau, ne peut réagir à l'électrode correspondante : **électro-inactive**.

→ la largeur de ce domaine dépend de l'électrode

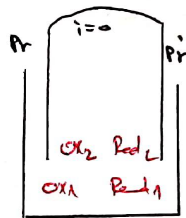
Il est plus étroit avec le Pt

Ex:

pH=0, ET: Pt $\Rightarrow \eta_{oc} = -0,1V$



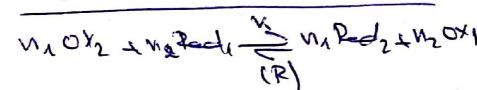
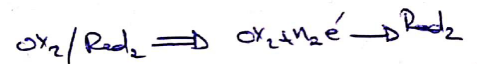
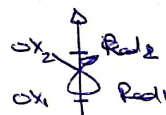
IV) Réactions d'oxydo-réductions spontanées:



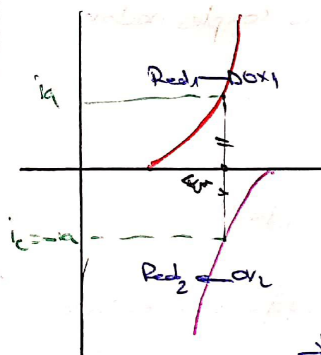
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$E_2 > E_1$$



→ la réaction thermodynamiquement favorable



* les deux branches

présentent une zone commune

$\Rightarrow$ la (R) est cinetiquement favorable

* J d'un pt $\rightarrow$ fonctionnement

d'abord en tq ia = -ic de

valeurs importantes

$\Rightarrow$ (R) est cinetiquement rapide

* Si J pt $\rightarrow$ fonctionnement $\rightarrow$ l'abaissement
 qui montre $i_a = -i_c \rightarrow$ la valeur faible
 $\Rightarrow (R)$ est cinétiquement lente

