

Cinétique des réactions d'oxydoréduction

Mise en évidence du contrôle cinétique d'une électrolyse

un contrôle $\Delta D =$

Tout savoir quel couple réagit qd \neq couples en compétition =

* A l'électrode reliée au pôle \oplus -- envoie les 2 réactions d'oxydations.
 anode - les places sur $\begin{matrix} E \\ \uparrow \\ A_1 \\ \downarrow \\ A_2 \\ \uparrow \\ B_1 \\ \downarrow \\ B_2 \end{matrix}$ $O =$ en solut⁺ \rightarrow oxydat⁺ de B_2 car \uparrow demande instable

\Rightarrow C'est le réducteur le + fort qui est oxydé.

* A l'électrode reliée au pôle \ominus du générateur: m chose mais réduct⁺ et inverse
 cathode

On réduit l'oxydant le plus fort.



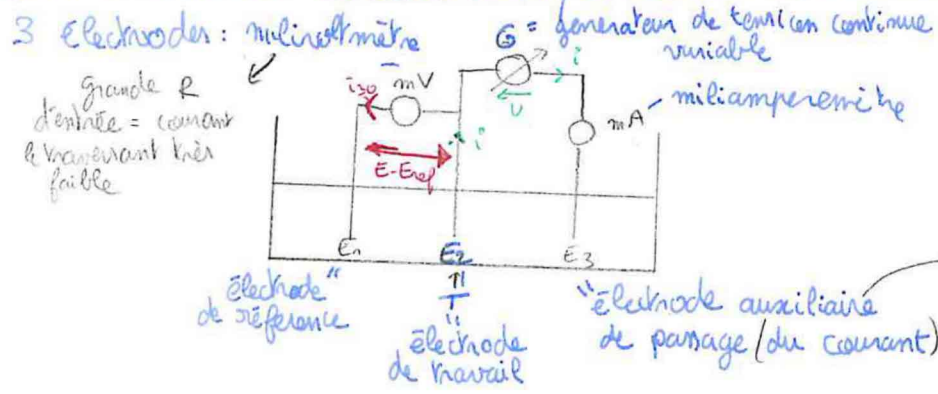
MAIS en pratique c'est pas ce qu'on observe: la plupart des électrolytes sont réalisés sous contrôle cinétique.

Courbe courant-potentiel associée à un couple et à une électrode

Système étudié et montage employé

Le système étudié comporte nécessairement une électrode, soit une électrode inerte plongeant dans une solution contenant le couple redox des 2 espèces dissoutes, soit une électrode métallique plongeant dans une solution d'une forme oxydée du métal.

Pour déterminer la caractéristique courant-tension de ce système, on utilise un montage à 3 électrodes:



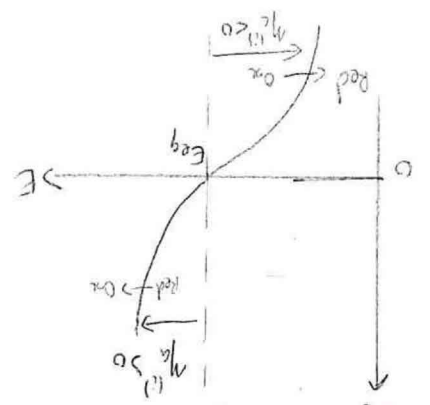
ne doit pas limiter les phénomènes observés. Doit présenter une forte surface immergée.

On travaille sous agitation constante.

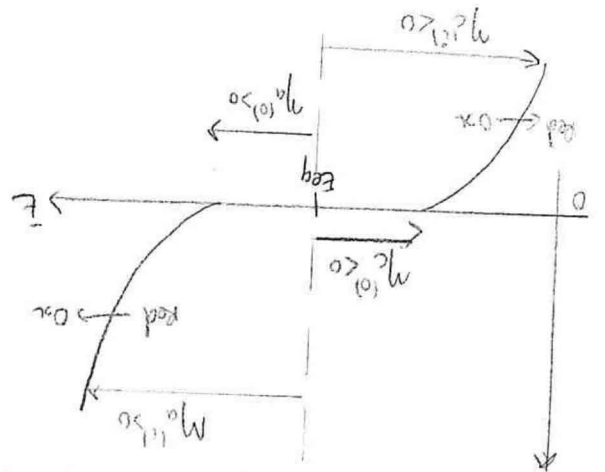
Pour obtenir la courbe courant-potentiel du système étudié, on impose une valeur constante $E = E_T$ à l'électrode de travail et on mesure l'intensité du courant: qui la traverse après obtention d'un état stationnaire. On peut à l'inverse imposer le courant puis mesurer $E_T - E_{ref}$. Le fonctionnement du Σ est soit en fonctionnement spontané soit en fonctionnement forcé (par le générateur).

$i = i_{faradique} + i_{non\ faradique}$

Processus sous l'électrode - tout processus de transfert de charges qui mène sans ambiguïté à une transformation chimique.



* **Système rapide** : si on observe la réaction attendue pour $E \neq E_{eq}$.
 - correspond à des surtensions $\eta_a^{(c)}$ anodique et cathodique négligeables ($\approx 1V$) et éventuellement non mesurables.
 - courbe courant-tension non verticale $\Rightarrow \exists$ des surtensions non négligeables $\eta_a^{(c)}$ et $\eta_c^{(a)}$.



Système lent : si réaction attendue par observation pour E peu différent de E_{eq} . (non négligeable)
 - si $E \neq E_{eq}$ et on déf. une surtension $\eta_a^{(c)}$ qui apparait comme la valeur η_{app} que l'on doit donner à l'électrode anodique pour observer une ox. de pair qu'elle se produise à η négligeable.
 - On déf. de η des surtensions cathodiques négatives ou positives.
 - si $E \neq E_{eq}$ et on déf. une surtension $\eta_a^{(c)}$ qui apparait comme la valeur η_{app} que l'on doit donner à l'électrode anodique pour observer une ox. de pair qu'elle se produise à η négligeable.
 - si $E \neq E_{eq}$ et on déf. une surtension $\eta_a^{(c)}$ qui apparait comme la valeur η_{app} que l'on doit donner à l'électrode anodique pour observer une ox. de pair qu'elle se produise à η négligeable.

Systèmes lents et systèmes rapides
 Au Σ étudié, l'électrode ou couple de électrode correspond un potentiel d'équilibre E_{eq} comme pour la formule de Nernst et dépendant des activités des espèces présentes et de T .
 Si on impose $E > E_{eq}$ on tend à oxyder le réducteur.
 Si on impose $E < E_{eq}$ on tend à réduire l'oxydant.

: 20 : Taux de d'une ox = anode $i_a > 0$
 : 10 : Taux de d'une red = cathode $i_c < 0$

$$|i| = \left| \frac{dq}{dt} \right| = n F \left| \frac{d_{ox}}{dt} \right| = n F V \left| \frac{d[ox]}{dt} \right|$$

Courant et vitesse de réaction : comment on mesure le courant
 La vitesse à laquelle se produit la réaction à l'électrode de travail est proportionnelle au courant qui traverse la mesure de la vitesse de la réaction électrochimique à l'électrode de travail.
 volume de la cellule

Les surtensions à nos dépendent du solvant, du couple redox, de la nature et de l'état de surface de l'électrode et de la température.

Les surtensions traduisent la lenteur de la réaction électrochimique. La réaction électrochimique s'accompagne d'une énergie potentielle d'activation car l'e⁻ passe nécessairement par un état de forte instabilité. qd il n'est ni d'une espèce X que ni de l'électrode.

$\eta_a < \text{ou} > 0$ (système lent ou rapide / anode ou cathode) =

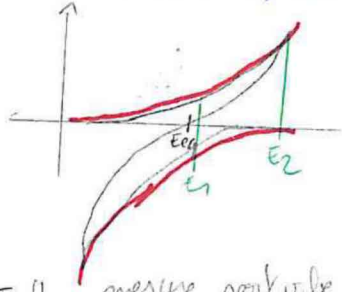
$$E(i) = E_{eq} + \eta^{(i)}$$

redéfinition
 valeur à ajouter au potentiel d'eq pour observer la react avec un courant i
 "surtension" seuil à appliquer pour observer un courant d'intensité seuil i seuil donné.

Quelques remarques :

- * Pour Σ rapide : une seule valeur de potentiel pour laquelle $i=0$, soit $E = E_{eq}$.
 ↳ utile pour dosage potentiométriques à courant nul car $E_{eq} (i=0)$ parfaitement défini.
- * Pour un Σ lent, il existe un intervalle de potentiel pour lequel $i=0$. $\Rightarrow E(i=0)$ instable / aléatoire compris entre $E_{eq} + \eta_c^{(0)}$ et $E_{eq} + \eta_a^{(0)}$
- * On trace parfois les courbes demi-E de courant - potentiel ($j - E$) pour obtenir des courbes indep. de la surface immergée de l'électrode. $j = \frac{i}{S}$ caractéristique dep. du couple, de la nature des électrode / du solvant / de la température.

* Pour un Σ lent, ox / red jamais simultanées alors qu'elles peuvent l'être pour un Σ rapide.



$E = E_1 = \text{ox et red, ox l'emporte}$
 $E = E_2 = \text{que ox.}$
 $E = E_{eq} = \text{ox et red simultanément, à la m\^e vitesse.}$

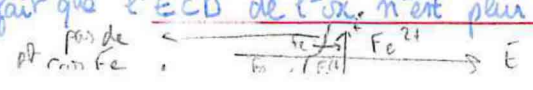
- Une mesure perturbée toujours un système : \exists réaction de mesure en \oplus de la réaction de dosage
 ↳ aux électrodes

Origine des surtensions et évolution du courant en fonction du potentiel
 Le caractère lent du système est soit la conséquence de la nature de l'électrode rendant difficile le transfert d'e⁻ entre l'électrode et les espèces en solution

* La conséquence d'un profond chgt de structure entre l'oxydant et le réducteur (O_2 / H_2O)

$E_p = -E_{xq}$ si $E \nearrow E_p \downarrow \rightarrow$ réaction + rapide
 conclusion = si $E > E_{eq}$, $i \nearrow$ si $E < E_{eq}$, $i \downarrow$

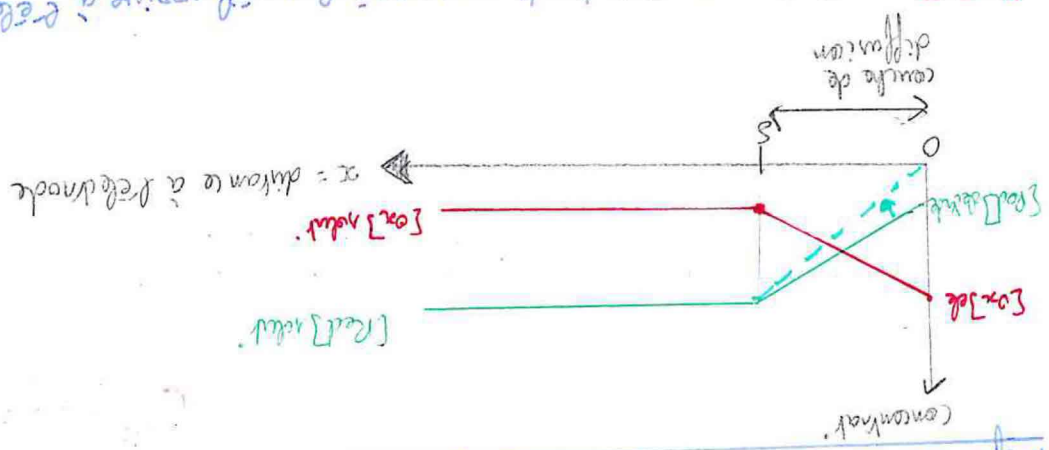
courant limite de diffusion (Σ lents et rapides)
 si red est une espèce dissoute, on ne peut pas \nearrow indéfiniment si $E \nearrow$. Il faut que l'espèce red ait le tps de diffuser vers la surface de l'électrode pour y être oxydée.
 Au delà d'une certaine valeur du potentiel on observe un palier ($i = i_{a,max}$) correspondant au fait que l'ECD de l'ox. n'est plus la react électro X ; c'est la diffusion du red vers l'électrode qui limite le système d'oxydation.



Pour une électrode de surface immergée dans un milieu qui se comporte comme un réservoir de concentration, la concentration de l'espèce électro-actrice est constante et égale à la concentration de l'espèce électro-actrice dans le milieu.

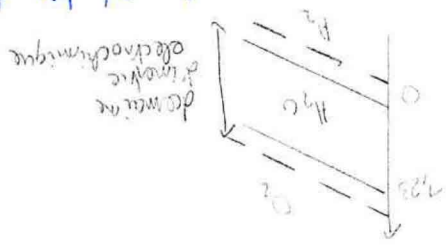
La cinétique des réactions impliquant une électrode dépend de la surface immergée et de la concentration de l'espèce électro-actrice. Elle dépend aussi de la vitesse d'agitation de la solution qui joue sur l'épaisseur de la couche de diffusion.

Profil des concentrations au voisinage de l'électrode et expression des courants de diffusion



$i = nF D \frac{dC}{dx}$ = réduction immédiate consommant tout ce qui arrive à l'électrode. $\rightarrow [Red] = 0$

$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$ $\rightarrow E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{0}{[Ox]}$ $\rightarrow E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln 0$ $\rightarrow E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[Ox]}$ $\rightarrow E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [Ox]$



domaine d'analyse électrochimique de potentiel entre courbe de réduction et d'oxydation du réducteur.

Cas de plusieurs couples présents : vaques successives, must du réducteur ; domaine d'analyse électrochimique du réducteur

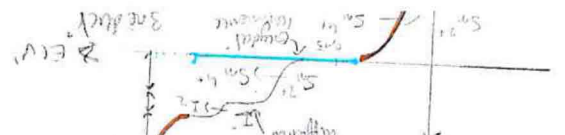
selon le domaine d'analyse du réducteur, selon les espèces dimères et les électrodes pour lesquelles il est réducteur ou oxydant. A l'extérieur de ce domaine, aucune nouvelle réduction d'oxydation/réduction ne peut se produire avec un rendement faradique satisfaisant car les courants au bord du réducteur ne compensent pas de polarisation.

\Rightarrow must du réducteur.

quand \neq couples redox \rightarrow nommer algébriquement les courants courant-potentiel.

$[T_2] = 0 \Rightarrow i_2 = i_2 - i_1 = 0$

point de départ donne par équation entre les deux autres moindres à l'origine. $(5m_{H_2}/5m_{O_2})$



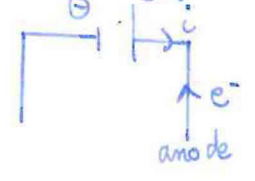
Trans formations forcées (électrolyse)

Les e⁻ circulent de la partie métallique du circuit / les ions assurent le transport de courant de l'électrolyte.

Électrolyse : générateur impose le sens du courant.

- Anode = ⊕ = oxydat.
- Cathode = ⊖ = réduction.

⇒ Les points de fonctionnement se placent à l'extérieur des courbes.



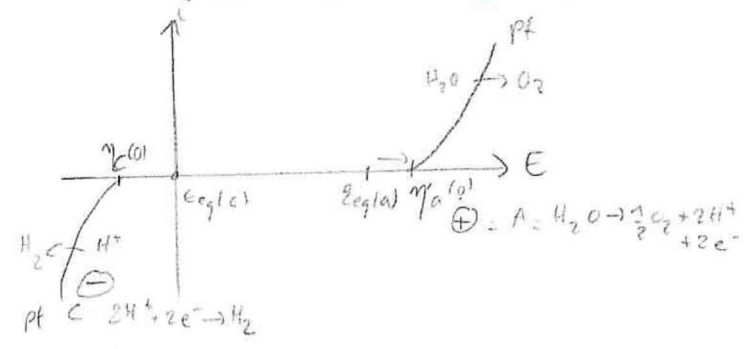
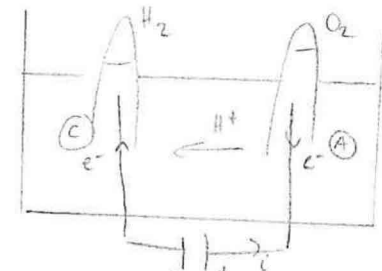
Fonctionnement pérenne d'un Σ à 1 ou 2 électrodes ⇒ on ne peut pas avoir accumulation de charges dans le circuit.

⇒ Condition de fonctionnement =

$$i_a = -i_c$$

anodique tot. cathodique tot.

Électrolyse d'une eau acidulée, visualisation d'une tension seuil d'électrolyse, tension d'électrolyse



Une côte de pts de fonctionnement A et C vs $i_a = -i_c > 0$

React d'électrolyse : $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$
 Courbe de red de O₂ et d'ox de H₂ n'interviennent pas car corps simples formés à une électrode ne peuvent pas diffuser vers l'autre (montage)

La tension seuil d'électrolyse U_e est la tension min. que doit fournir le générateur pour observer les réactions.

$$U_e = \underbrace{\alpha E_{eq}(O_2/H_2O) + \eta_a^{(0)}}_{\text{Thermo}} - \underbrace{\{ E_{eq}(H_2O/H_2) + \eta_c^{(0)} \}}_{\text{cinétique}} = \underbrace{\{ E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2) \}}_{\text{Thermo}} + \underbrace{(\eta_a^{(0)} - \eta_c^{(0)})}_{\text{cinétique}}$$

Comprend un terme thermodynamique et un terme cinétique (>)

⇒ Elle est supérieure à la composante thermo.

La tension d'électrolyse U que doit délivrer le générateur pour réaliser l'électrolyse avec un courant i (= i_a = -i_c) et :

$$U = (E_A - E_C) + R_i = \{ E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2) \} + (\eta_a^{(0)} - \eta_c^{(0)}) + R_i$$

↑
résistance du circuit (fl...)

R_i = terme de chute ohmique (effet Joule)
 (n'apparaît pas sur diagramme)

$$U > E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2)$$

On identifie sur la courbe la tension à vide (ou tension en circuit ouvert) de la pile : $E_C - E_A^0$ que l'on peut noter $(E_C - E_A)_{i=0}$.

$$\begin{aligned} (E_C - E_A)_{i=0} &= \{ E_{eq}(O_2/H_2O) + \eta_c^{(0)} \} - \{ E_{eq}(H_2O/H_2) + \eta_a^{(0)} \} \\ &= \{ (E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2)) - (\eta_a^{(0)} - \eta_c^{(0)}) \} \end{aligned}$$

La tension à vide est **inférieure** à la fem thermodynamique.

La tension U aux bornes de la cellule (ou tension d'ité aux bornes du récepteur) pour un courant i ($= i_a = -i_c$) est :

$$U = (E_C - E_A) - Ri$$

Resistance interne de la cellule

$$= \{ (E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2)) - (\eta_a^{(i)} - \eta_c^{(i)}) \} - Ri$$

Inversibilité de la décharge = chute ohmique et surtension.

on sup U ave $\rightarrow U \times Q = -w'$ travail elec fourni par la cellule

$\{ (E_{eq}(O_2/H_2O) - E_{eq}(H_2O/H_2)) \} \times Q =$ travail elec pour fonctionn réversible

$$\Delta G_{T,p} = -(\Delta E)_{themo} \times Q \leq -U \times Q = w'$$

Conclusion : rendement global de stockage / récupérat de l'énergie elec d'une pile $\approx 23\%$ (si on a chargé et déchargé la pile avec un courant de 500 valeur)

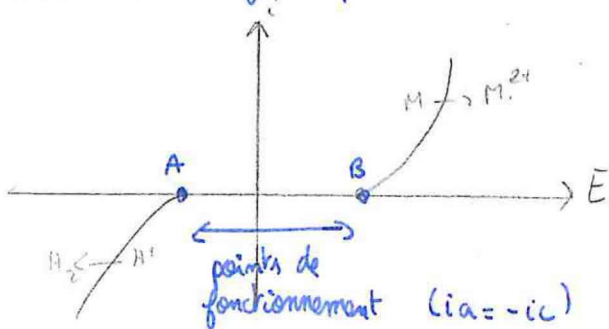
Le fonctionnement d'un accumulateur est donc **reversible** mais il est loin d'être réversible !

Notion de potentiel mixte, corrosion d'un métal

Corrosion uniforme d'un métal par une eau acidulée, potentiel mixte

* Si $E^0(M^{2+}/M) > 0$ (\Rightarrow) Si on a un métal noble

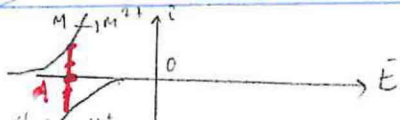
Métal thermodynamiquement inattaquable



• $E \in [A, B]$ potentiel indéterminé \rightarrow mesure instable.

• $i = 0 \rightarrow$ pas d'attaque.

* Si $E^0(M^{2+}/M) < 0$ et système $H^+/H_2/M$ n'est pas trop lent à la réduction



A : E d'oxydation, c'est un potentiel mixte kg $i_a = -i_c \neq 0$

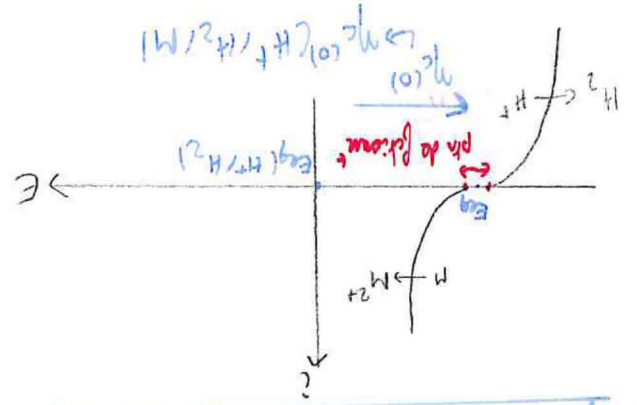
\rightarrow le métal est oxydé

$\rightarrow H^+$ sur \rightarrow di. il

On appelle potentiel mixte car dépend à la fois de E_{eq} des 2 couples et des proportions de la.

* S: $E_0(M_2^+/M_1) < 0$ et si le système H^+/H_2 est réel lant à la réduction

Métal M1 attaqué mais métal pas oxydé par H^+ car H^+/H_2 lant à la réduction sur ce métal.



Corrosion différentielle = extension d'une pile de corrosion, potentiel mixte

* $Mg(a)$ dans $H^+(aq)$ Mg oxyde lentement (forte décharge) gazeux à la surface $\rightarrow E_3$

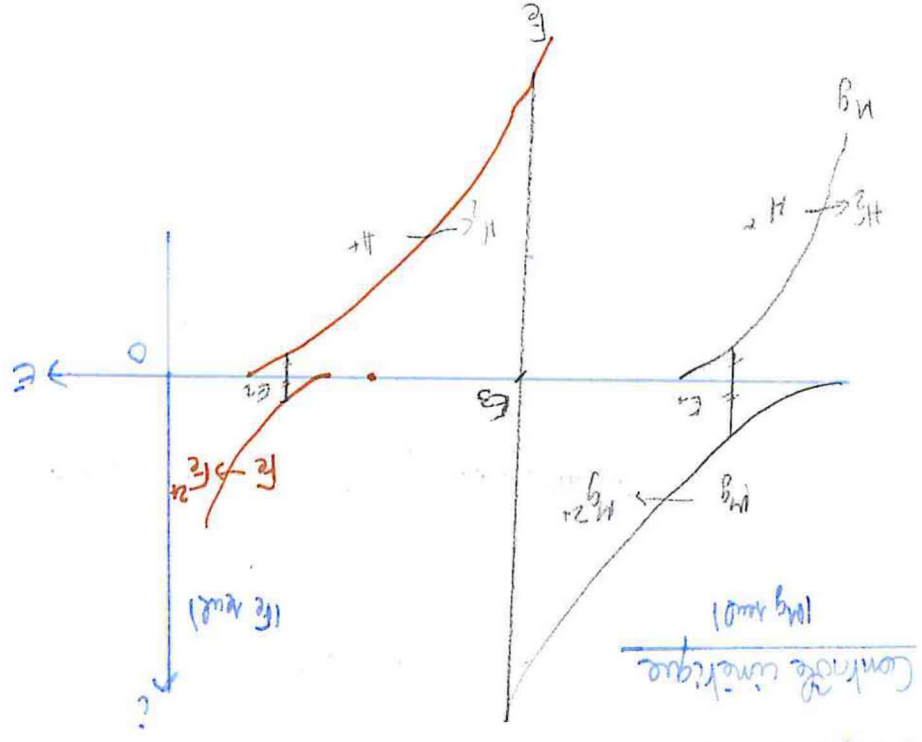
* Fe passif.

En les mettant en contact = apparition de bulles de $H_2(aq)$ à la surface du Fe

• disparition progressive de Mg

Mg oxyde + rapidement que Fe est plongé seul, Fe non corrodé $\rightarrow Mg$ protégé Fe de la corrosion.

Contrôle cinétique



$i_{cor} = -i_{cat}$

o/n $E_3 = i_a(Mg/Mg^{2+}) \neq 0$ la impulsion

$i_a(Fe \rightarrow Fe^{2+}) = 0$ Fe passivé

$i(H^+/H_2) = i(Mg) = 0$

$i(H^+/H_2)$ sur Fe l'impression

pile

grande d'oxydation et de réduction

Zone anodique Mg = lieu de l'oxydation
Zone cathodique Fe = lieu de la réduction

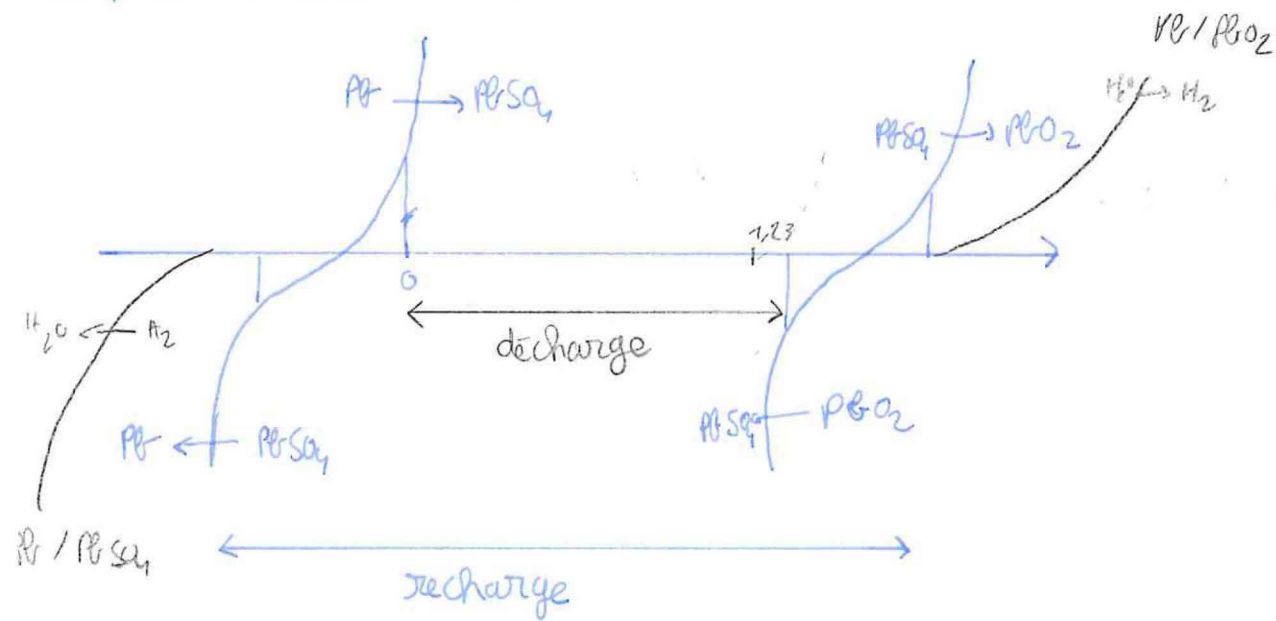
\Rightarrow on a fabriqué une pile de corrosion.

+ le métal est noble, \ominus le système H^+/H_2 est lant à la réduction sur ce métal.

\Rightarrow On a protégé Fe par anode sacrificielle

Autres capacités exigibles

Spécificité des accumulateurs, contraintes dans la recharge

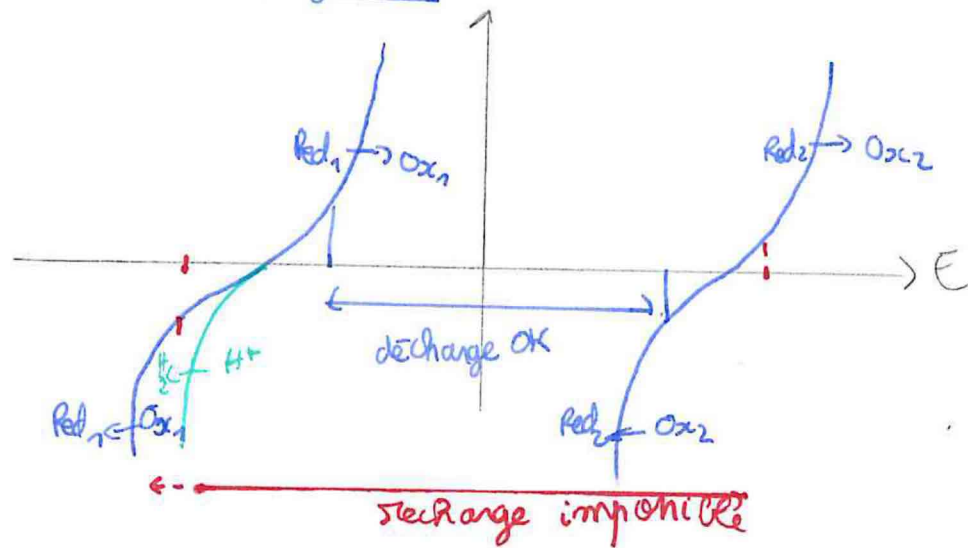


Contraintes = • Courant continu

• Ne pas former de H_2 de la molécule (\ominus) \Rightarrow pas de E trop élevée.

\hookrightarrow le système doit fonctionner à l'intérieur des murs des solvants.

Pile non rechargeable :



on ne peut pas recharger car on formerait du H_2 à l'électrode reliée au pôle \ominus du générateur. (et H_2 explose en contact avec l'air.)

Hydrometallurgie =

• lixiviation = hydrolise acide au brique consistant à faire passer lentement un solvant à travers un solide convenablement pulvérisé et déposé en couches épaisses pour en extraire un ou plusieurs constituants solubles (dissolution partielle d'un minerai par attaque acide au brique).

Potential mixed = implique des couples d'oxydation/réduction ≠

concurrentes et pas avec l'autre même/autre chose que.

⚠ Les électrodes qui font que $E_{red} < E_{ox}$ de la réduction/oxidation

- Corrosion = réduction d'un cation métallique par un métal.