

# Oxydo-réduction

## Chapitre 2 : Cinétique d'oxydoréduction

### I ) Cinétique des réactions électrochimiques

#### 1 ) Réactions électrochimiques

**Réaction électrochimique** : réaction redox à l'interface métal/solution.

**Facteurs cinétiques** :

- vitesse des échanges électroniques
- vitesse du transport de matière

## 2 ) Lien entre vitesse et intensité

### Demi-pile étudiée

Couple (Ox/Red)

Electrode en Pt



Potentiel d'équilibre du couple :  $E_{\text{eq}}$ .

**Si on impose  $E = E_{eq}$**

→ équilibre →  $i = 0$

**Si on impose  $E > E_{eq}$**

→ electrolyse et formation de Ox

Par convention  $i > 0$

**Si on impose  $E < E_{eq}$**

→ générateur et formation de Red

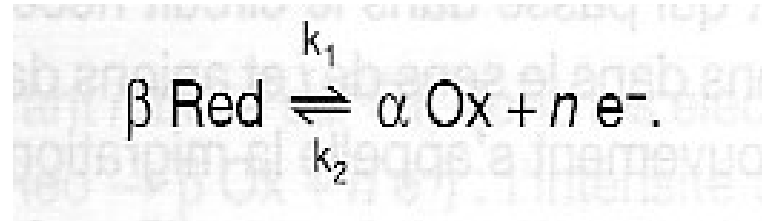
Par convention  $i < 0$

# Courbe intensité-potentiel

Cf tableau

# Lien entre l'intensité et la cinétique de réaction

Equation-bilan :



Expression de la vitesse v :

$$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

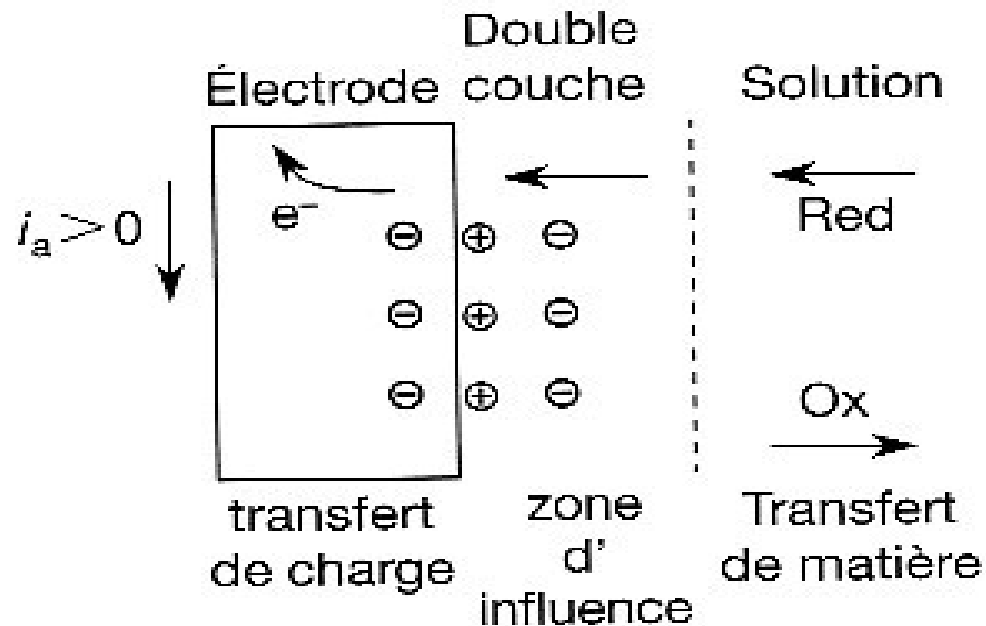
Charge échangée  $dq = -nF d\xi$

Finalemment :

$$i = -\frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt} = nFVv$$

### 3 ) Analyse des facteurs cinétiques

Schéma d'approche d'un réducteur :



Paramètres : température, surface, potentiel, concentrations

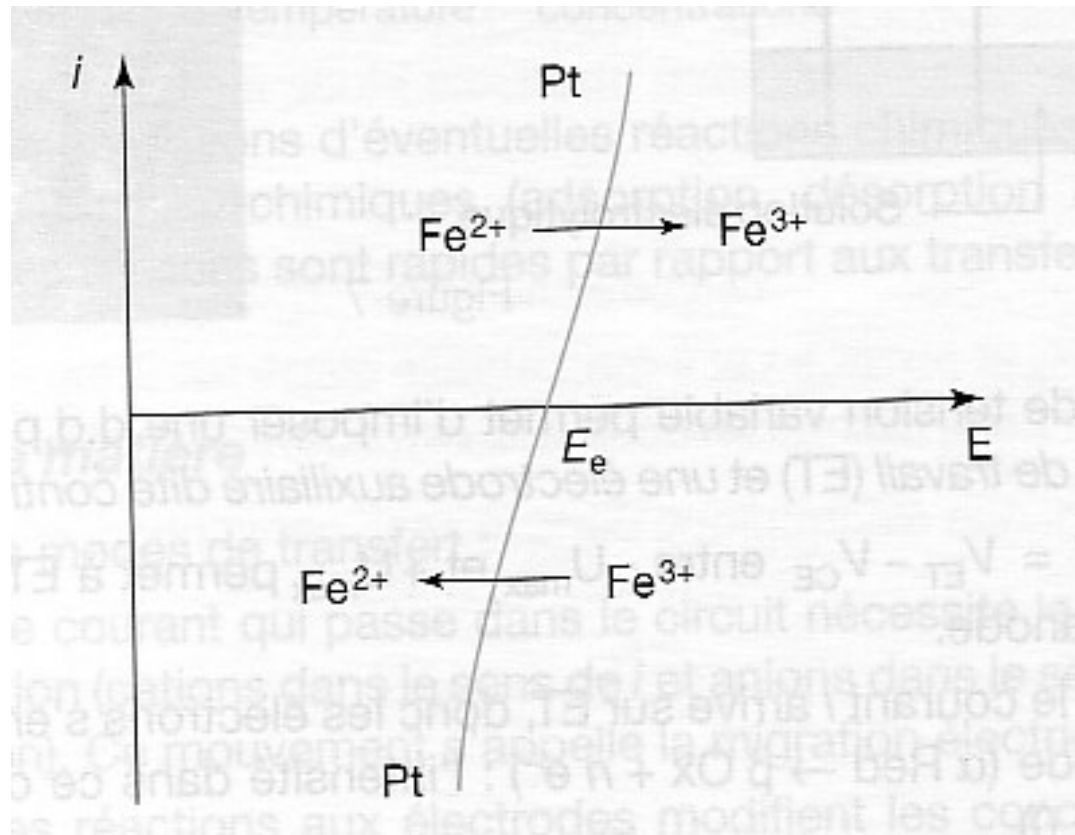
## **II ) Allure des courbes intensité-potentiel**

### **1 ) Tracé des courbes intensité-potentiel**

Montage à trois électrodes : cf tableau

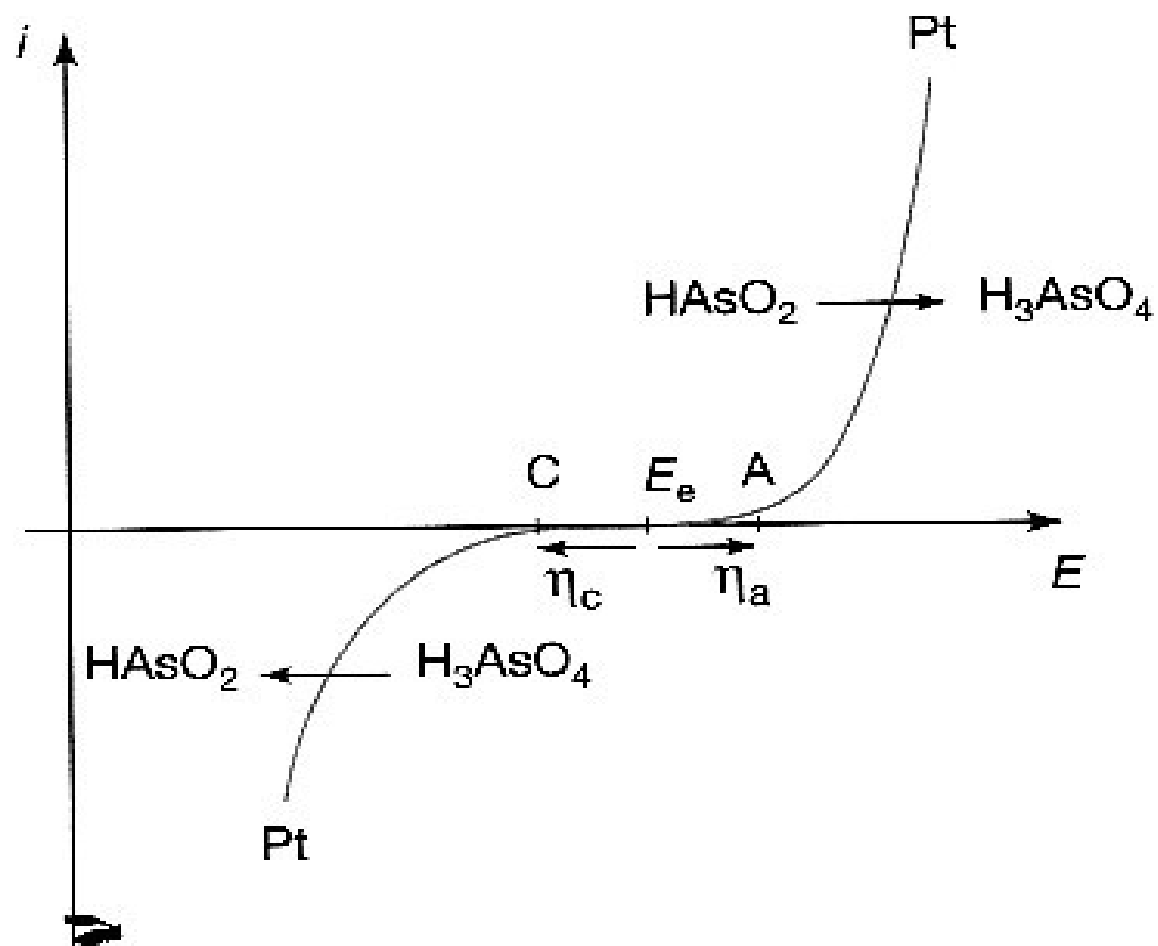
## 2 ) Transfert de charge limitant

### Systemes rapides





# Systemes lents



## Exemples : réduction de $H^+$ en $H_2$

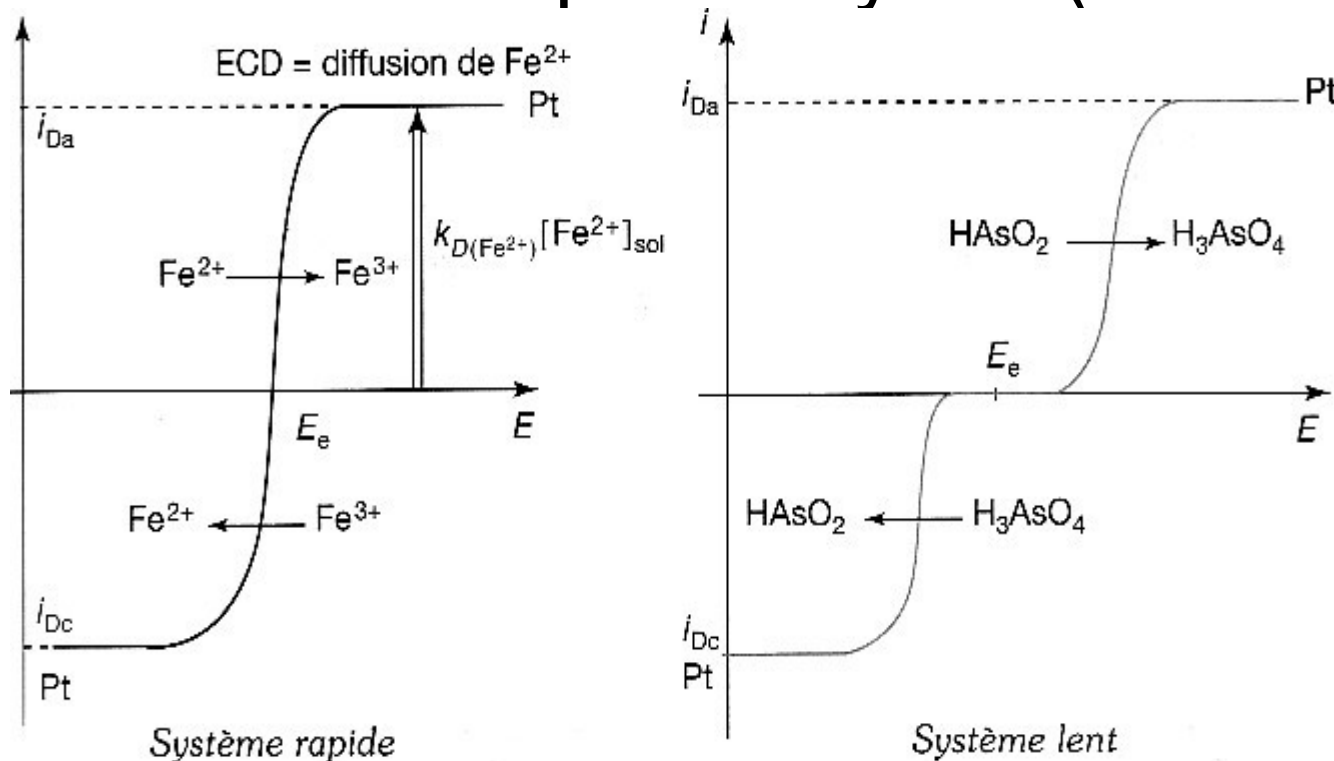
métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
$\eta_c$ (V)	-0,01	-0,10	-0,40	-0,50	-0,75	-1,40
type	rapide	← ————— lent ————— →				très lent

### 3 ) Diffusion limitante

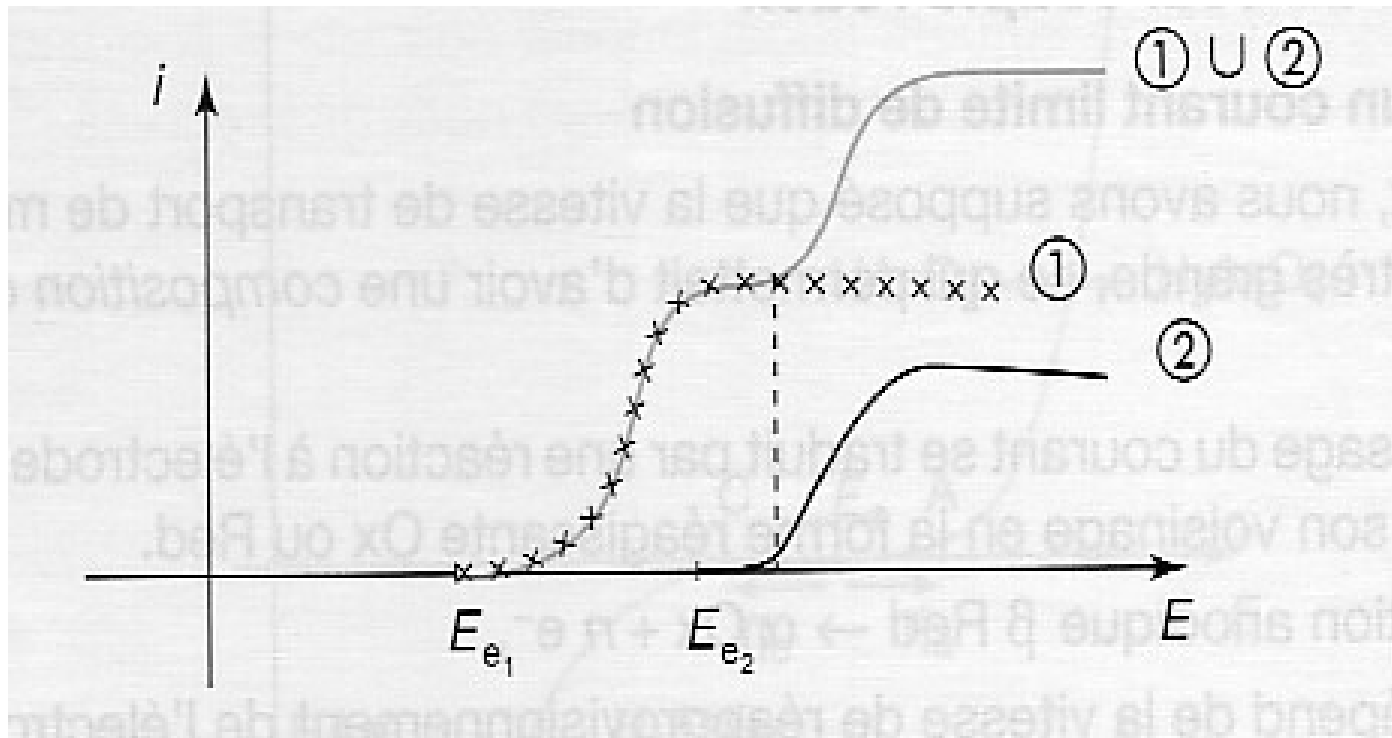
#### Présence d'un couple redox

Observation d'un palier de diffusion.

La hauteur du palier est **proportionnelle à la concentration** de l'espèce oxydée (ou réduite).

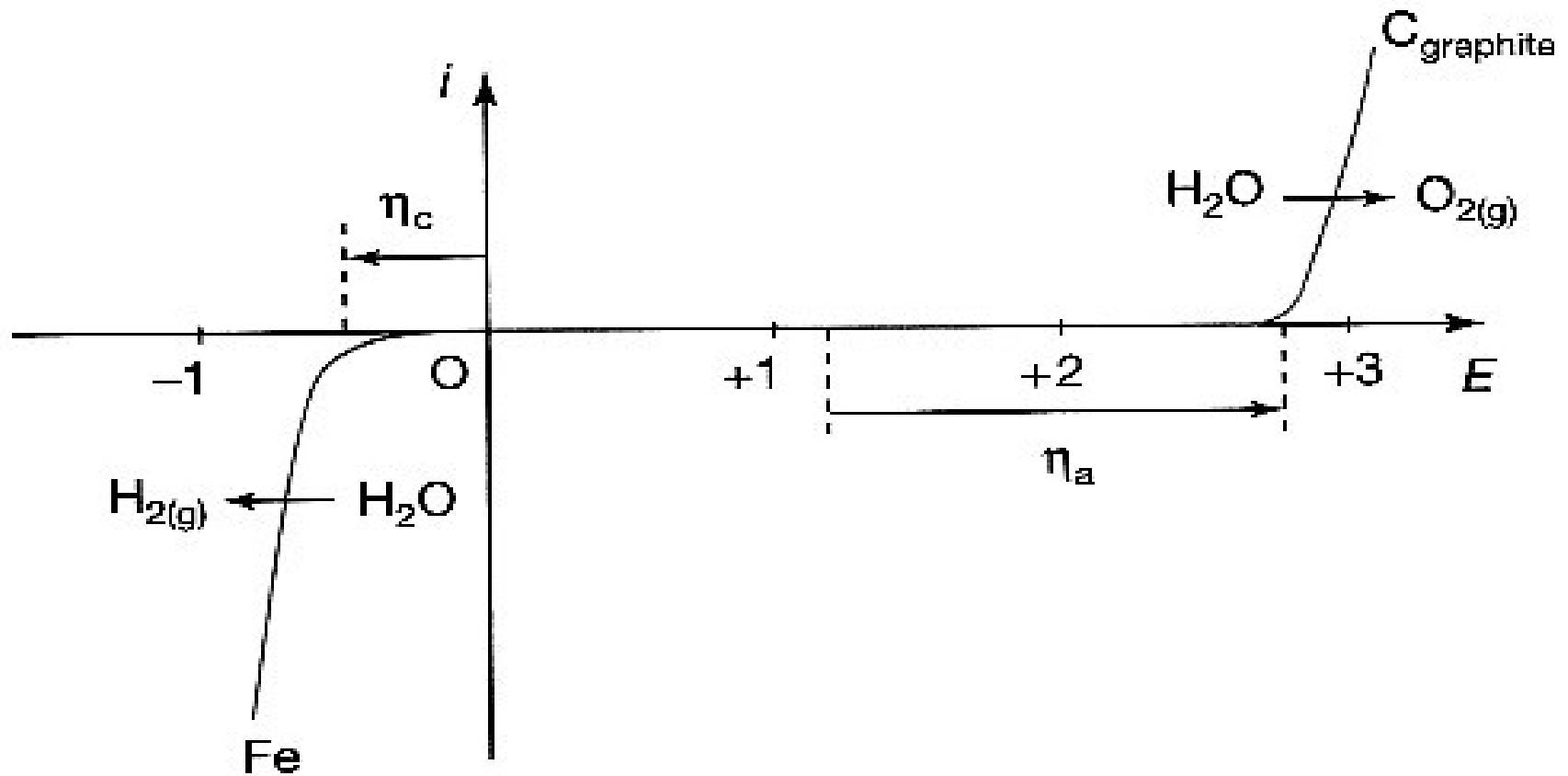


# Présence de plusieurs couples redox

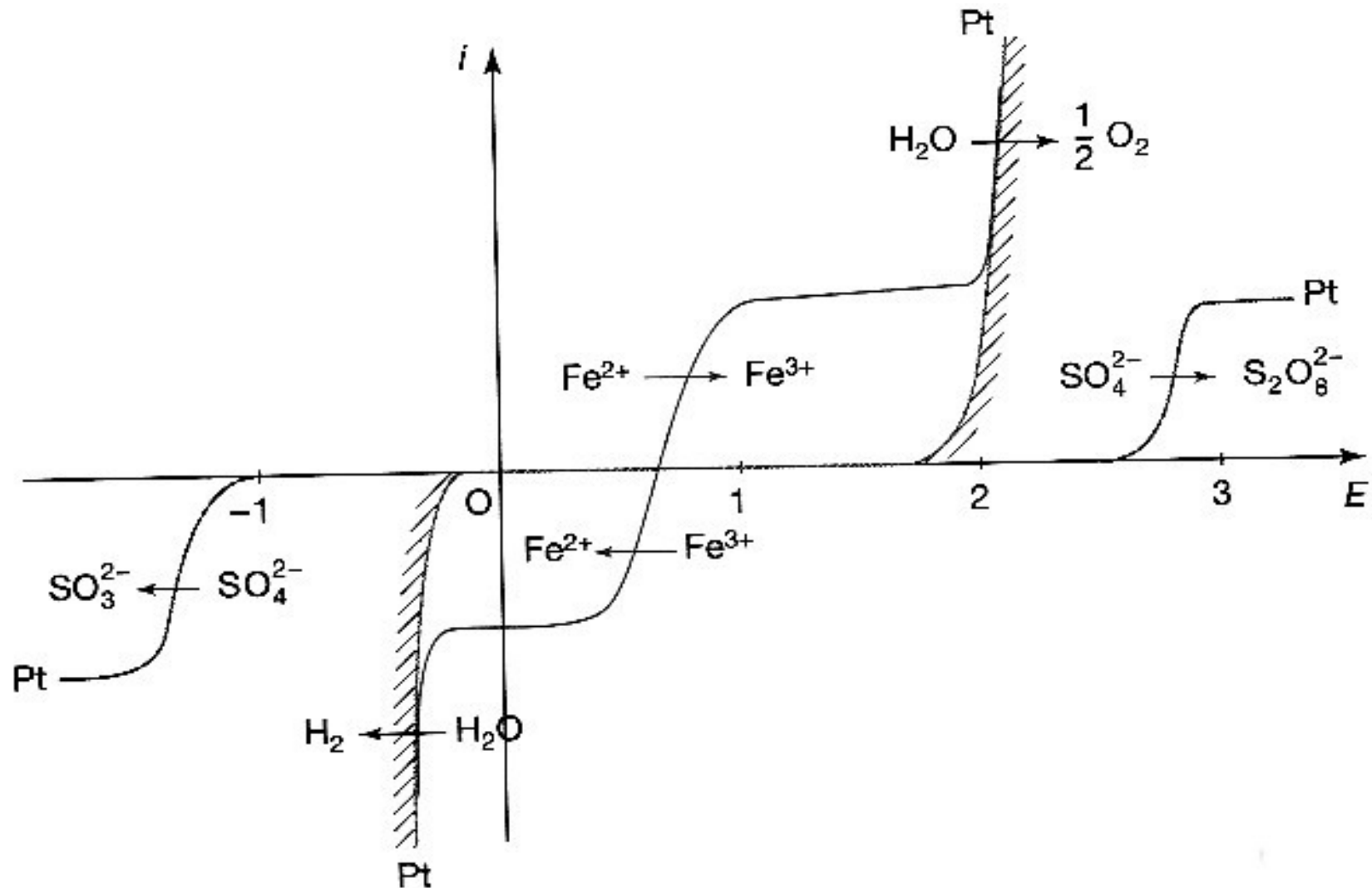


## 4 ) Limitation par le solvant

### Domaine d'électroactivité de l'eau

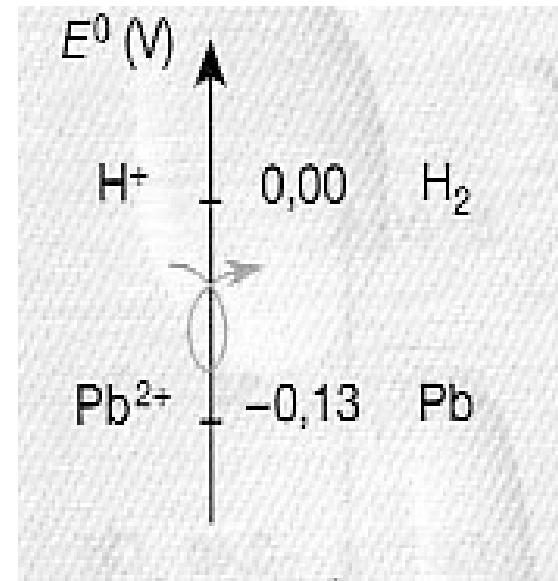
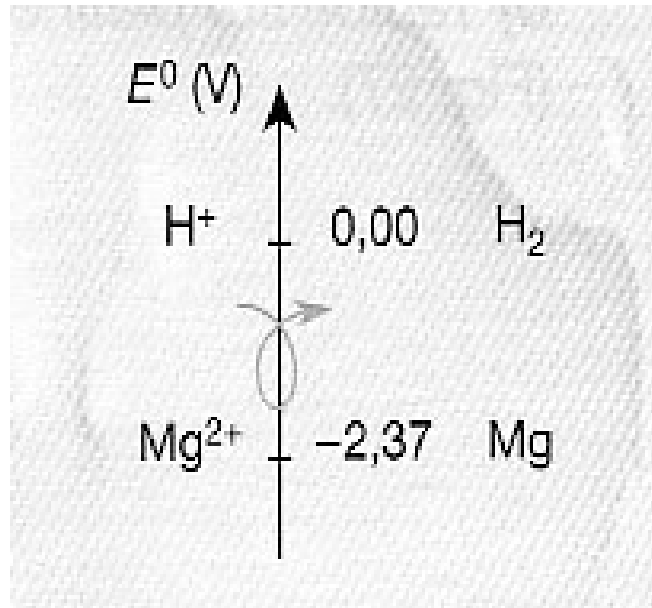


# Espèces électroactives

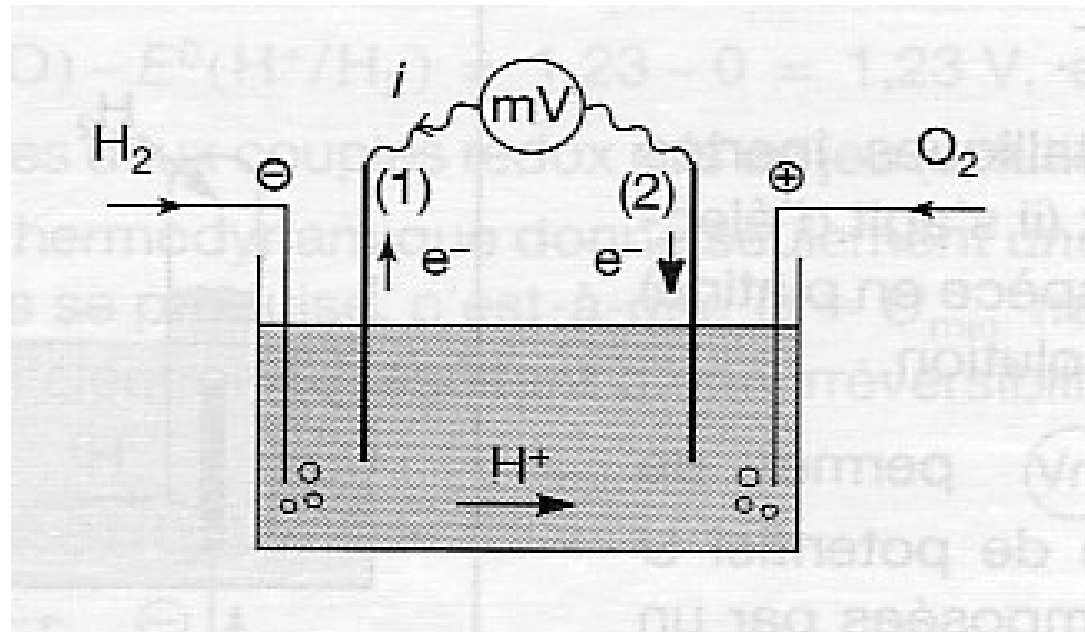


# III ) Réactions redox spontanées

## 1 ) Réaction spontanée en solution



## 2 ) Réaction spontanée dans une pile





# IV ) Réactions forcées : électrolyse

Oxydation de l'eau en présence d'acide sulfurique.

Electrodes en Pt.

