

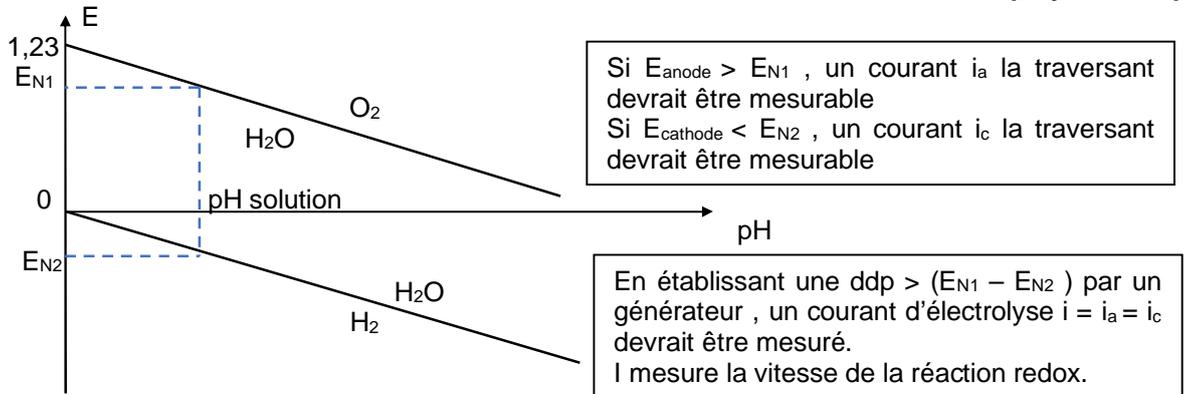
<i>Cinétique des processus redox</i>	2
I-Prévisions thermodynamiques et réalités cinétiques.....	2
1- La prévision thermodynamique : exemples de l'oxydo-réduction de l'eau	2
2- La méthode expérimentale de tracé des courbes i/E : le montage à 3 électrodes	2
3- Réalités expérimentales des courbes i/E : courant limite de diffusion, surpotentiel	3
3-a Forme des courbes I / E : murs, paliers de diffusion.....	3
3-b Existence de surpotentiels pour CERTAINES transformations redox	3
3-c Couple LENT et couple RAPIDE : (en relation avec les SURPOTENTIELS).....	4
3-d Addition des courants : courbes réelles à paliers multiples	4
II- Exploitation des courbes I/E : électrolyses, générateurs.....	5
1- Distinction des courbes I/E : spontané ou contraint par électrolyse ?.....	5
2- Electrolyses.....	6
3- Générateurs : Piles et accumulateurs	6

CINETIQUE DES PROCESSUS REDOX

I-PREVISIONS THERMODYNAMIQUES ET REALITES CINETIQUES

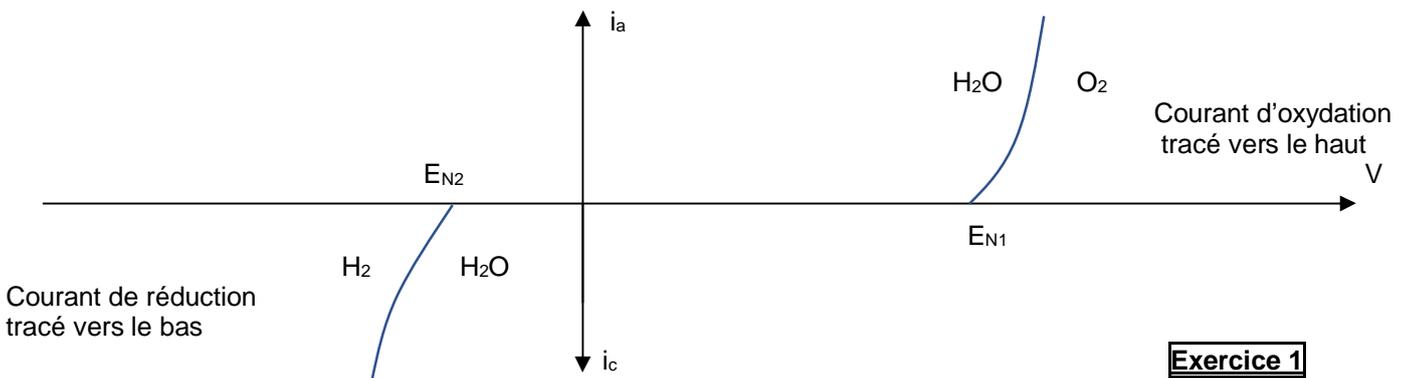
1- La prévision thermodynamique : exemples de l'oxydo-réduction de l'eau

Voir poly annexe p1



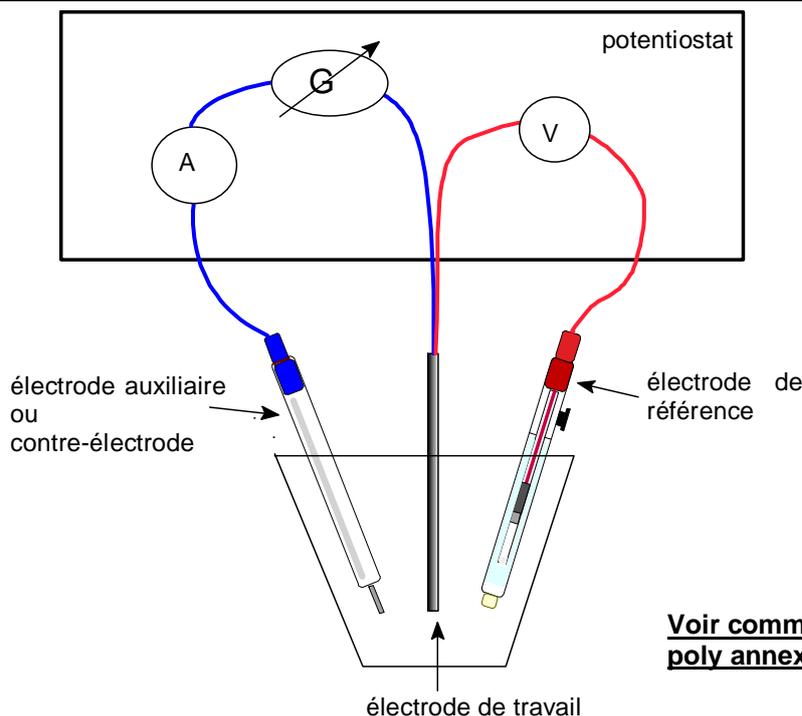
Pour l'étude cinétique, on mesure un courant (car $i = dq / dt =$ vitesse réaction rédox)

Résultat théorique attendu d'après E/pH (prévision thermodynamique de la cinétique) pour la mesure de i en fonction de E , c'est-à-dire un tracé i / E appelé **COURBES INTENSITE / POTENTIEL**



Exercice 1

2- La méthode expérimentale de tracé des courbes i/E : le montage à 3 électrodes

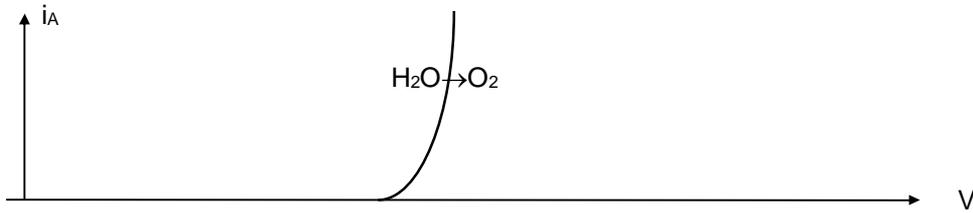


Voir commentaires poly annexe page 2

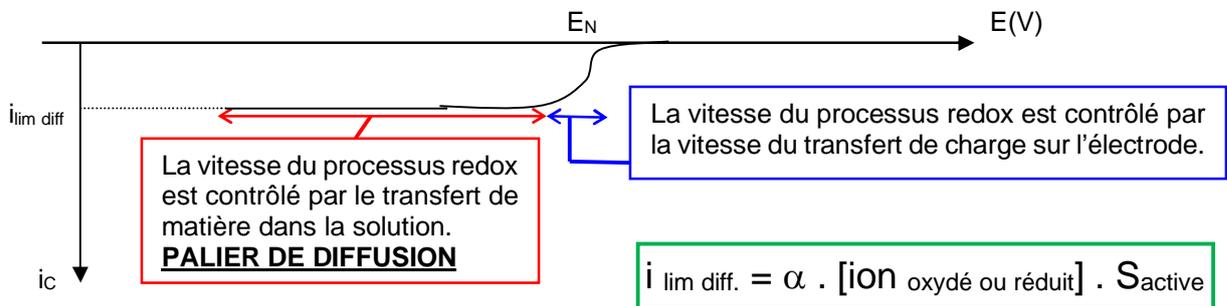
3- Réalités expérimentales des courbes i/E : courant limite de diffusion, surpotentiel

3-A FORME DES COURBES I/E : MURS, PALIERS DE DIFFUSION

Redox des solvants ou des métaux: leur quantité est illimitée : la courbe $i = f(E)$ grimpe très vite : E n'arrive plus à augmenter car i augmente trop fort : on parle de « mur du solvant » dans le cas du solvant.



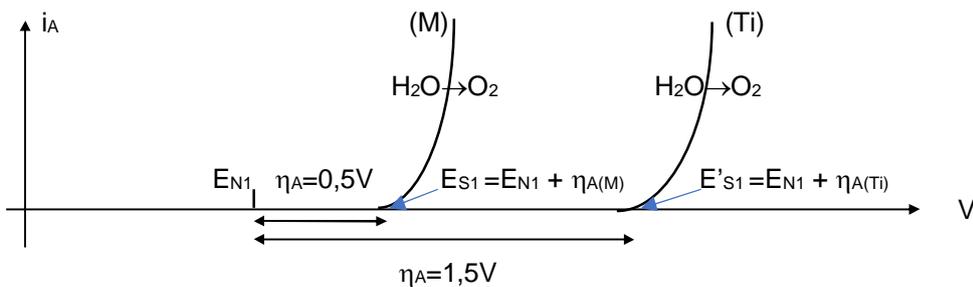
Redox des solutés : il existe un **palier de diffusion** : il existe une limite à la valeur du courant, liée à la vitesse de déplacement des ions dans la solution : **la valeur de $i_{lim\ diffusion}$ est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce active, et à la surface active de l'électrode**



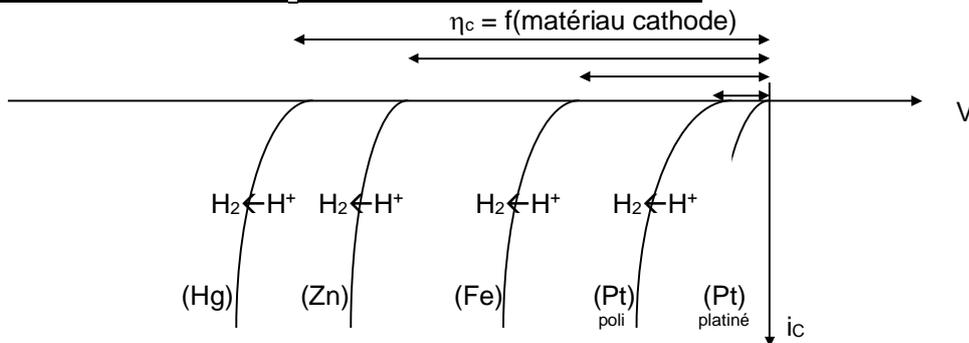
3-B EXISTENCE DE SURPOTENTIELS POUR CERTAINES TRANSFORMATIONS REDOX

On observe parfois un blocage CINETIQUE c'est-à-dire qu'il faut aller au delà, ou en deçà du potentiel de Nernst, parfois, pour que la transformation se produise .

Étude de l'oxydation de H_2O à $pH = 0$ sur différents métaux :



Étude de la réduction de H_2O à $pH = 0$ sur différents métaux



L'existence d'une BARRIERE de potentiel se traduit par l'existence d'un SURPOTENTIEL .

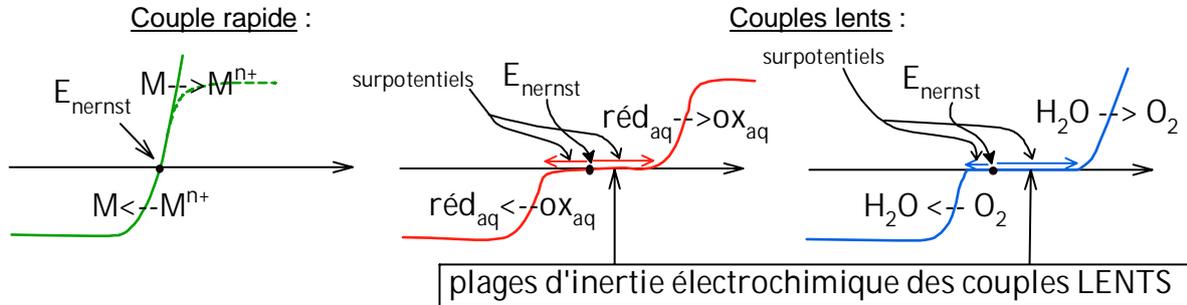
On parle de **surpotentiel anodique pour l'oxydation** , qui s'ajoute au **potentiel de Nernst** théorique limite ou de **surpotentiel cathodique pour la réduction**, qui se retranche au **potentiel théorique limite de Nernst**.

3-C COUPLE LENT ET COUPLE RAPIDE : (EN RELATION AVEC LES SURPOTENTIELS)

Lorsqu'il existe ainsi un surpotentiel anodique et/ou cathodique, le couple est dit lent. C'est le cas de presque tous les couples qui demandent un réarrangement de liaisons chimiques.

Lorsqu'il n'existe pas de surpotentiel nécessaire / la prévision thermodynamique, on parle de couple rapide : $E_S = E_N$ pour un couple rapide.

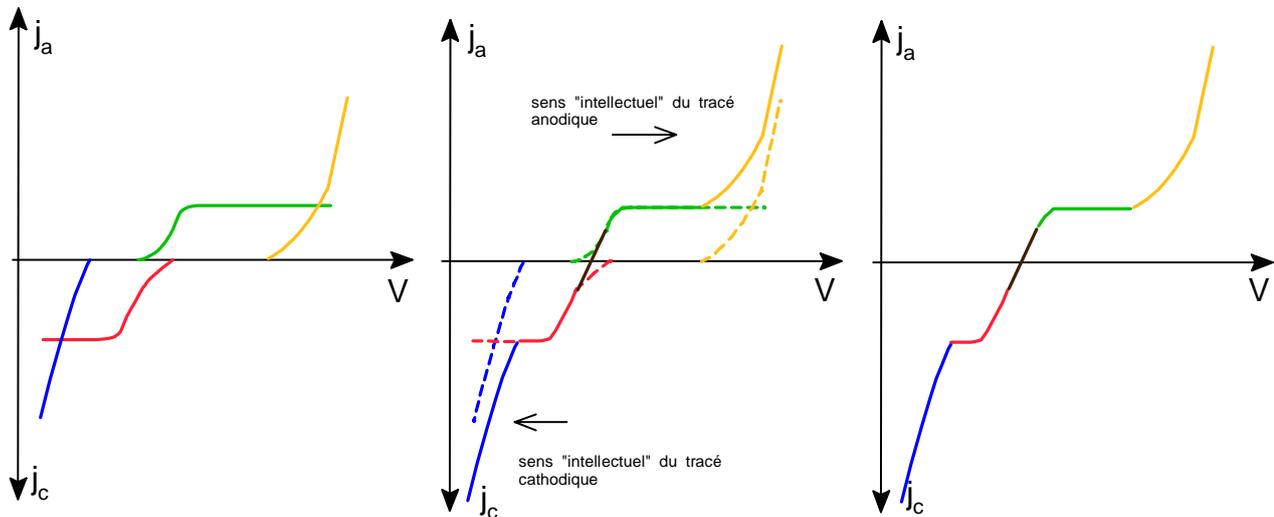
Solutions contenant un seul couple :



3-D ADDITION DES COURANTS : COURBES REELLES A PALIERS MULTIPLES

Les courbes théoriques s'additionnent pour donner les courbes réelles, en cas de solutions à plusieurs composants :

Lorsqu'une solution contient plusieurs espèces électroactives, **différents processus redox sont possibles et tous sont rencontrés successivement** : **les courants s'ajoutent et on obtient des courbes à plateaux multiples**, que l'on peut soit interpréter, issues d'un tracé expérimental, soit prévoir grâce aux courbes précédentes et/ou aux données.

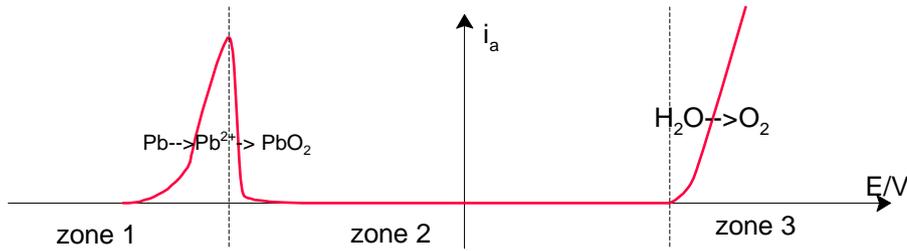


Les tracés sont parfois faits en fonction de j densité surfacique de courant pour se libérer des aspects de surface variables selon les cas expérimentaux et obtenir des graphes plus universels.

Cas particulier : Passivation d'un métal => Courbe en « bosse »

<=> PASSIVATION d'un métal

<=> se recouvre une couche d'oxyde M_nO_x IONIQUE, **non conducteur** : l'oxydation cesse spontanément par formation d'une couche protectrice d'oxyde ionique.



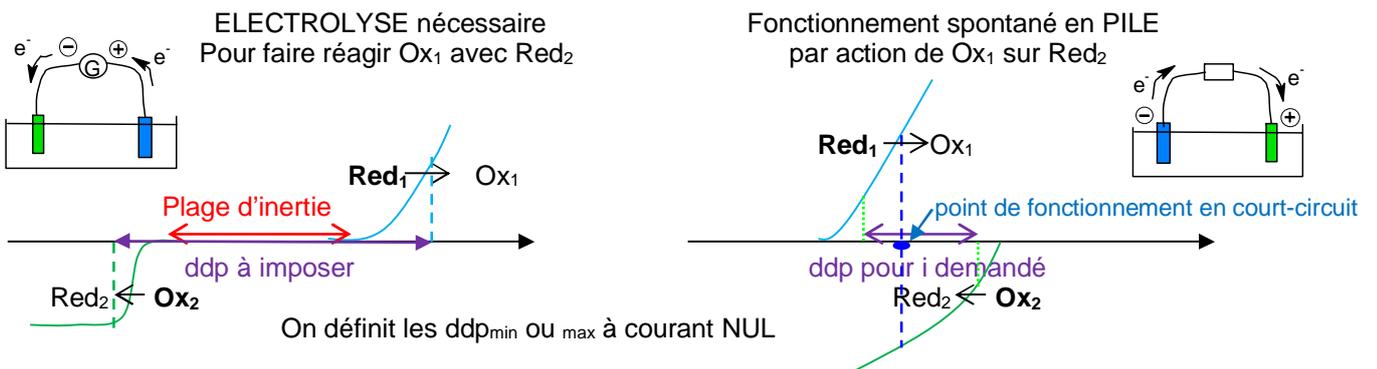
En zone 1, le plomb s'oxyde sous forme Pb^{2+} qui s'oxyde lui-même à l'état **solide** PbO_2 , par action de l'eau. Ce solide reste à la surface de l'électrode. A terme la couche d'oxyde devient suffisamment épaisse pour empêcher tout transfert de matière autour de l'électrode. Il ne peut plus y avoir création d'ions. L'électrode se passive.

En zone 2, l'électrode est passivée : il ne se produit plus rien.

En zone 3, les ions O^{2-} de l'oxyde de plomb sont oxydés en O_2 gazeux, la couche d'oxyde se détruit, et l'électrolyse du solvant peut avoir lieu. On appelle ce phénomène la transpassivation. La transpassivation n'est pas toujours possible.

II- EXPLOITATION DES COURBES I/E : ELECTROLYSES, GENERATEURS

1- Distinction des courbes I/E : spontané ou contraint par électrolyse ?



Exercice 3

2- Electrolyses

Méthode :

- 1) Faire le bilan des espèces électroactives oxydables (anode) et à réduire (cathode)
- 2) Calculer le E_{Nernst} pour toutes les transformations envisagées (tenir compte des concentrations et des pH). Ajouter ou retrancher les surpotentiels indiqués pour en déduire les potentiels seuil.
- 3) Faire le graphe des oxydations possibles (i_a), en respectant la forme des courbes (mur ou palier de diffusion). Faire de même avec toutes les réductions possibles.
- 4) Se placer dans une plage d'inertie et augmenter la ddp : la réaction d'électrolyse qui se produit est celle qui oxyde l'oxydant au plus bas potentiel seuil et celle qui réduit le réducteur au plus haut potentiel seuil.

Exemples poly annexe p 4 à 8

Exercice 4

OUTILS de CALCUL: Formules et unités

Courant i en ampère c'est-à-dire en $C.s^{-1}$ (q/t en courant continu)

Charge échangée : $q = n \cdot F$ où n est le nombre de moles d'électrons échangés ($F = N_A \cdot e \approx 96500 C$)

Travail fourni à la chargé déplacée sous la ddp E : $W = q \cdot E$ en J

Puissance développée : $P = E \cdot i = W / t$ en watt en USI (W en joule et t en seconde , ou E en volt et i en ampère)

donc W (travail) = $P \cdot t = E \cdot i \cdot t = E \cdot Q$

Si P est en Watt et t en heure, alors W est trouvé en wattheure ou kilowattheure.

Si P est en Watt et t en seconde, alors W est trouvé en joule

Donc $1 W.h = 3600 J$ et $1 kW.h = 3,6 \cdot 10^6 J$

Le **rendement faradique** est le rapport du nombre d'électrons échangés productivement sur le nombre d'électrons fournis par le générateur.

Pour un procédé à anode soluble, les 2 réactions concernent le même couple.

La réactions d'électrolyse est $M^{n+} + M = M + M^{n+}$: Le but est de purifier le métal de l'anode, il se dépose pur à la cathode. La ddp employée est très faible car la plage d'inertie est réduite à 0.

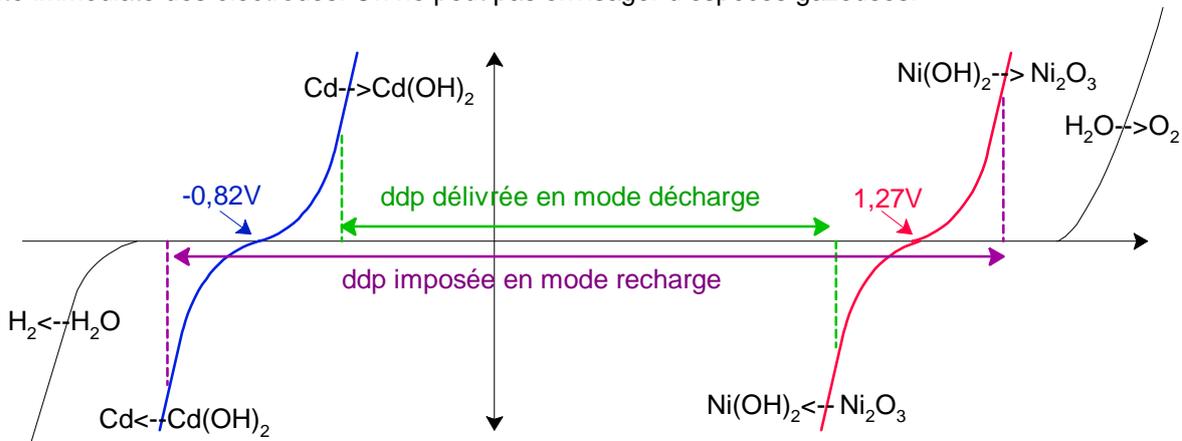
Exemple poly annexe page 9

3- Générateurs : Piles et accumulateurs

Exemples poly annexe page 11

Accumulateur :

Le principe général est le suivant, qui montre que la décharge (fonctionnement en générateur (idem pile)) est un **phénomène renversible**. La charge de l'accumulateur consiste donc en une électrolyse qui régénère l'oxydant et le réducteur actifs lors de la décharge. Il faut donc que les produits de la réaction de fonctionnement du générateur restent à proximité immédiate des électrodes. On ne peut pas envisager d'espèces gazeuses.



Recharge possible à ddp constante (lent), ou à courant constant : plus rapide, mais dangereux : prévoir un système de coupure si ddp devient trop grande, pour ne pas électrolyser le solvant.

En mode charge la ddp à imposer est TOUJOURS plus grande que la ddp fournie en mode décharge (principe d'un rendement inférieur à 1)