

Approche qualitative de la cinétique électrochimique

Élément imposé : mettre en oeuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel

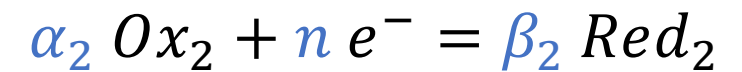
Niveau : CPGE - PSI

Courant et vitesse de réaction d'oxydoréduction

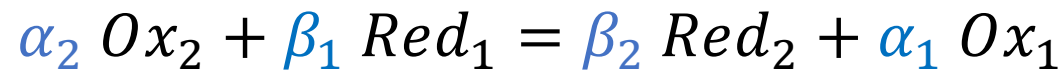
Oxydation à l'anode:



Réduction à la cathode :



Bilan: réaction d'oxydoréduction



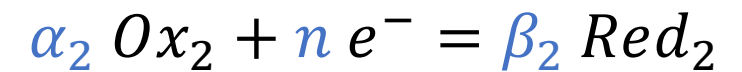
Courant et vitesse de réaction d'oxydoréduction

Oxydation à l'anode:



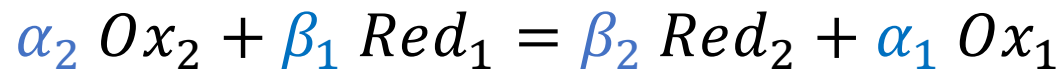
	$\beta_1 \text{Red}_1 = \alpha_1 \text{Ox}_1 + n e^-$		
E_{ini}	$n_{\text{Red}1}$	$n_{\text{Red}1}$	n_e
E_t	$n_{\text{Red}1} - \beta_1 \xi_O$	$n_{\text{Red}1} + \beta_1 \xi_O$	$n_e + \beta_1 \xi_O$

Réduction à la cathode :



	$\alpha_2 \text{Ox}_2 + n e^- = \beta_2 \text{Red}_2$		
E_{ini}	$n_{\text{Ox}2}$	n_e	$n_{\text{Red}2}$
E_t	$n_{\text{Ox}2} - \alpha_2 \xi_R$	$n_e - \alpha_2 \xi_R$	$n_{\text{Red}2} + \alpha_2 \xi_R$

Bilan: réaction d'oxydoréduction



	$\alpha_2 \text{Ox}_2 + \beta_1 \text{Red}_1 = \beta_2 \text{Red}_2 + \alpha_1 \text{Ox}_1$			
E_{ini}	$n_{\text{Ox}2}$	$n_{\text{Red}1}$	$n_{\text{Red}2}$	$n_{\text{Red}1}$
E_t	$n_{\text{Ox}2} - \alpha_2 \xi$	$n_{\text{Red}1} - \beta_1 \xi$	$n_{\text{Red}2} + \beta_2 \xi$	$n_{\text{Red}1} + \beta_1 \xi$

Courant et vitesse de réaction d'oxydoréduction

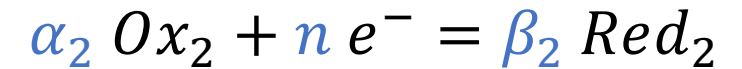
Oxydation à l'anode:



	$\beta_1 Red_1 = \alpha_1 Ox_1 + n e^-$		
E_{ini}	n_{Red1}	n_{Red1}	n_e
E_t	$n_{Red1} - \beta_1 \xi_O$	$n_{Red1} + \beta_1 \xi_O$	$n_e + \beta_1 \xi_O$

=> $n \xi_O$ moles
d'électrons libérés

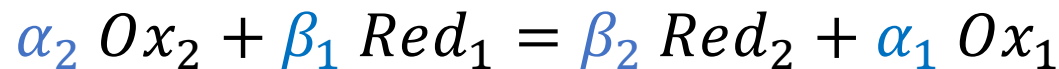
Réduction à la cathode :



	$\alpha_2 Ox_2 + n e^- = \beta_2 Red_2$		
E_{ini}	n_{Ox2}	n_e	n_{Red2}
E_t	$n_{Ox2} - \alpha_2 \xi_R$	$n_e - \alpha_2 \xi_R$	$n_{Red2} + \alpha_2 \xi_R$

=> $n \xi_R$ moles
d'électrons consommés

Bilan: réaction d'oxydoréduction



	$\alpha_2 Ox_2 + \beta_1 Red_1 = \beta_2 Red_2 + \alpha_1 Ox_1$			
E_{ini}	n_{Ox2}	n_{Red1}	n_{Red2}	n_{Red1}
E_t	$n_{Ox2} - \alpha_2 \xi$	$n_{Red1} - \beta_1 \xi$	$n_{Red2} + \beta_2 \xi$	$n_{Red1} + \beta_1 \xi$

$$\xi_R = \xi_O = \xi$$

Présentation : courbe courant-potentiel

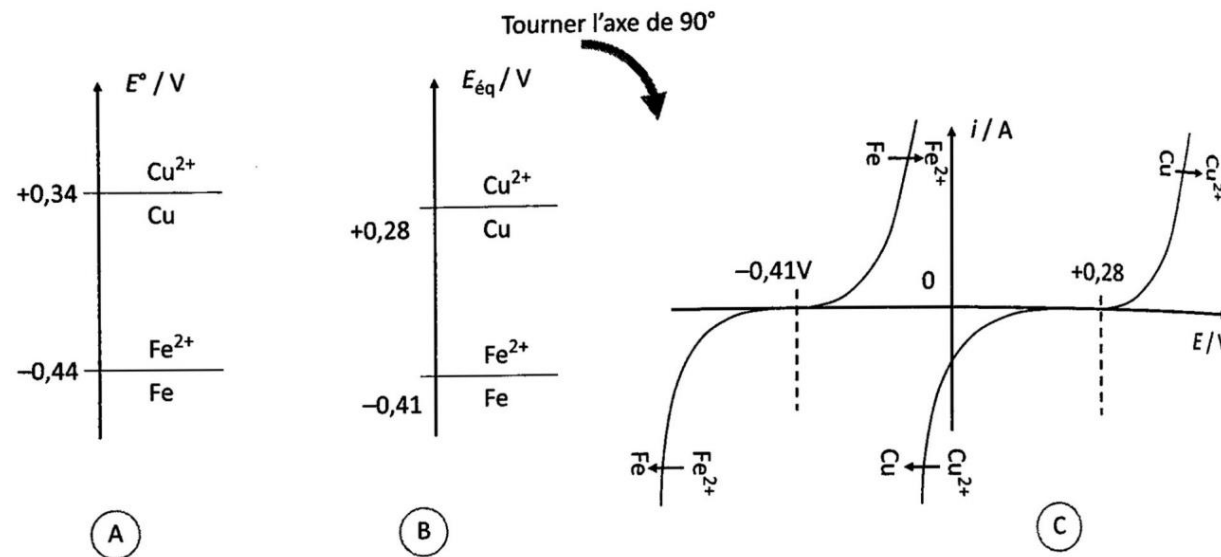


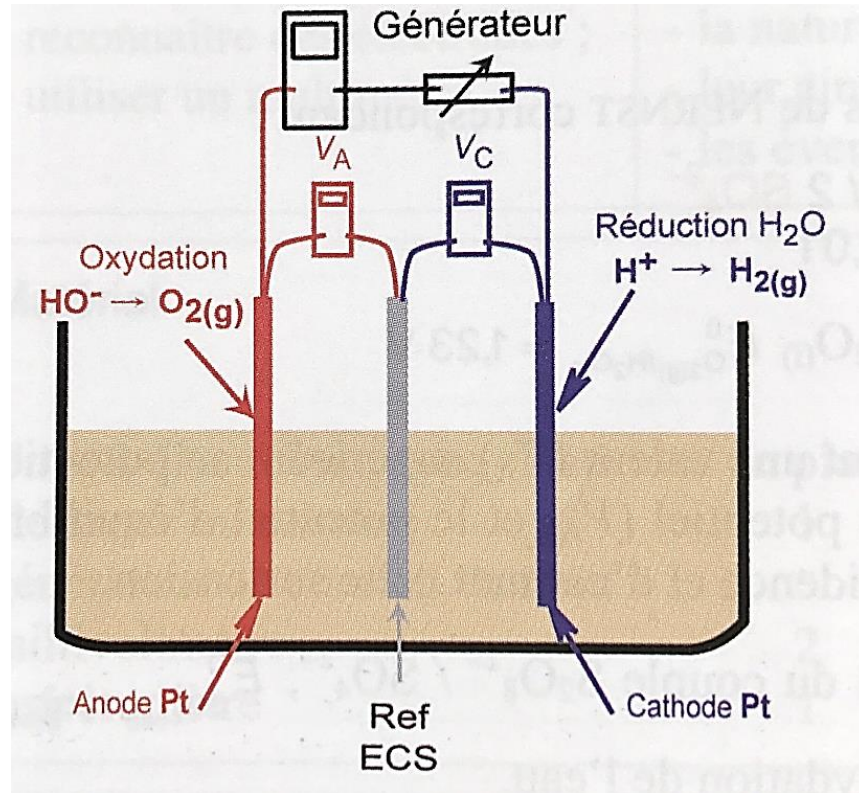
Figure 26.3 – Trois modèles de prévision des réactions d'oxydo-réduction.

(A) Le modèle des E° qui n'est valable que dans l'état standard ([concentration] = 1 mol/L).

(B) Le modèle de Nernst qui permet de prendre en compte la concentration.

(C) Le modèle des courbes i/E qui se déduit du modèle de Nernst en basculant l'axe des potentiel de 90 ° puis en ajoutant une nouvelle dimension, celle du courant électrique. Attention à la règle du γ qui pourrait encore s'appliquer, mais en tenant compte des flèches correspondant à l'équation $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ et $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

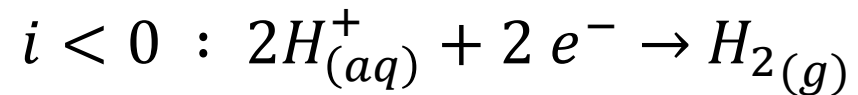
Tracé de courbes i-E – couples de l'eau



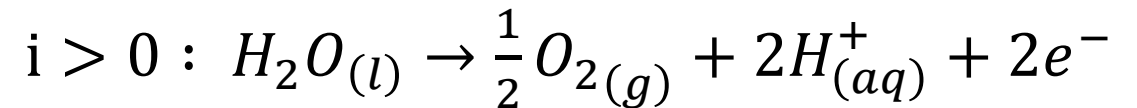
Tracé pour deux solutions électrolytiques

- Sulfate de Sodium Na_2SO_4 (1 mol/L)
- Acide Sulfurique H_2SO_4 (1 mol/L)

Réactions possibles :

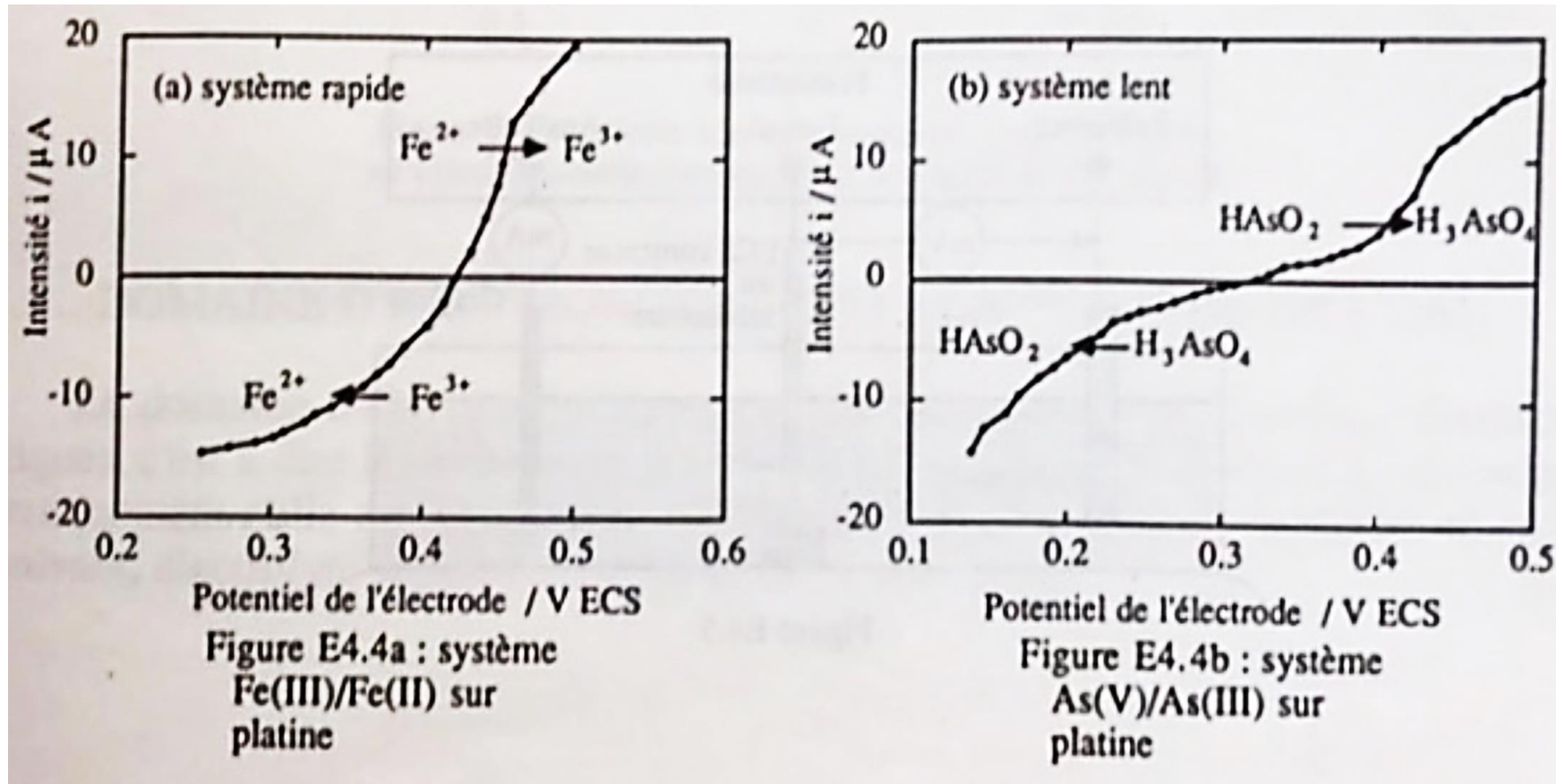


$$(E^\circ = 0V, pH = 0)$$

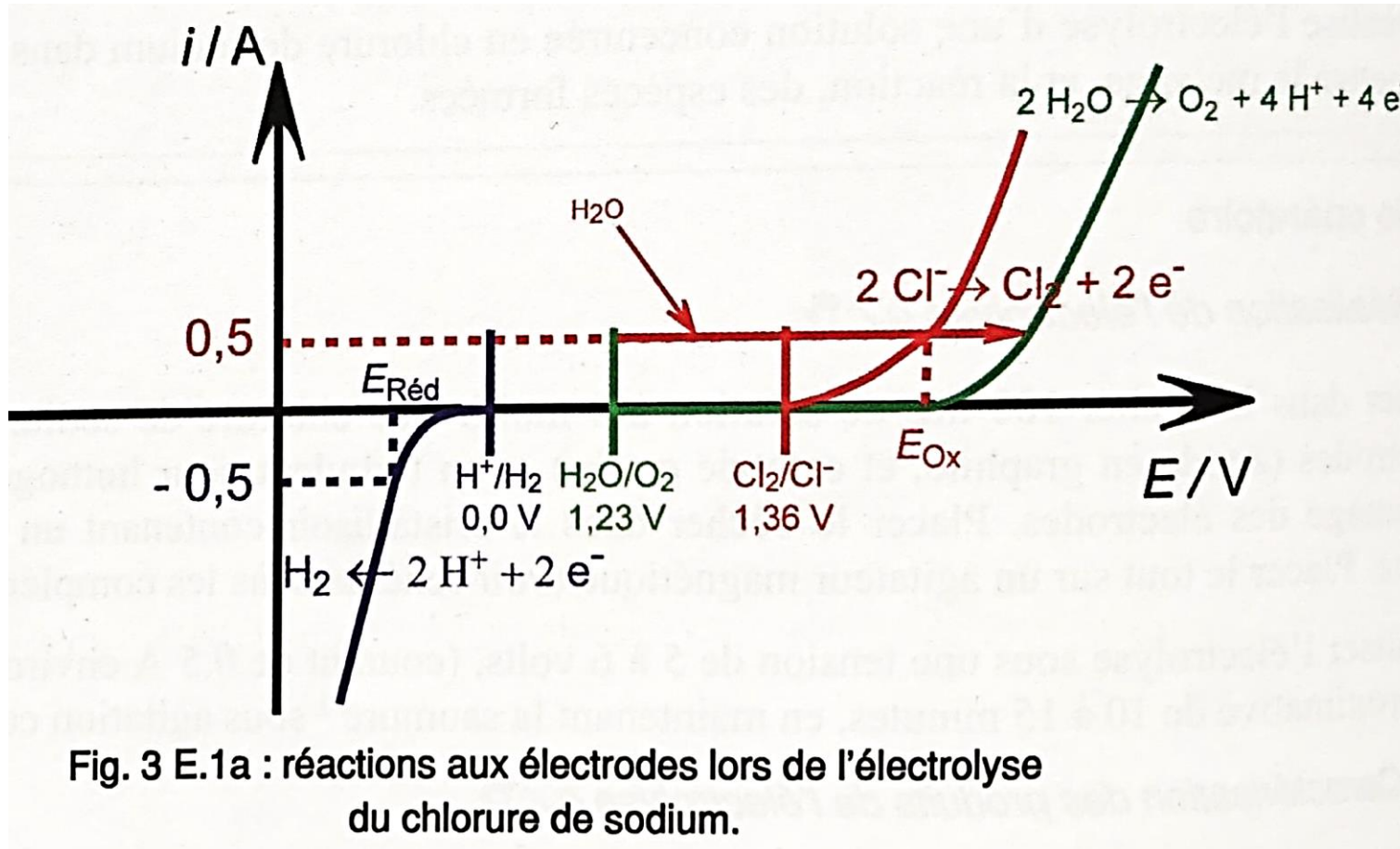


$$(E^\circ = 1,24V, pH = 0)$$

Limitation par le transfert de charge

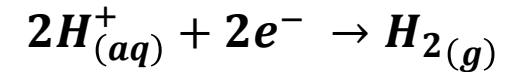


Application : synthèse de l'eau de Javel

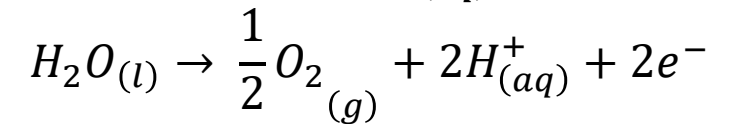
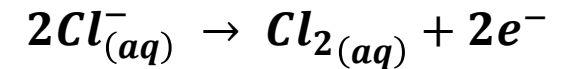


Des expériences de la famille Réd-Ox, D. Cachau-Hereillat, De Boeck

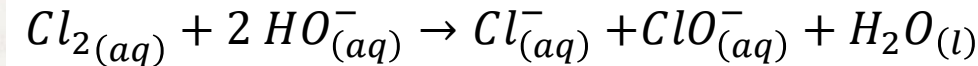
A la cathode :



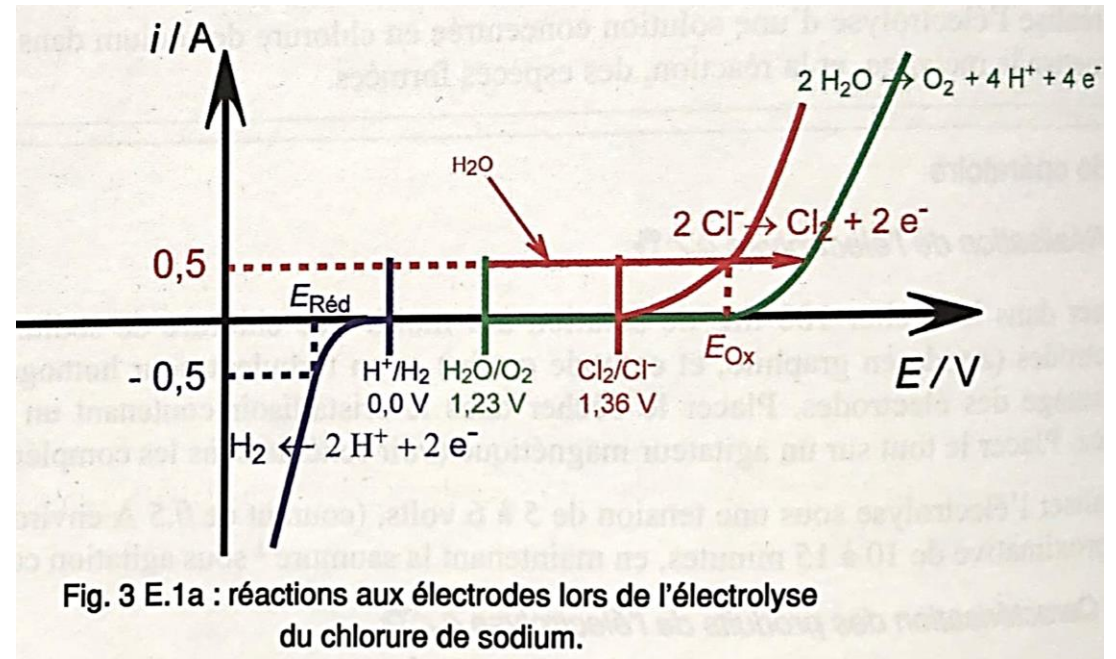
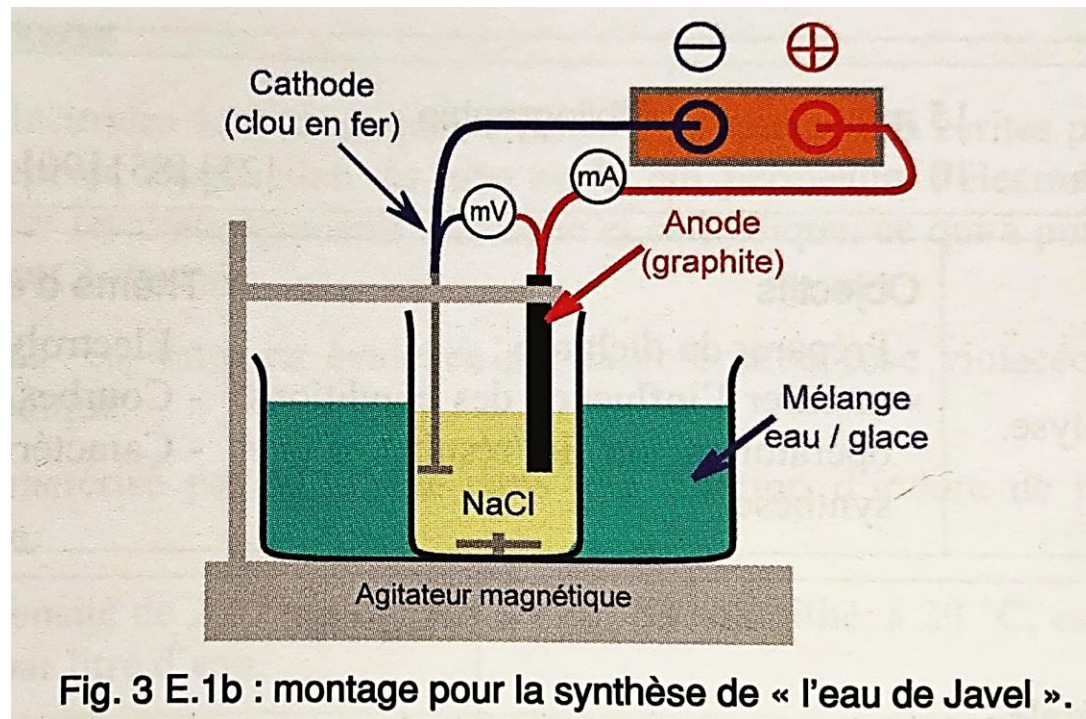
A l'anode : compétition



Puis en milieu basique :



Application : synthèse de l'eau de Javel



Application des courbes i - E : cas de la pile

