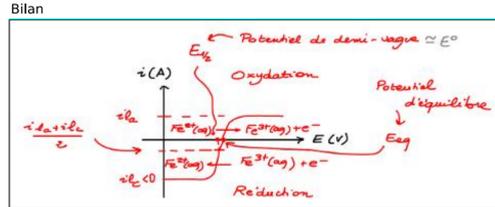
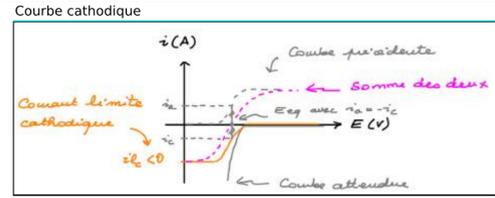
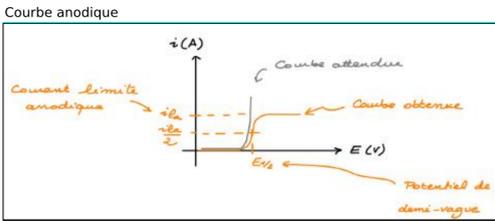


Cinétique des réactions d'oxydoréduction



Les courbes intensité - potentiel peuvent présenter un **palier de diffusion**, dû à l'impossibilité pour les particules de diffuser plus rapidement au voisinage de l'électrode.

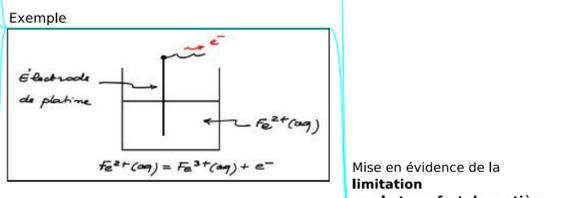
Coefficient de proportionnalité, dépend du coefficient de diffusion, de l'épaisseur de la couche de diffusion, etc...

Nombre d'électrons mis en jeu n
Surface de l'électrode S
Concentration en réactifs c

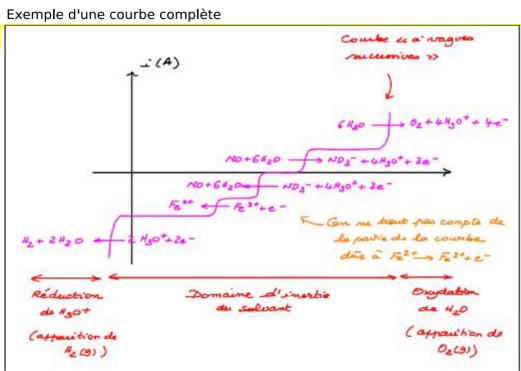
L'intensité du **courant limite** peut être modélisée par la loi :

$$i_L = n \cdot n \cdot F \cdot S \cdot c$$

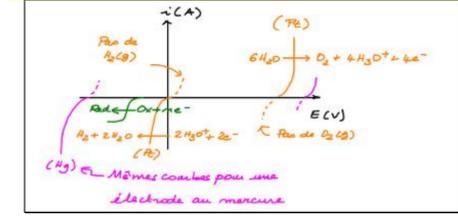
On parle de **système rapide**.



Mise en évidence de la **limitation par le transfert de matière**

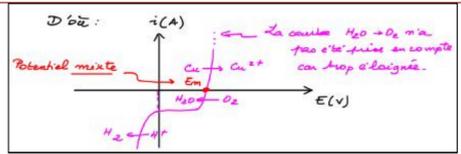


Le **domaine d'inertie du solvant** dépend de la nature de l'électrode.



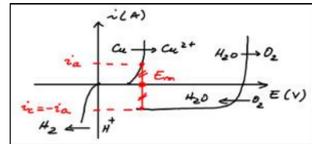
Pour étudier une espèce, il faut que sa courbe intensité - potentiel soit dans le domaine d'inertie du solvant pour une électrode donnée, on dit que l'espèce est **électroactive**.

Le potentiel de courant nul, dû à des espèces appartenant à deux couples différents est appelé **potentiel mixte**.



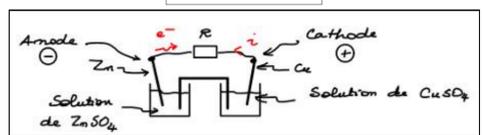
Il correspond au cas où courant anodique et courant cathodique, sont opposés. **Plus cette vitesse commune est grande, plus la réaction directe est rapide.**

$$i_a = -i_c \text{ pour } E = E_m$$



La réaction s'effectue entre deux couples, le courant à l'anode doit être l'opposé du courant à la cathode.

$$i(\text{anode}) = -i(\text{cathode})$$



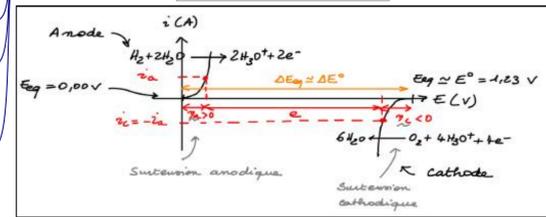
$$u = e - ri \approx \Delta E^\circ + (\eta_c - \eta_a) - ri$$

Tension à vide

$$\Delta E_{eq} \approx \Delta E^\circ$$

$$e \approx \Delta E^\circ + (\eta_c - \eta_a)$$

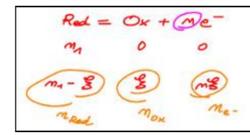
Résistance interne (électrodes, électrolyte, pont salin, etc...)



En cinétique hétérogène, on définit une **vitesse surfacique de réaction électrochimique** :

$$v = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{dn_{red}}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_{ox}}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn_e}{dt}$$

$$v = \frac{1}{nS} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{nFS} i$$



L'intensité du courant électrique **reflète la vitesse** de la réaction électrochimique.

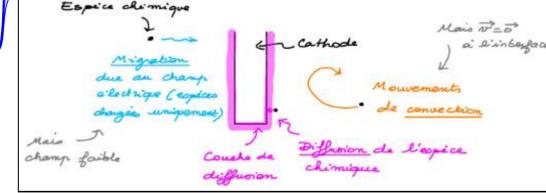
Migration (due au champ électrique)

Convection (mouvements de la solution)

Diffusion (au voisinage de l'électrode)

Facteur limitant

Illustration

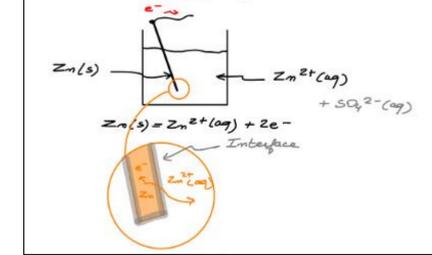


Transport de matière (entre la solution et l'électrode)

Transfert de charge (à l'interface électrode/solution)

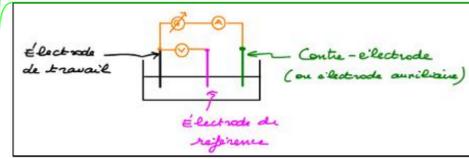
Il dépend de la température et du potentiel imposé à l'électrode.

Exemple d'une oxydation



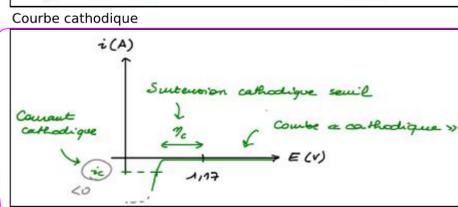
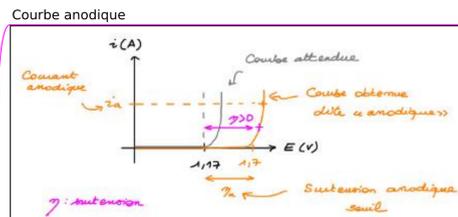
Associée à une électrode

Montage expérimental à trois électrodes

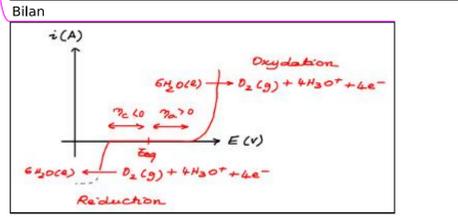
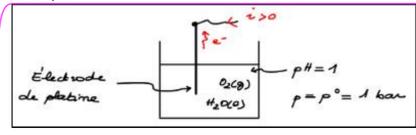


Courbe intensité - potentiel

On parle de **système lent**.



Exemple



Dans un système lent, apparaît des **surtensions anodique et cathodique** seuils. Elles dépendent principalement du couple, du pH et de la nature de l'électrode.

Rendement faradique

$$R_f = \frac{\text{Quantité d'e}^- \text{ ayant servi à la purification}}{\text{Quantité d'e}^- \text{ ayant circulé}}$$

d.d.p à imposer

$$u = \Delta E + ri \approx \Delta E^\circ - (\eta_c - \eta_a) + ri$$

Le choix de l'électrode est crucial pour sélectionner la réaction électrochimique voulue.

Électrolyseurs

