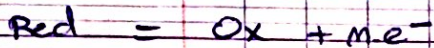


Hors Programme.

Thermodynamique des réactions redox

Enthalpie Libre d'une demi-éq redox



→ On ne peut pas utiliser directement la relation $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T \ln(\pi_{a_i})$ car on n'a pas l'activité de l'électron.

→ On ajoute donc la réaction:



et qd $a_{\text{H}_2} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$.

On obtient, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ + R.T \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right)$

Or, on a $R.T \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}\right) = m.F.E - m.F.E^\circ$

Donc:

$$\Delta_r G^\circ = m.F.E^\circ(\text{Ox/Red})$$

La variation globale de $m e^-$:

$$\frac{dm e^-}{dt} = \left(\frac{dm e^-}{dt}\right)_{\text{ox}} + \left(\frac{dm e^-}{dt}\right)_{\text{red}}$$

$$= m.A.v_a - m.A.v_c$$

$$= m.A.(v_a - v_c)$$

Or, $\frac{dm e^-}{dt} = m.A.v = \frac{i}{F}$

Donc: $v = v_a - v_c$

et donc $i = i_a + i_c$

Rmq: Ce qui est défini précédemment se fait dans une seule électrode → ce qui se passe réellement

⑤ transport de matière dans la solution.



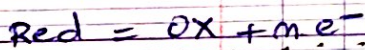
⑥ transfert des charges entre la surface d'électrode et la solution.

Cinétique des réactions redox

I) Cinétique électrochimique

↳ On travaille avec une vitesse surfacique à la place de la vitesse de réaction.

$$v = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} \quad \text{avec } A, \text{ surface de l'électrode immergée}$$



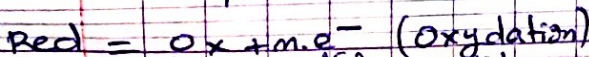
$$\Rightarrow v_a = \frac{1}{m.A} \frac{dm e^-}{dt}$$

• F = facteur de Faraday, correspond à la valeur absolue de la charge d'une mole d' e^- . $F = \frac{dq}{dm e^-}$

D'où:

$$v_a = \frac{1}{m.F.A} \frac{dq}{dt} = \frac{i}{m.F.A}$$

Vitesse anodique (anode) (oxydation). → cette vitesse dépend de l'équation



Or, qd on peut définir une autre vitesse à une autre électrode, cathode

il y a réduction (cathode), on a

$$v_c = - \frac{1}{m.A} \left(\frac{dm e^-}{dt}\right)_{\text{red}} = - \frac{i_c}{m.F.A}$$

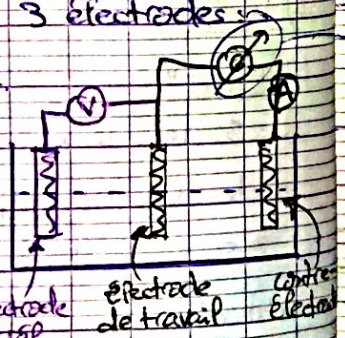
II) Courbe intensité-potentiel d'une seule électrode

• la nécessité d'utiliser trois électrodes, → on ne sait mesurer que les différences de potentiel, donc en cherchant à mesurer le potentiel d'une électrode il faut fixer celui de l'autre électrode de référence. Or, ceci n'est pas possible à cause du transfert d' e^- entre les 2 électrodes.

→ On utilise donc 3 électrodes:
• Une électrode de réf. dont le potentiel est connu

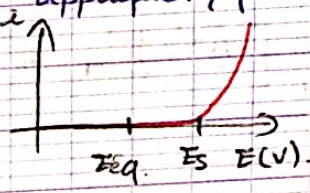
• Une électrode de travail dont on cherche à mesurer son potentiel

• Une contre électrode qui permet de fermer le circuit pour que le courant puisse circuler, sans traverser l'électrode de référence.



III) Limitation par le transfert des charges (systèmes lents)

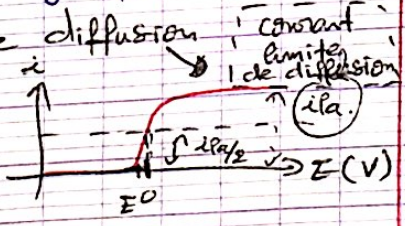
• Sustension
 → soit une réaction redox qui se passe dans l'électrode de travail en équilibre, ayant E_{eq} comme potentiel d'équilibre. Logiquement, si on impose une différence de tension, on doit avoir une réaction entre les 2 électrodes. Or, expérimentalement, aucun courant n'est observé sauf si on dépasse un potentiel à appliquer, qui s'appelle sustension.



IV) Limitation par le transport de la matière (systèmes rapides)

→ des particules dans la solution se diffusent, mais pas tjrs avec la même vitesse, expérimentalement, la diffusion est de moins en moins rapide. Donc la création des électrons (ainsi courant) se fait par des vitesses différentes jusqu'à ce qu'on atteint un palier de diffusion, courant limite de diffusion (i_{la}).

Exemple de $Fe^{3+} = Fe^{2+} + e^-$ (anodime).



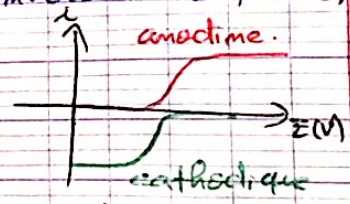
Le courant limite de diffusion a pour expression:

$$i_p = n \cdot F \cdot A \cdot m \cdot C$$

concentration du réactif

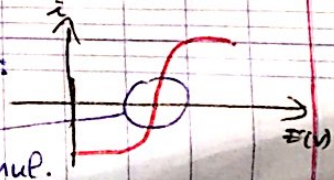
appliquer une différence de potentiel pour induire des évolutions

→ maintenant le cas inverse, $Fe^{2+} + e^- = Fe^{3+}$ on obtient,

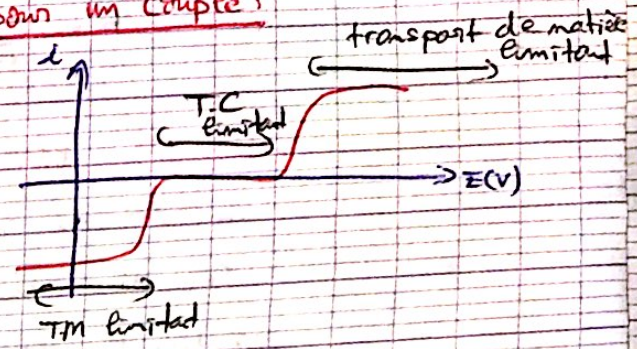


→ Pour un mélange des deux:

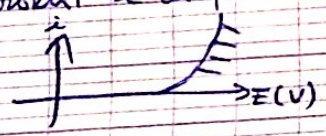
il n'y a pas de plateau à courant nul.



V) Allure de la courbe complète pour un couple:



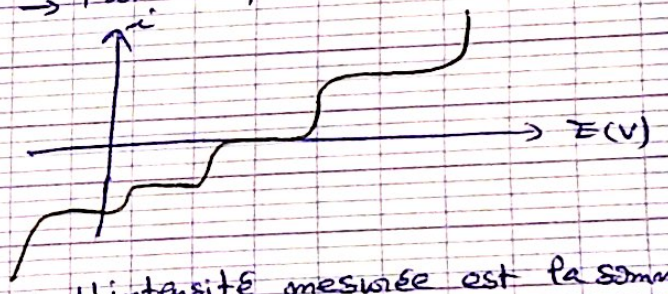
• Notion du « mur du solvant »:
 → c'est qd il y a croissance forte du courant i en fct de E .



vi) Allure complète pour plusieurs couples:

• Courbe à « vagues successives »:

→ Par exemple:



→ l'intensité mesurée est la somme des intensités des couples.