

# Cinétique électrochimique

LC 28 – PT

Isabelle Safa

# Objectifs pédagogiques

- Lire une courbe intensité-potentiel
- Pouvoir l'exploiter pour en déduire la cinétique des couples d'oxydoréduction mis en jeu
- Pouvoir prévoir si une réaction se passera spontanément ou non à l'aide de données

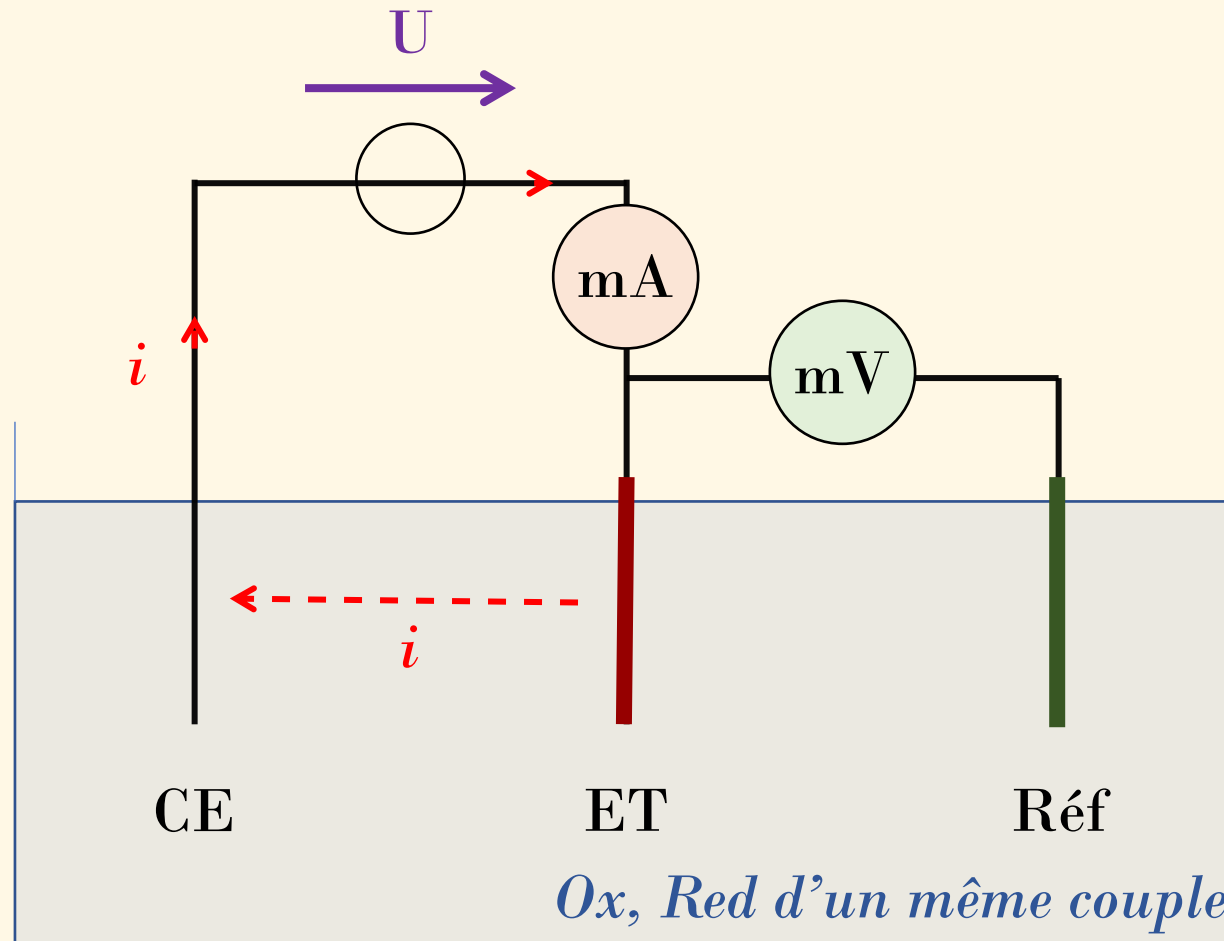


## *1.2) Lien entre intensité et vitesse de réaction*

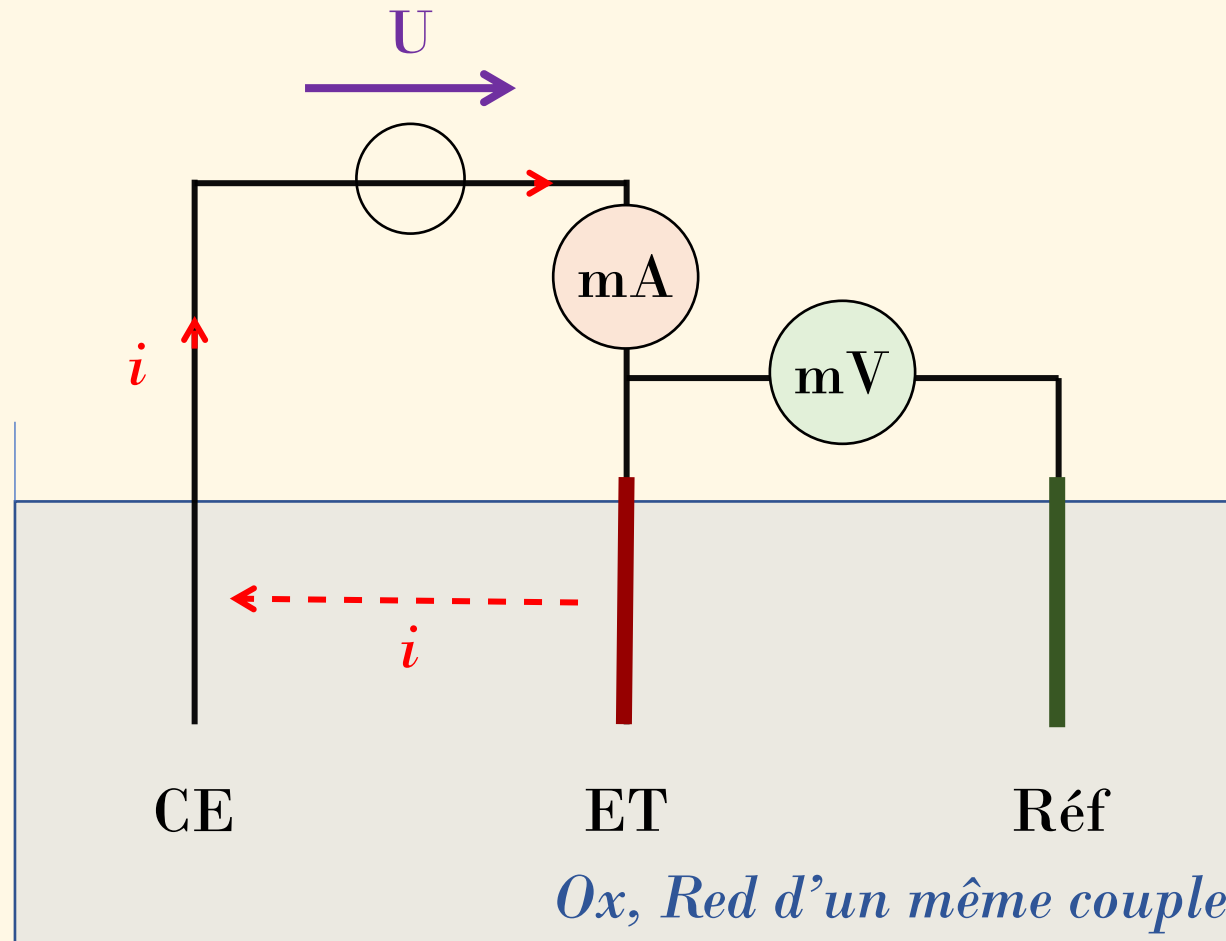
Le courant à l'électrode considérée sera d'autant plus élevé que :

- Le **nombre  $n$  d'électrons échangés** durant la réaction est grand,
- La **surface de l'électrode** où la réaction peut avoir lieu est grande,
- La **vitesse de réaction** est élevée.

# *Le montage à trois électrodes*



## Le montage à trois électrodes



*Aucun courant ne doit passer à travers l'électrode de référence !*



## II.1) Proche du potentiel d'équilibre : transfert de charge limitant

### *Définitions*

*Un couple est dit **rapide** si une petite variation de potentiel autour du potentiel d'équilibre résulte en une **variation d'intensité** mesurable.*

*Un couple est dit **lent** si une petite variation de potentiel autour du potentiel d'équilibre ne résulte en **aucune variation d'intensité** mesurable.*



## II.1) Proche du potentiel d'équilibre : transfert de charge limitant

### *Définition*

On appelle *surtension anodique*  $\eta_a$  (resp. *cathodique*  $\eta_c$ ) la *tension additionnelle* nécessaire par rapport au potentiel d'équilibre pour *mesurer une intensité positive* (resp. *négative*).

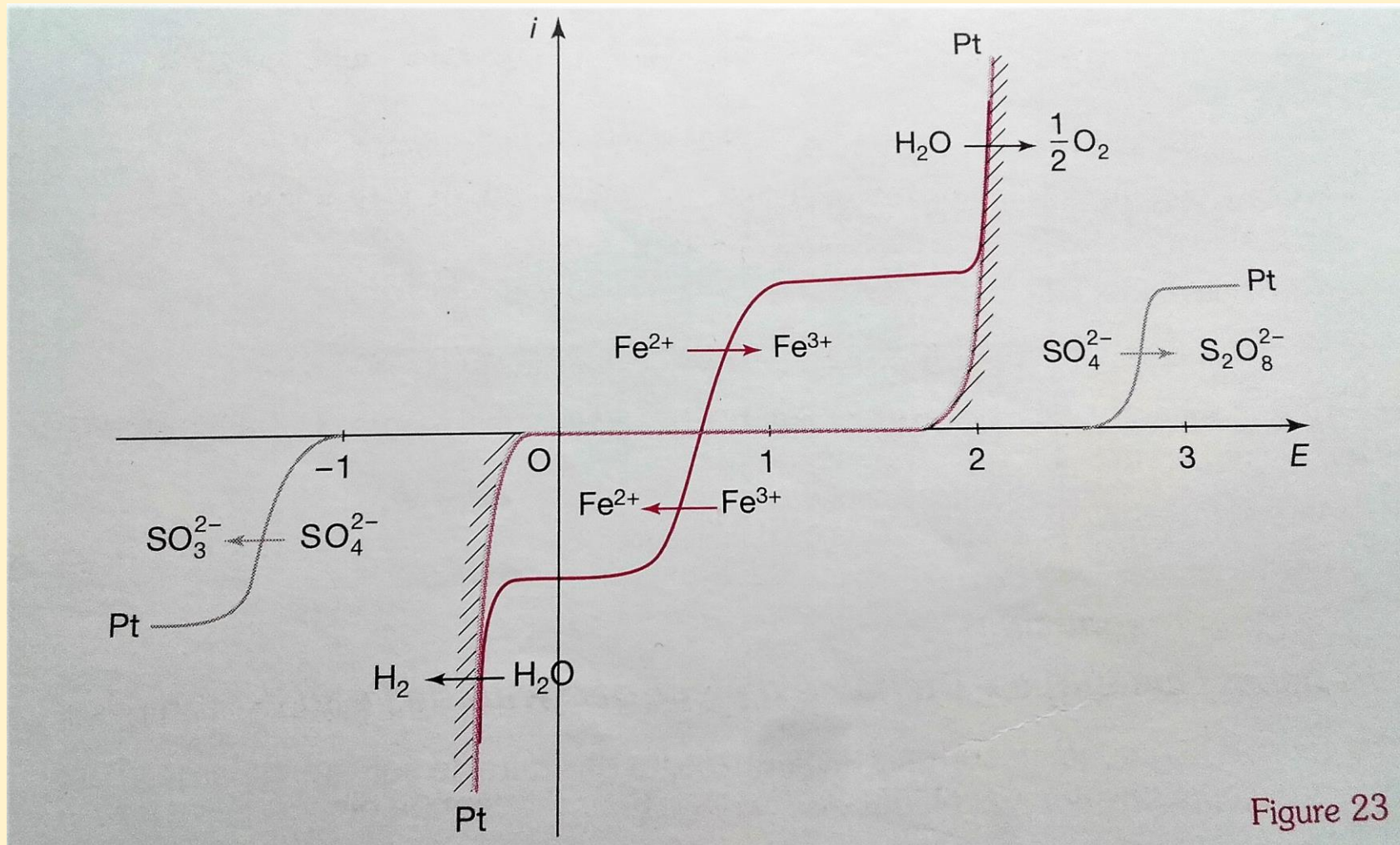


## *II.2) Paliers de diffusion*

Pas de palier de diffusion si :

- Le réactif considéré est le **métal de l'électrode**,
- Le réactif considéré est le **solvant**.

## II.3) Murs du solvant



L'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  est dit *électroinerte*.



# III) Transformations spontanées

Position du problème :

*Ox<sub>1</sub> mis en contact avec Red<sub>2</sub> va-t-il réagir ?*



### *III) Transformations spontanées*

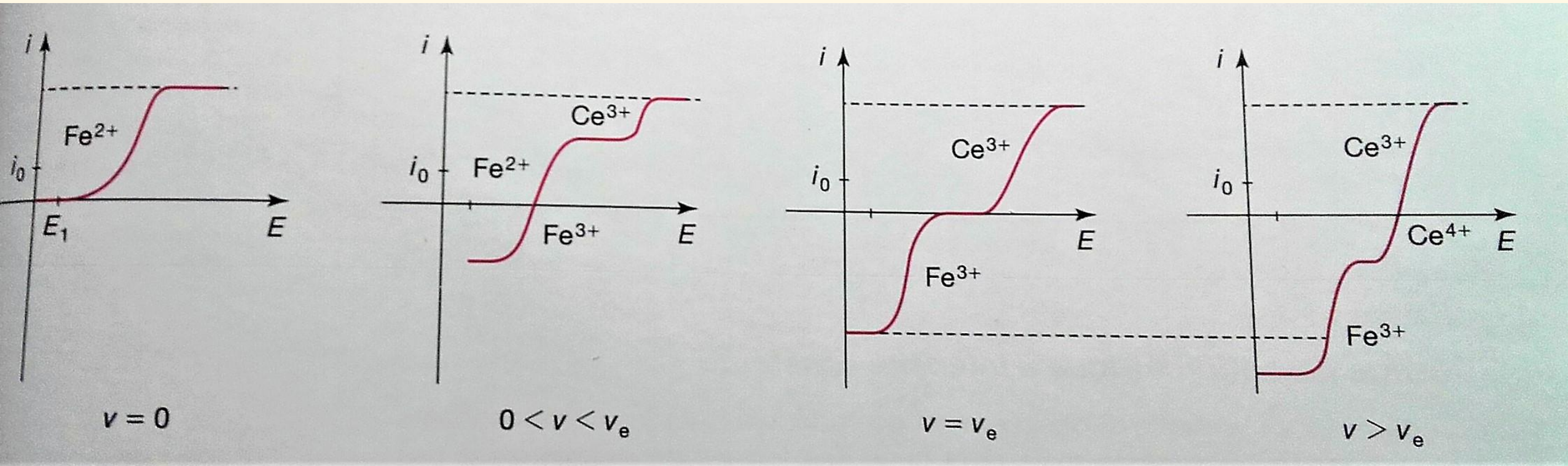
#### Conclusion

Pour qu'une réaction ait lieu **spontanément** entre un oxydant et un réducteur en solution, il faut qu'elle soit à la fois **thermodynamiquement** et **cinétiquement favorable**.





# Variation de la courbe $i$ - $E$ lors du titrage des ions ferreux par les ions cerriques



Depuis : *Chimie MP MP\* / PT PT\**, Grélias et Rédoglia, éditions Lavoisier