

Cinétique électrochimique

LC 28 – PT

Isabelle Safa

Objectifs pédagogiques

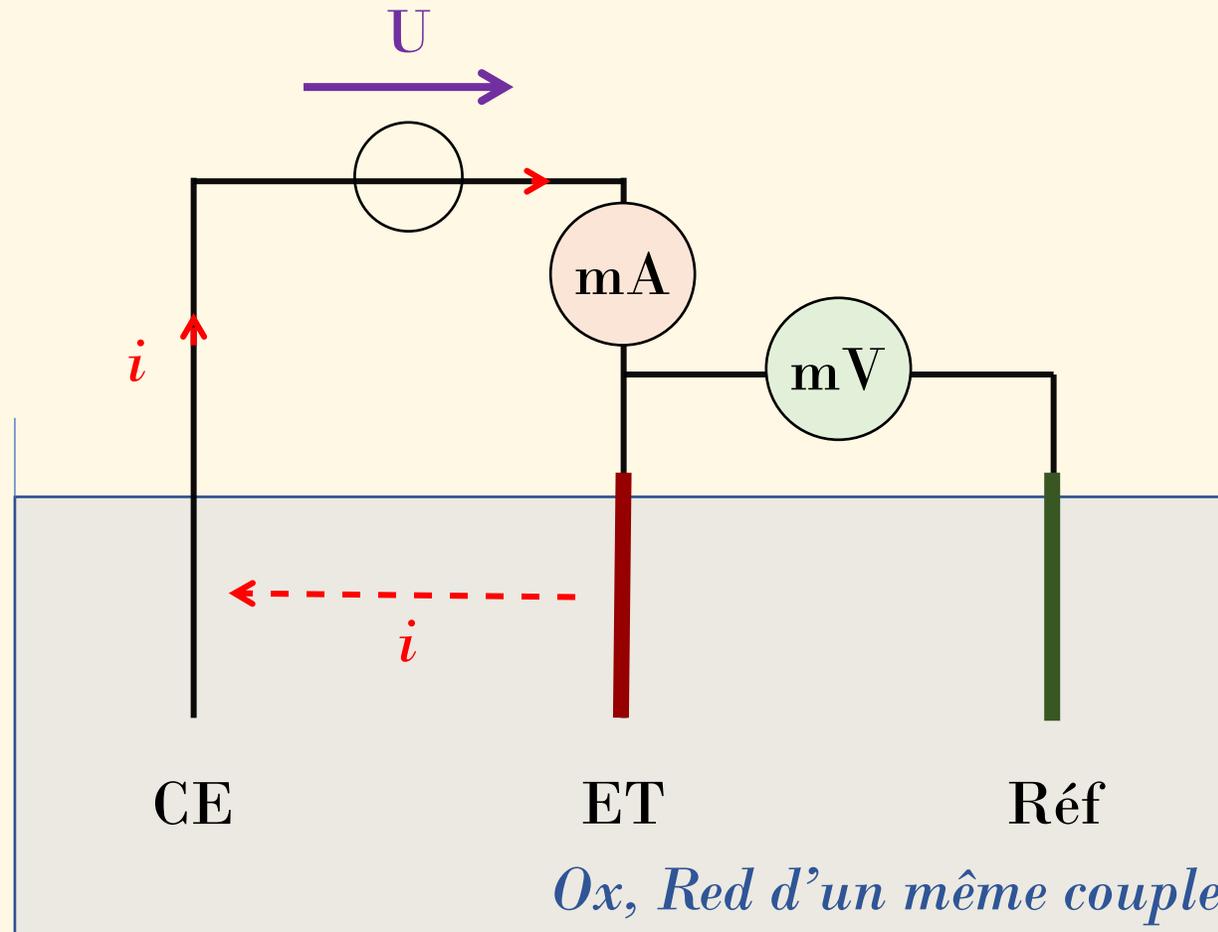
- Lire une courbe intensité-potentiel
- Pouvoir l'exploiter pour en déduire la cinétique des couples d'oxydoréduction mis en jeu
- Pouvoir prévoir si une réaction se passera spontanément ou non à l'aide de données

1.2) Lien entre intensité et vitesse de réaction

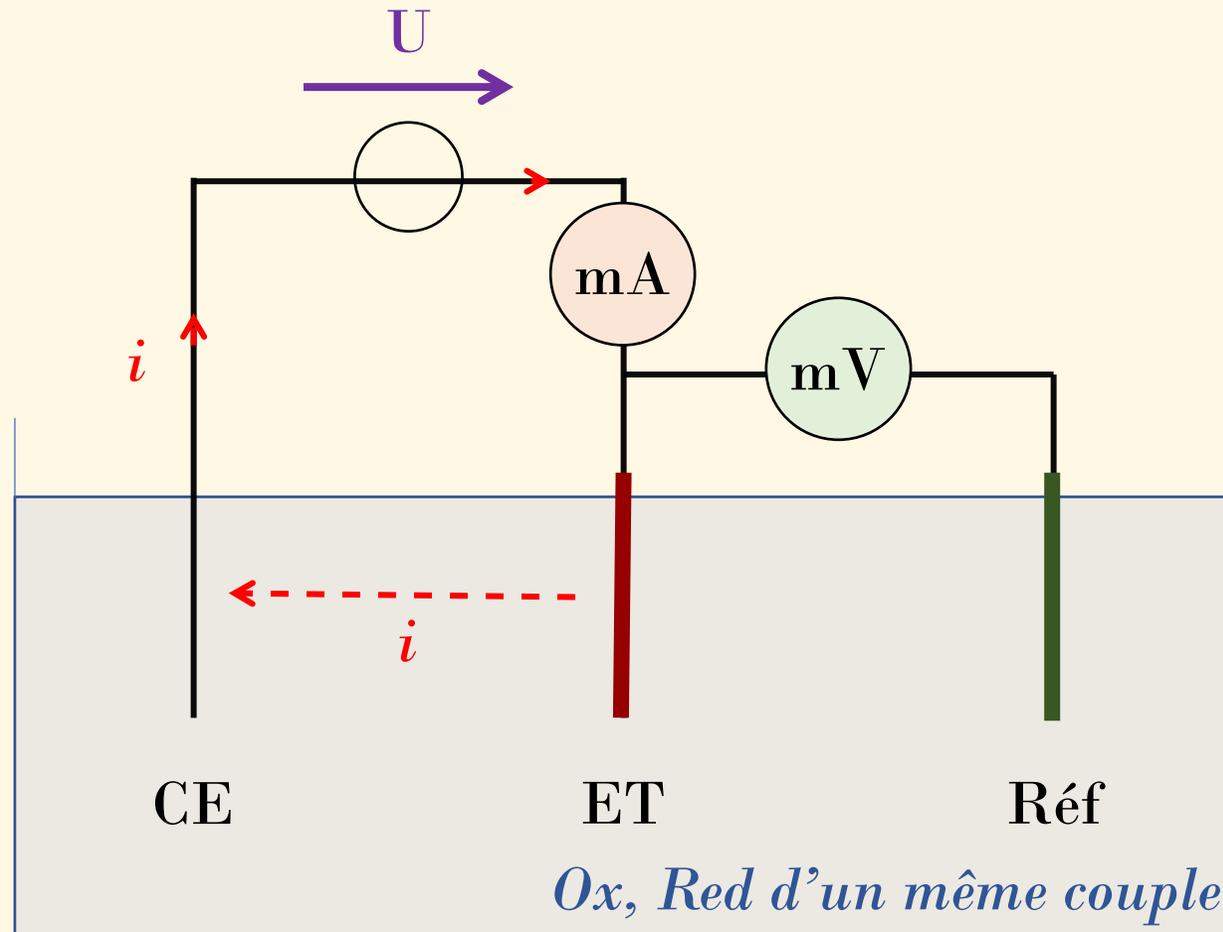
Le courant à l'électrode considérée sera d'autant plus élevé que :

- 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

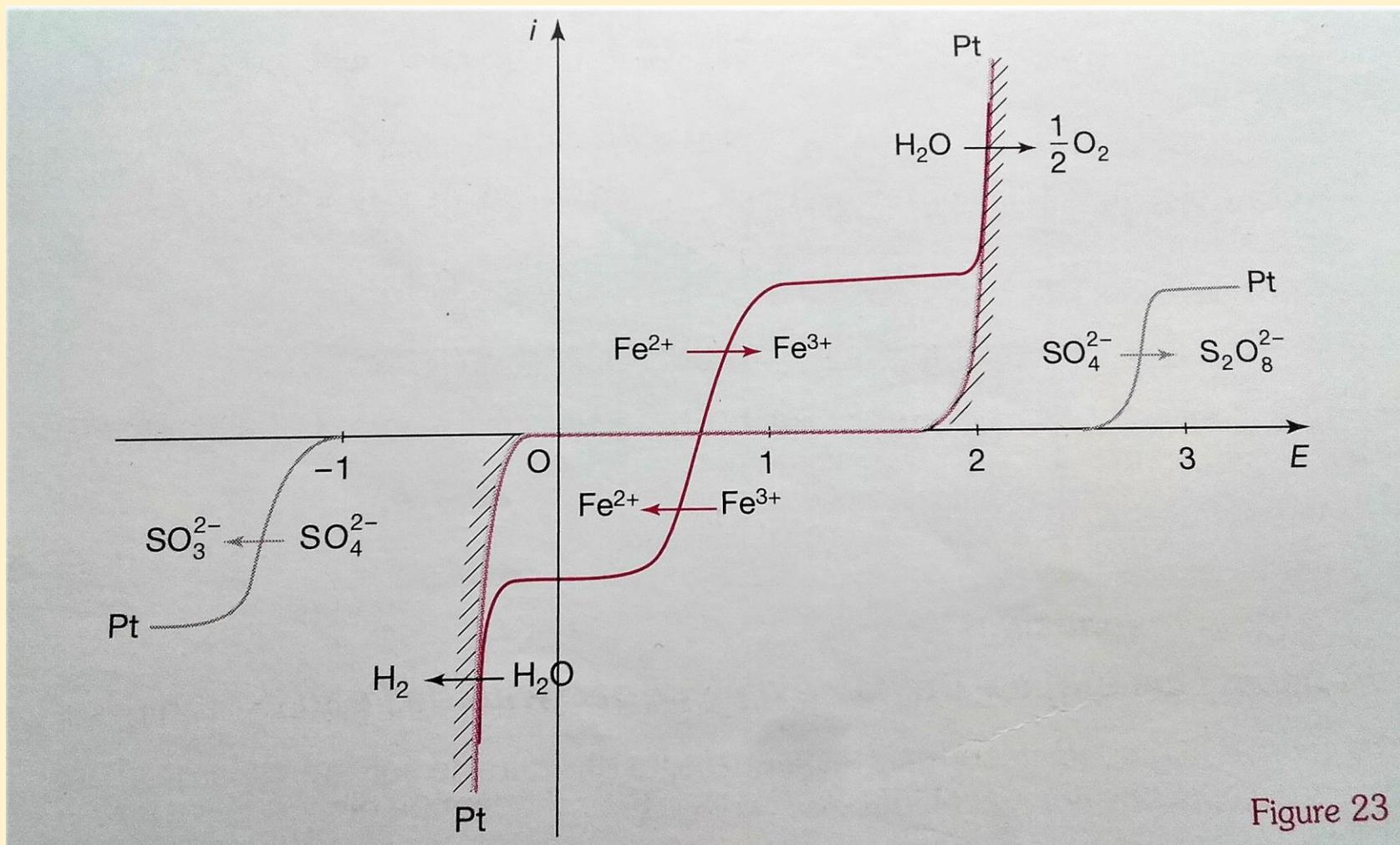
On appelle *surtension anodique* η_a (resp. *cathodique* η_c) la *tension additionnelle* nécessaire par rapport au potentiel d'équilibre pour *mesurer une intensité positive* (resp. *négative*).

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 SO_4^{2-} est dit *électroinerte*.

III) Transformations spontanées

Position du problème :

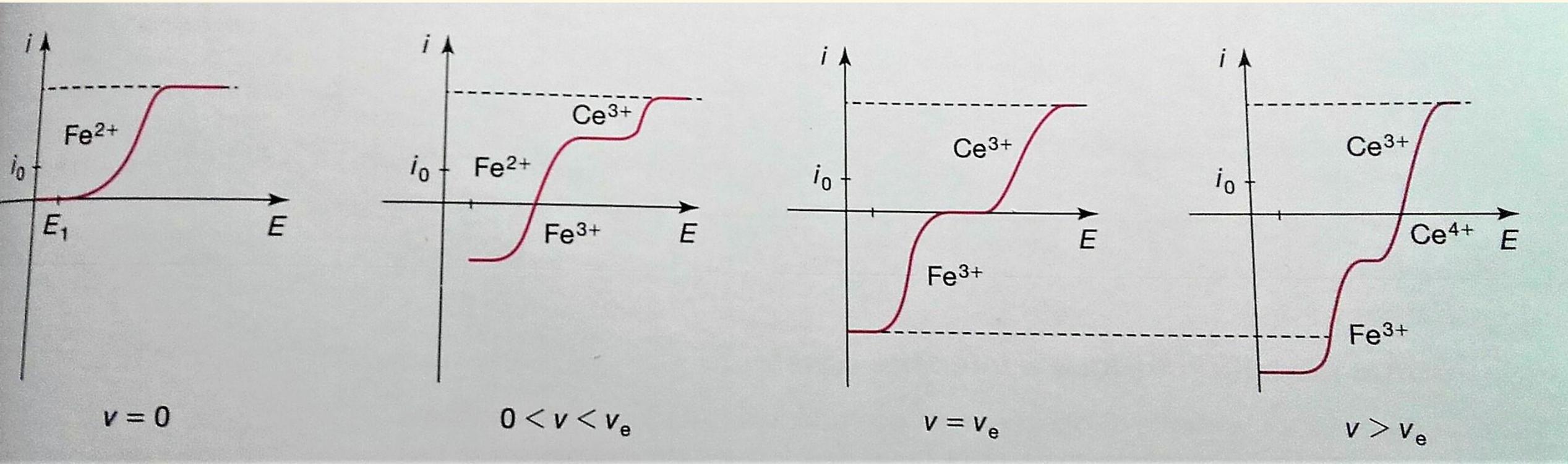
Ox₁ mis en contact avec Red₂ va-t-il réagir ?

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**, Grécias et Rédoglia, éditions Lavoisier