



BLAISE PASCAL  
PT 2019-2020

## Chapitre 14 – Électrochimie

# Cinétique électrochimique

### Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 1 « Approche qualitative de la cinétique électrochimique ».

Les caractéristiques générales des courbes courant-potentiel sont présentées sur différents exemples afin que les étudiants soient capables de proposer l'allure qualitative de courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies.

| Notions et contenus   | Capacités exigibles   |
|---|---|
| Surtension.   | Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.   |
| Allure des courbes intensité-potentiel ou densité de courant-potentiel :<br>▷ systèmes rapides et systèmes lents ;<br>▷ nature de l'électrode ;<br>▷ courant limite de diffusion ;<br>▷ vagues successives ;<br>▷ domaine d'inertie électrochimique du solvant. | Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.<br>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes intensité-potentiel.<br>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.<br>À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.<br>Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions.<br><b>Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes intensité-potentiel.</b> |
| Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.   | Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel.   |

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

### Au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2016 et 2017.
- ▷ Oral : régulièrement.

---

**Plan du cours**

---

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Réaction électrochimique</b>                                     | <b>3</b>  |
| I.1        | Définition . . . . .  | 3         |
| I.2        | Vitesse d'une réaction électrochimique . . . . .                    | 4         |
| I.3        | Étude expérimentale : montage à trois électrodes . . . . .          | 6         |
| <b>II</b>  | <b>Courbe intensité-potentiel d'un couple redox</b>                 | <b>8</b>  |
| II.1       | Oxydation, réduction et potentiel . . . . .                         | 8         |
| II.2       | Allure à faible courant : couples rapides et lents . . . . .        | 10        |
| II.3       | Allure à courant plus élevé : palier de diffusion . . . . .         | 10        |
| II.4       | Mise en pratique . . . . .  | 11        |
| <b>III</b> | <b>Courbes intensité-potentiel en présence de plusieurs couples</b> | <b>11</b> |
| III.1      | Vagues successives . . . . .  | 11        |
| III.2      | Mur du solvant . . . . .  | 12        |
| <b>IV</b>  | <b>Cinétique des transformations d'oxydoréduction spontanées</b>    | <b>13</b> |
| IV.1       | Approche thermodynamique : rappels de PTSI . . . . .                | 13        |
| IV.2       | Approche cinétique . . . . .  | 15        |

L'électrochimie est le domaine à l'interface entre l'électricité et la chimie. Il s'agit d'un domaine dont les applications sont d'importance cruciales : piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi électrolyse (métallurgie), corrosion (rouille).

## I - Réaction électrochimique

### I.1 - Définition



On appelle **réaction électrochimique** un transfert d'électrons entre un métal appelé **électrode** et une solution ionique appelée **électrolyte**.

↪ réaction **hétérogène** entre une phase solide et une phase liquide, qui a lieu à l'**interface** entre l'électrode et l'électrolyte.

**Remarque :** Le métal fait souvent partie d'un couple redox commun avec un des ions de l'électrolyte, mais ce n'est pas toujours le cas.

Si une réaction électrochimique transforme

▷ un oxydant en un réducteur :



▷ un réducteur en un oxydant :

Espace 1

Espace 2

Exemples de réactions électrochimiques : voir figure 1.

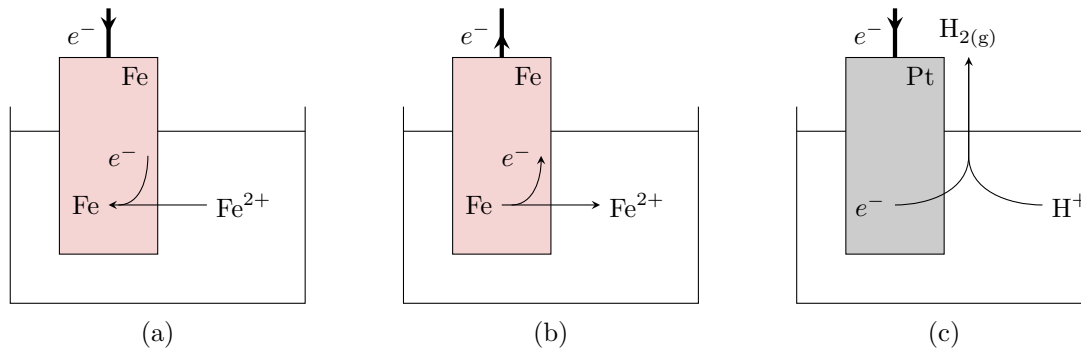


Figure 1 – Schéma de principe des exemples de réactions électrochimiques.

▷ Solution aqueuse contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans laquelle on place une lame de fer solide :  
→ si un dispositif extérieur amène des électrons (figure 1a) :

→ si un dispositif extérieur est capable de capter des électrons (figure 1b) :

Espace 3

Espace 4

- ▷ Solution aqueuse acide dans laquelle on plonge une électrode de platine Pt (métal inerte) : si un dispositif extérieur amène des électrons (figure 1c),

Espace 5

🔥🔥🔥 **Attention !** Les équations de réaction électrochimiques ont le goût, l'odeur, la couleur des demi-équations d'oxydoréduction mais ce n'en sont pas !

- ▷ demi-équation d'oxydoréduction : les électrons sont formels et ne sont là que pour indiquer des variations de nombre d'oxydation ;  
 ▷ équation de réaction électrochimique : les électrons sont bien réels et circulent l'électrode métallique sous forme d'un courant électrique.

## 1.2 - Vitesse d'une réaction électrochimique

**Idée de physique :** La vitesse d'une réaction est définie par  $d\xi/dt$  ... mais  $\xi$  est une grandeur extensive, qui ne permet pas de comparer deux réactions entre elles. Il est donc nécessaire de se ramener à une définition intensive.

### a) Vitesse surfacique de réaction

#### • Rappel : cas d'une réaction en volume

Pour une réaction en phase homogène (c'est-à-dire toutes les espèces en solution), on définit la **vitesse volumique de réaction**

Espace 6

On peut alors relier  $\xi$  aux quantités de matière des différentes espèces impliquées dans la transformation via un bilan de matière : pour une réaction

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

on peut montrer que

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

où  $\nu_i$  est le nombre stoéchiométrique algébrique de l'espèce  $A_i$ .

#### • Cas d'une réaction en surface

Dans le cas d'une réaction électrochimique, la transformation n'a lieu qu'en surface de l'électrode. Ce n'est donc pas par le volume de la solution qu'il faut normaliser pour obtenir une vitesse intensive pertinente mais par la surface  $S$  de l'électrode.

On appelle **vitesse surfacique** ou **vitesse spécifique** d'une réaction électrochimique

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt},$$

où  $S$  est la **surface active** de l'électrode impliquée dans la réaction, c'est-à-dire la surface en contact avec la solution.

**Remarque :** La surface active correspond à la surface mouillée de l'électrode.

**b) Lien à l'intensité**

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons. Le but de ce paragraphe est d'établir un lien entre la vitesse de la réaction électrochimique et « la vitesse de l'échange d'électrons », c'est-à-dire l'intensité circulant dans l'électrode.

• **Avancement et quantité d'électrons échangés**

Reprenons l'exemple de l'oxydation du fer et procédons au bilan de matière de la réaction électrochimique.

🔥🔥🔥 **Attention !** La cas « électrons » du tableau d'avancement correspond à la quantité de matière d'électrons libérés ... évidemment pas à la quantité de matière totale d'électrons présents dans le système.

|   |                 |   |                              |   |                  |
|---|-----------------|---|------------------------------|---|------------------|
|   | Fe              | = | Fe <sup>2+</sup>             | + | 2 e <sup>-</sup> |
| I | n <sub>Fe</sub> |   | n <sub>Fe<sup>2+</sup></sub> |   | 0                |
| F |                 |   |                              |   |                  |

Lien entre l'avancement  $\xi$  et le nombre de moles  $n_e$  d'électrons libérés dans l'électrode :

Espace 7

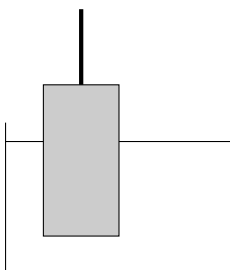
**Généralisation :** pour une réaction électrochimique au cours de laquelle un nombre d'électrons  $\nu_e$  est échangé ( $\nu_e$  est le nombre stœchiométrique algébrique des électrons), l'avancement est proportionnel à la quantité de matière algébrique  $n_e$  d'électrons libérés dans l'électrode,

$$n_e = \nu_e \xi \quad \text{donc} \quad \xi = \frac{n_e}{\nu_e}$$

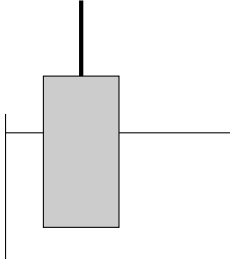
• **Convention d'orientation pour l'intensité**

L'intensité est une grandeur algébrique : il faut préciser une convention d'orientation.

En électrochimie, le courant est compté positivement lorsqu'il est orienté du circuit extérieur vers l'électrode de travail.



▷ Si l'électrode est le lieu d'une oxydation (anode) :



▷ Si l'électrode est le lieu d'une réduction (cathode) :

Espace 8

Espace 9

- **Bilan de charge pour l'électrode**

Procédons à un bilan de charge électrique pour l'électrode entre deux instants  $t$  et  $t + dt$ .

▷ Charge entrant via l'interface avec la solution :

Espace 10

▷ Charge entrant par le circuit extérieur :

Espace 11

L'électrode est un conducteur ohmique, elle donc constamment neutre (on le justifiera dans les cours d'électromagnétisme). On en déduit :

Espace 12

- **Conclusion**

En introduisant dans le résultat précédent la vitesse surfacique de réaction ( $S$  est la surface active de l'électrode),

$$\frac{d\xi}{dt} = S v_s \quad \text{d'où} \quad i = e \mathcal{N}_A \nu_e S v_s .$$

Pour se ramener à une grandeur intensive, on peut utiliser l'intensité par unité de surface de l'électrode, nommée **densité de courant** par analogie avec l'électromagnétisme,

$$j = \frac{i}{S} = e \mathcal{N}_A \nu_e v_s .$$



La vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité  $i$  traversant l'électrode, ou de façon équivalente à la densité surfacique de courant  $j$  à l'interface métal/solution.

**Avantages et inconvénients :**

- ▷ l'intensité  $i$  est une grandeur extensive, mais elle est aisée à mesurer ;
- ▷ la densité de courant  $j$  est une grandeur intensive mais sa mesure est compliquée car il est en général très difficile de connaître précisément la surface active de l'électrode.

**c) Facteurs cinétiques**

Outre les traditionnels température et pression, la vitesse d'une réaction électrochimique est fortement affectée par l'état de surface de l'électrode (polissage, porosité, impuretés en surface, etc.). Le potentiel électrique  $E$  auquel est portée l'électrode joue également un rôle prépondérant.

### 1.3 - Étude expérimentale : montage à trois électrodes

**Objectif :** étudier expérimentalement la cinétique d'une réaction électrochimique à une électrode d'intérêt, appelée **électrode de travail**, en particulier l'influence du potentiel  $E$ .

↪ objectif : mesurer  $i$  en fonction de  $E$ .

- **Contre-électrode ou électrode auxiliaire**

L'électrode doit rester globalement neutre, et on admet qu'il en est de même pour la solution : il ne peut pas y avoir formation ni consommation d'ions à une électrode s'il n'y pas apport d'autres ions dans la solution pour compenser.

↪

Espace 13

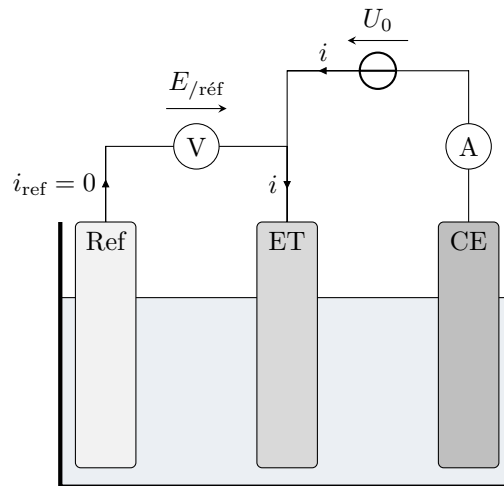


Figure 2 – Montage à trois électrodes.

En plus de l'électrode de travail, on ajoute donc une **contre-électrode**, qui est là pour garantir l'électroneutralité et « fermer le circuit ». Ces deux électrodes sont reliées par un générateur de fém réglable, et d'un ampèremètre pour mesurer l'intensité.

La conservation de l'électroneutralité de la solution impose que l'électrode de travail et la contre-électrode soient parcourues des courants  $i$  opposés : il y a donc une deuxième réaction électrochimique qui a lieu à la surface de la contre-électrode. Celle-ci ne doit pas affecter le comportement du système : on ne veut étudier que l'électrode de travail. On admet que c'est l'électrode pour laquelle  $j$  est le plus élevé qui impose son comportement à l'ensemble.

Espace 14

↪ on choisit une contre-électrode de grande surface, par exemple en forme de demi-cylindre alors que l'électrode de travail est un fil.

### • Électrode de référence

Le générateur impose une tension  $U_0$  entre l'électrode de travail et la contre-électrode ... mais cette tension n'est pas facilement reliable aux caractéristiques du couple redox. Pour accéder au potentiel redox du couple, il faut mesurer la tension entre l'électrode de travail et, théoriquement, l'ESH (électrode standard à hydrogène, électrode fictive), ou en pratique entre l'électrode de travail et une électrode de référence, dont le potentiel est parfaitement connu.

Pour que son potentiel soit connu, une électrode de référence ne doit être parcourue par aucun courant : on place donc un simple voltmètre (impédance d'entrée infinie donc aucun courant ne le traverse) entre les deux.

**Remarque :** se reporter au TP sur le dosage du sérum physiologique pour un rappel sur les électrodes de référence.

### • En pratique

La mesure de courbes intensité-potentiel se fait grâce à un potentiostat : l'utilisateur indique un potentiel  $E$ , et l'appareil ajuste la tension  $U_0$  jusqu'à ce que ce potentiel soit atteint grâce à un circuit électronique fait de comparateurs et de rétroactions. Il mesure et affiche alors l'intensité.

↪ même si ce n'est pas tout à fait exact, on dit que le potentiel est « imposé » et l'intensité « mesurée ».

## II - Courbe intensité-potentiel d'un couple redox

Une courbe intensité-potentiel représente l'intensité  $i$  d'une réaction électrochimique en fonction du potentiel  $E$  du couple qui réagit à une électrode. On utilise selon les cas des courbes  $i - E$  ou des courbes  $j - E$ .

Ce sont des courbes fondamentalement expérimentales (contrairement à des diagrammes potentiel-pH), qu'il est impossible à notre niveau de prédire théoriquement : on se contentera de prévoir les allures ou d'interpréter des courbes données.

↪ une courbe  $i - E$  n'a de pertinence que dans un contexte donné, qui tient compte notamment de toutes les autres espèces présentes (ou absentes) de la solution.

### II.1 - Oxydation, réduction et potentiel

#### a) Rappel : loi de Nernst



La loi de Nernst donne le potentiel redox d'un couple lorsque l'équilibre chimique est atteint.

Elle ne s'applique pas lorsqu'une réaction est en cours,  
et n'est donc plus valable dès lors que l'électrode est parcourue par un courant non-nul.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Par convention, les potentiels standard sont tabulés à  $\text{pH} = 0$  : la loi de Nernst doit toujours être écrite à partir d'une équation équilibrée avec  $\text{H}^+$ , jamais avec  $\text{HO}^-$ .

*Remarque :  $0,059 \text{ V}$  est une approximation numérique à  $298 \text{ K}$  de  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10$ .*

#### Exercice C1 : Loi de Nernst

Écrire la loi de Nernst relative aux couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .



## b) Conséquences pour les courbes intensité potentiel

## • Un exemple pour comprendre

Raisonnons sur le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On suppose partir d'un état initial d'équilibre, puis à l'aide d'un montage à trois électrodes, on impose un potentiel  $E = E_1$ . Comment le couple redox réagit-il ?

Espace 16

## • Généralisation

La courbe intensité-potentiel d'un couple redox est toujours telle que

▷ si  $E = E_{\text{Nernst}}$  :

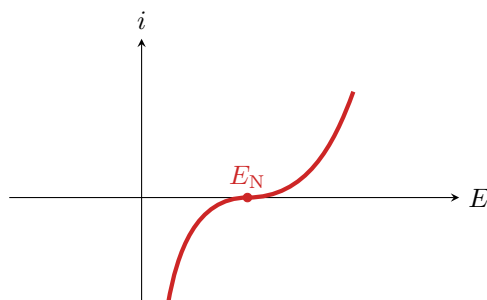
Espace 17

▷ si  $E > E_{\text{Nernst}}$  :

Espace 18

▷ si  $E < E_{\text{Nernst}}$  :

Espace 19

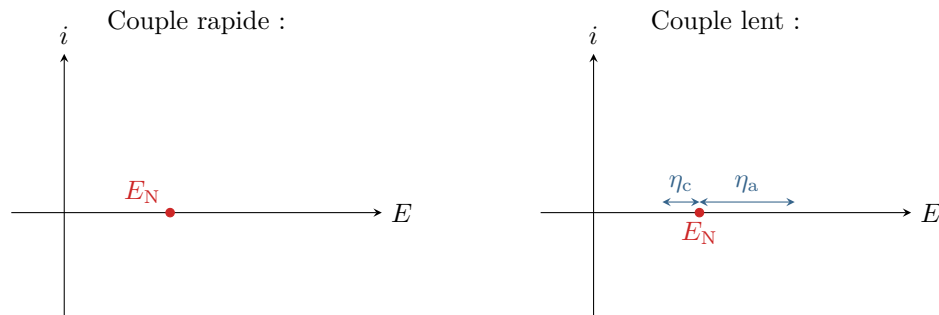


## II.2 - Allure à faible courant : couples rapides et lents

Plusieurs mécanismes peuvent impacter la vitesse d'une réaction électrochimique. Tant que le courant est faible, la réaction électrochimique est **limitée par le transfert de charge** entre la solution et le métal. Deux comportements sont possibles :

- ▷ pour certains couples, le transfert de charge se fait facilement et l'intensité devient non négligeable pour des très faibles écarts de potentiel par rapport au potentiel de Nernst : le couple est dit **rapide** ;
- ▷ pour d'autres couples, le transfert de charge est plus difficile et l'intensité ne devient conséquente que lorsque le potentiel est nettement éloigné du potentiel de Nernst : le couple est alors dit **lent**.

On appelle **surtension anodique  $\eta_a$**  (cathodique  $\eta_c$ ) la différence de potentiel à imposer par rapport au potentiel Nernst pour que l'intensité devienne non nulle en oxydation (réduction).



### Remarques :

- ▷ Le critère «  $i$  devient non négligeable » ne être qu'un critère approximatif, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés : il existe des définitions plus rigoureuses, mais on se contentera d'un critère qualitatif.
- ▷ Les surtensions peuvent être différentes en oxydation et en réduction, en revanche un couple lent dans un sens ne peut pas être rapide dans l'autre. On dit qu'un couple rapide « ne présente pas de surtension ».
- ▷ Dans le cas où aucune des deux espèces du couple n'est l'électrode, les surtensions peuvent dépendre de la nature de l'électrode utilisée : il est alors nécessaire de la préciser. Par exemple, le couple  $H^+/H_2$  en réduction présente une surtension de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.

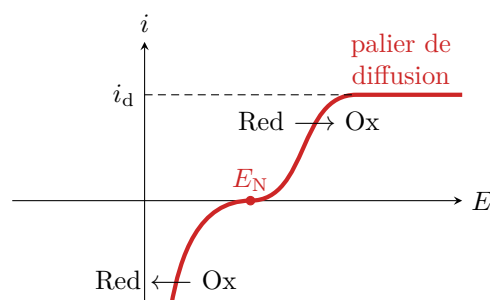
## II.3 - Allure à courant plus élevé : palier de diffusion

Lorsque le courant est plus élevé, c'est-à-dire lorsque le transfert de charge est rapide, un autre facteur peut intervenir : si l'espèce consommée à l'électrode est un ion alors la vitesse de la réaction électrochimique peut être limitée par le temps mis par cet ion pour atteindre l'électrode.

↪ la réaction est dite **limitée par transfert de matière**

Ce temps de transport de matière est contrôlé par les caractéristiques de la solution (interactions intermoléculaires dans la phase liquide), et il est indépendant du potentiel de l'électrode.

Lorsque la cinétique électrochimique est dominée par le transfert de matière, le courant prend une valeur indépendante du potentiel appelée **courant limite de diffusion**. La courbe intensité-potentiel atteint alors un **palier de diffusion**.



⚠ **Attention !** Un palier de diffusion n'est atteint que si l'espèce consommée est un soluté. En particulier, les courbes  $i - E$  ne présentent pas de palier de diffusion :

- ▷ lorsque c'est le métal de l'électrode qui est lui-même consommé ;
- ▷ lorsque c'est le solvant qui réagit.

**Facteurs d'influence du courant limite de diffusion :**

Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement diffusif et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté.

La densité de courant limite de diffusion est indépendante de la surface active de l'électrode, mais l'intensité limite lui est proportionnelle :  $i_d = j_d S$ .

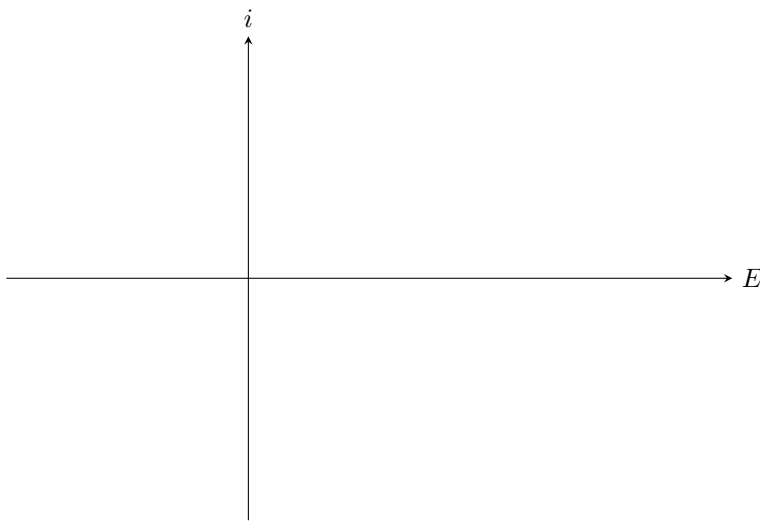
Le courant limite de diffusion est proportionnel au nombre d'électrons échangés.

Agiter la solution permet d'accélérer le transfert de matière et donc d'augmenter le courant limite de diffusion.

**II.4 - Mise en pratique****Exercice C2 : Courbe intensité-potentiel du cuivre**

Le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est un couple rapide. Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potentiel pour une concentration  $[\text{Cu}^{2+}] = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis pour  $[\text{Cu}^{2+}] = 2C_0$  en supposant la solution non agitée.

Donnée :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

**III - Courbes intensité-potentiel en présence de plusieurs couples****III.1 - Vagues successives**

Lorsque plusieurs couples peuvent réagir à une même électrode, alors les intensités de chaque réaction électrochimique s'ajoutent.

**Graphiquement** : superposition des courbes  $i - E$  de chaque couple, sachant que le potentiel d'une électrode est toujours unique.

↪ allure en **vagues successives** d'oxydation et de réduction.

**Exemple** : voir figure 3.

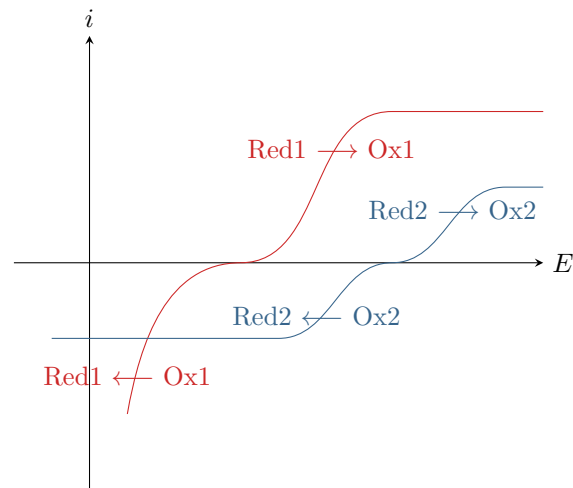


Figure 3 – Vagues successives dues à la présence de plusieurs couples.

### III.2 - Mur du solvant

L'eau est un ampholyte redox : elle peut régir aussi bien en tant qu'oxydant qu'en tant que réducteur. Il est donc indispensable de prendre en compte ces propriétés pour le tracé de courbes intensité-potential en solution aqueuse.

- L'eau comme oxydant : couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Espace 20



Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est exactement équivalent au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

- L'eau comme réducteur : couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Espace 21

- Courbe intensité potentiel pour l'eau

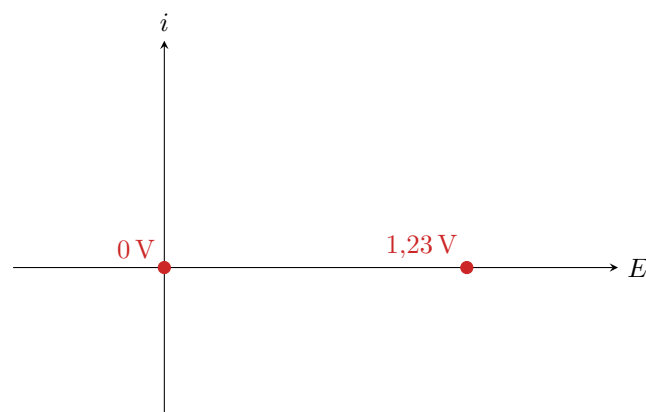


Figure 4 – Courbe intensité potentiel de l'eau.

Les couples de l'eau sont lents, voire très lents, sur la plupart des électrodes : ils présentent généralement des surtensions cathodiques de l'ordre de plusieurs centaines de millivolt. Comme l'eau est le solvant, il n'y a pas de palier de diffusion.

Le domaine de potentiel compris entre les deux vagues en réduction et en oxydation de l'eau est appelé **domaine d'inertie électrochimique de l'eau**. Les deux vagues forment les **murs du solvant**.

- Conséquence sur les courbes intensité-potentiel

Illustration : voir figure 5.

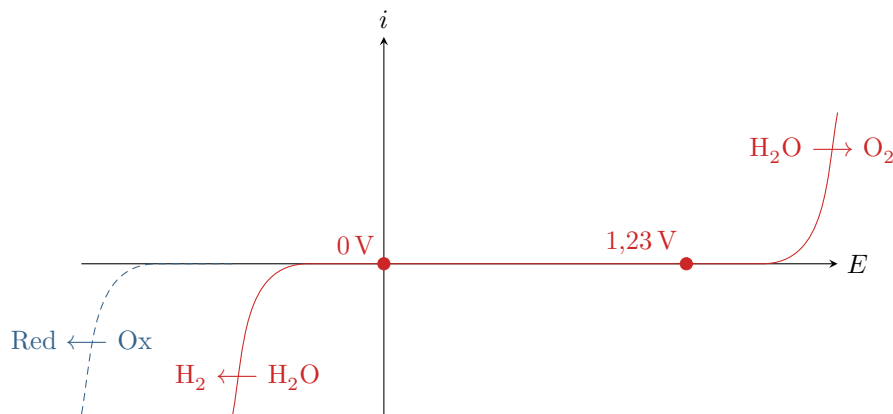


Figure 5 – Courbe intensité-potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Espace 22

### Généralisation :



Il est impossible de réaliser des transformations à un potentiel hors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

**Conséquence importante :** tous les paliers de diffusion se terminent sur le mur du solvant.

## IV - Transformations d'oxydoréduction spontanées

On s'est jusqu'à présent limité aux réactions électrochimiques, c'est-à-dire ayant lieu à la surface d'une électrode. En fait, les courbes intensité-potentiel apportent davantage d'information sur la faisabilité de transformations d'oxydoréduction au sens le plus général.

### Rappel préalable et très important :



Dans un système électrochimique, le potentiel d'oxydoréduction  $E$  prend une unique valeur, identique pour tous les couples.

Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, cette valeur est contrainte par les lois de Nernst relatives à chaque couple.

Lorsque la réaction est en cours, elle est contrainte par les courbes intensité-potentiel.

### IV.1 - Approche thermodynamique : rappels de PTSI

Le critère thermodynamique de possibilité d'une transformation d'oxydoréduction se traduit qualitativement par la comparaison des potentiels standard des couples en présence. Cette comparaison se fait graphiquement via l'utilisation de diagrammes de prédominance ou de la règle du gamma.

- Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance est traditionnellement un diagramme horizontal, dont l'abscisse est le potentiel redox de la solution.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Il s'agit bien du potentiel d'oxydoréduction, à ne pas confondre avec le potentiel *standard*.

**Remarque :** il est parfois nécessaire de choisir des conventions de tracé, en particulier quand le réducteur est un métal, mais le potentiel frontière est toujours de l'ordre du potentiel standard.

**Exemple :** diagramme de prédominance du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Loi de Nernst :

Espace 23

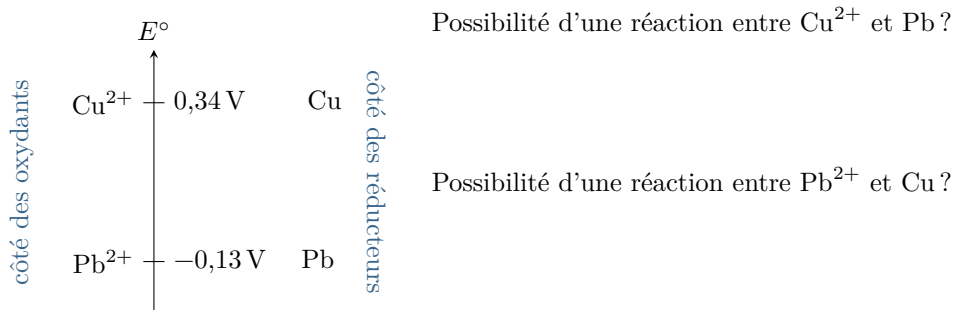
Conséquence :

Espace 24

Tracé du diagramme :

### • Règle du gamma

La règle du gamma utilise traditionnellement un axe vertical, correspondant au potentiel standard du couple.



Espace 25

Espace 26

### • Application à la prévision des réactions

#### Exercice C3 : Prévision qualitative de réactions d'oxydoréduction

- 1 - Construire les diagrammes de prédominance relatifs aux couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $E^\circ = -0,44 \text{ V}$ ) et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $E^\circ = 0,80 \text{ V}$ ).
- 2 - Par étude de ces diagrammes, indiquer si un fil de fer et un fil d'argent sont stables dans une solution acide.
- 3 - Retrouver ce résultat par la « règle du gamma ».

### • Constante d'équilibre

#### Exercice C4 : Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Raisonnons sur la réaction entre les ions permanganate et les ions fer II.

Données : potentiels standards à 298 K

▷ couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :  $E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$  ;

▷ couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$ ).

- 1 - Justifier que l'on considère le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  plutôt que  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .
- 2 - Écrire l'équation bilan de la réaction et la loi d'action des masses associée.
- 3 - En raisonnant sur l'unicité du potentiel de Nernst à l'équilibre, exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard.

## Généralisation :

La constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit

$$K = 10^{\frac{n [E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]}{0,059}}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

Plus les potentiels standard sont différents plus la réaction (entre espèces incompatibles) est thermodynamiquement favorisée.

L'expression est à savoir donner directement. Le seul piège est d'inverser la position des potentiels standard de part et d'autre du signe  $-$ , mais c'est très facile à contrôler par superposition de diagrammes de stabilité : si les espèces sont incompatibles, alors  $K^\circ > 1$ .

**Ordre de grandeur** : quelques dixièmes de volt d'écart dans les potentiels standard suffit à donner une réaction quantitative.

## IV.2 - Approche cinétique

Considérons une réaction spontanée sans circuit extérieur : la charge ne pouvant s'accumuler, les électrons doivent être « produits » et « consommés » à la même vitesse.

↪ conséquence :

Espace 27

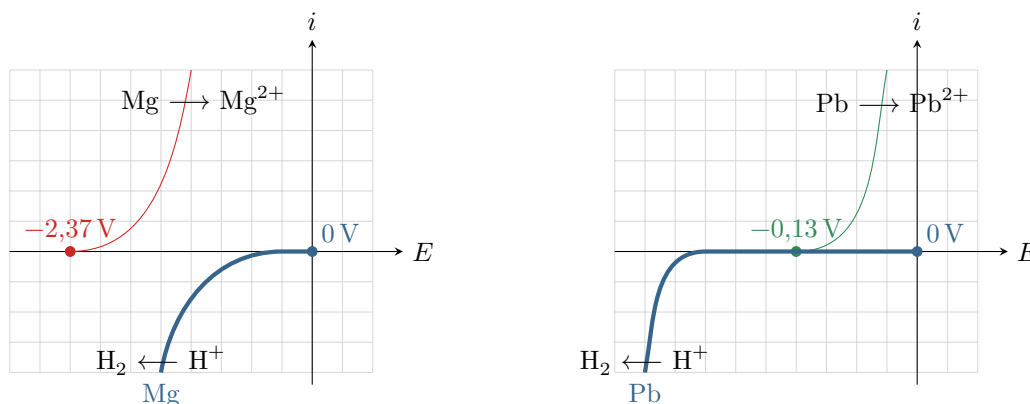
Cette contrainte s'ajoute à celle de l'unicité du potentiel.

On appelle **potentiel mixte**  $E_m$  la valeur du potentiel redox du système pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte.

## Exercice C5 : Blocage cinétique

On étudie la stabilité du magnésium (couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ ,  $E_1^\circ = -2,37\text{ V}$ ) et du plomb (couple  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ,  $E_2^\circ = -0,13\text{ V}$ ) en milieu acide (couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E_3^\circ = 0\text{ V}$ ). La surtension cathodique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est nettement plus élevée sur le plomb que sur le magnésium.

- 1 - Montrer que ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles.
- 2 - Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le magnésium. Conclure.
- 3 - Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le plomb. Conclure.



**Remarque :** dans le second cas, le potentiel mixte prend une valeur « non unique » : on dit qu'il n'est pas défini.



Une réaction permise par la thermodynamique n'a réellement lieu que s'il existe un potentiel mixte, pour lequel les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue et non nuls.

Dans le cas contraire, on dit qu'il y a **blocage cinétique**.

**Attention !** La cinétique peut empêcher des réactions permises par la thermodynamique, mais la réciproque n'est pas vraie : une réaction thermodynamiquement impossible n'aura jamais lieu grâce à la cinétique.