
Chapitre 15

Cinétique des réactions d'oxydoréduction - Courbes intensité-potentiel

Objectifs : Exploiter les courbes intensité-potentiel afin de décrire les phénomènes d'oxydoréduction.

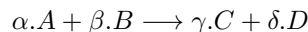
Table des matières

I Cinétique des réactions rédox	2
I.1 Relation courant vitesse	2
I.2 Electrode seule	3
I.3 Montage à trois électrodes	5
II Courbes intensité-potentiel	6
II.1 Facteurs cinétiques - Mécanismes d'oxydoréduction	6
II.2 Vagues successives	9
II.3 Domaine d'activité d'une espèce	10
II.4 Couples rapides et couples lents	12
III Utilisation des courbes intensité potentiel	13
III.1 Conservation de la charge - potentiel mixte	13

I Cinétique des réactions rédox

I.1 Relation courant vitesse

Considérons la réaction modèle :



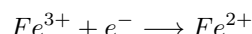
Définition :

On appelle **vitesse de réaction** la grandeur notée v exprimée en mol.s^{-1} par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

Exemple :

Oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate. Pour ceci écrivons les deux demi-équations rédox :



La réaction bilan s'obtient en multipliant par 7 la demi-équation rédox du fer :

	MnO_4^-	+	$7.\text{Fe}^{2+}$	-	+	$8.H^+$	$\longrightarrow$	Mn	+	$7.\text{Fe}^{3+}$	+	$4.H_2O$
EI	n_0		n_0			n_0						
Eint	$n_0 - d\xi$		$n_0 - 7.d\xi$			$n_0 - 8.d\xi$		$d\xi$		$7.d\xi$		$4.d\xi$

Par définition : $v = \frac{d\xi}{dt}$, à partir de là on peut déterminer la vitesse de disparition de Fe^{2+} ou la vitesse d'apparition de Fe^{3+} par exemple.
 $n(\text{Fe}^{2+}) = n_0 - 7.\xi$:

i- $\frac{dn(\text{Fe}^{2+})}{dt} = -7 \frac{d\xi}{dt} = -7.v$. Vitesse de disparition de Fe^{2+} .

ii- $\frac{dn(\text{Fe}^{3+})}{dt} = 7.v$. Vitesse d'apparition de Fe^{3+} .

Propriété :

Pour traduire la cinétique d'une réaction d'oxydoréduction on étudie la vitesse des échanges électroniques entre les espèces oxydantes et les espèces réductrices.

Cette cinétique se traduit alors par un courant de réaction I en Ampère tel que :

$$I = -n.F.v$$

avec n le nombre d'électrons échangé et v la vitesse de réaction.

Expliquons ceci à l'aide de l'exemple précédent :

	Fe^{2+}	$\longrightarrow$	Fe^{3+}	+	e^-
EI	n_0				
Eint	$n_0 - d\xi$		$d\xi$		$d\xi$

La vitesse d'échange des électrons est donnée par :

$$v(e^-) = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn(e^-)}{dt}$$

La charge totale échangée au cours de la réaction d'oxydation du fer(II) est : $dq = -n \cdot \mathcal{F} \cdot d\xi$ pour un avancement $d\xi$ de la réaction. Alors :

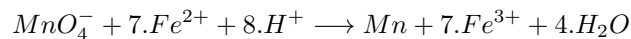
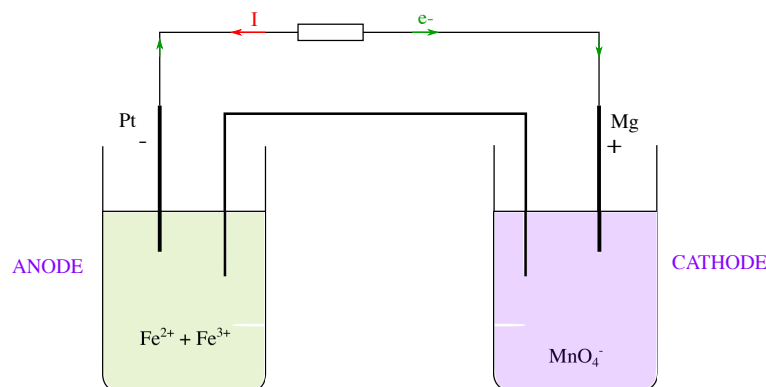
$$\frac{dq}{dt} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

$$I = -n \cdot \mathcal{F} \cdot v$$

Pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , $n = 1$ alors : $I = \mathcal{F} \cdot v$.

I.2 Electrode seule

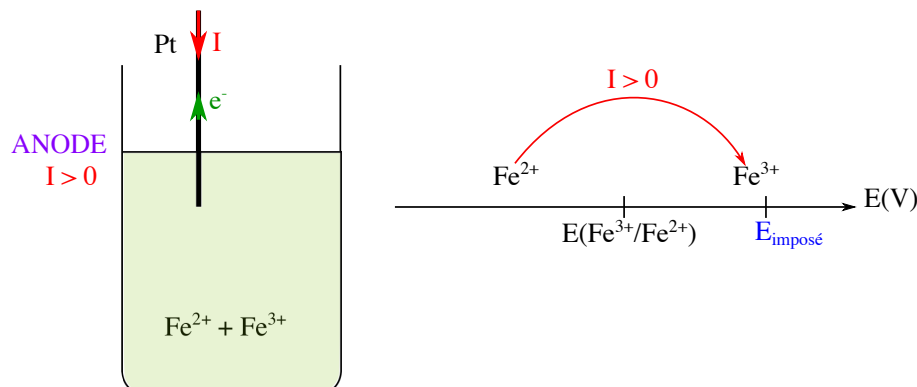
Nous avons déjà vu qu'un système siège d'une réaction d'oxydoréduction spontanée mettant en jeu deux couples dans une même solution est équivalent à une pile constituée de deux électrodes contenant chacun des couples. Considérons une telle pile pour la réaction modèle précédente.



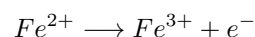
- Si $I = 0$: le potentiel de chaque électrode est donnée par la formule de Nernst. Pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

- Considérons l'électrode de fer seule.



Pour que cette électrode soit une **anode** il suffit qu'elle soit le siège d'une oxydation :



alors des électrons sortent de l'électrode, c'est-à-dire qu'un courant électrique **entre** dans cette électrode. Les ions fer(II) sont oxydés en ions fer(III), le potentiel de l'anode est tel que :

$$E_{anodique} > E_{Nernst}$$

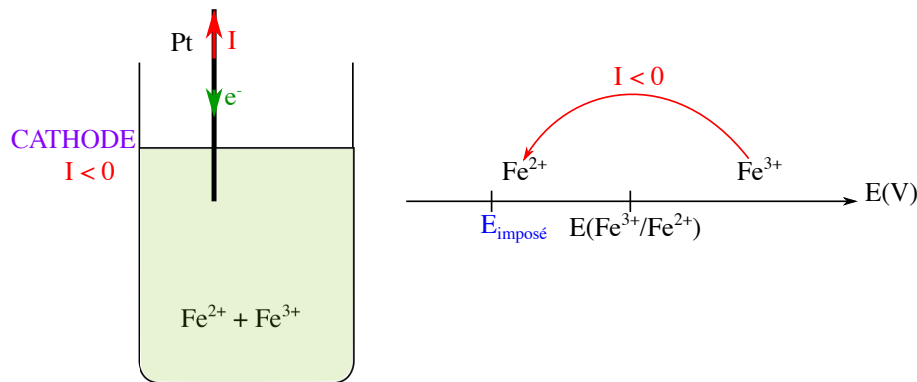
Propriété :

On retiendra qu'une anode est le lieu de l'oxydation. Hors équilibre une anode est siège d'un courant $I_{anodique} > 0$, la vitesse d'oxydation est telle que :

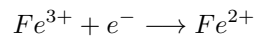
$$I_{anodique} = n \cdot \mathcal{F} \cdot v_{ox}$$

Remarque :

Pour l'électrode de fer $v_{ox} = \frac{I_{anodique}}{\mathcal{F}} > 0$. En pratique pour réaliser une anode, il faut imposer à l'électrode un potentiel supérieur au potentiel de Nernst. C'est-à-dire faire en sorte que le potentiel de l'électrode soit dans le domaine de prédominance de l'oxydant.



Pour que cette électrode soit une **cathode** il suffit qu'elle soit le siège d'une réduction :



alors les électrons rentrent dans l'électrode, c'est-à-dire qu'un courant électrique **sort** de cette électrode. Les ions fer(III) sont réduits en ions fer(II), le potentiel de la cathode est tel que :

$$E_{cathodique} < E_{Nernst}$$

Propriété :

On retiendra qu'une cathode est le lieu d'une réduction. Hors équilibre, le courant sort de la cathode, il est négatif $I_{cathodique} < 0$.

La vitesse de réduction est telle que :

$$I_{cathodique} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot v_{red}$$

Remarque :

En pratique pour réaliser une cathode il faut imposer à l'électrode un potentiel plus petit que le potentiel de Nernst. C'est-à-dire faire en sorte que le potentiel de l'électrode soit dans le domaine de prédominance du réducteur.

Pour l'exemple de l'électrode de fer on trouve : $v_{red} = -\frac{I_{cathodique}}{\mathcal{F}} > 0$ et on remarque que :

$$v_{red} = v_{ox}$$

Propriété :

Pour une électrode donnée, les échanges électroniques sont aussi rapide dans le sens de l'oxydation que dans le sens de la réduction.

L'équilibre d'oxydoréduction est un équilibre dynamique, c'est-à-dire que l'oxydation et la réduction ont lieu simultanément à la même vitesse à l'équilibre.

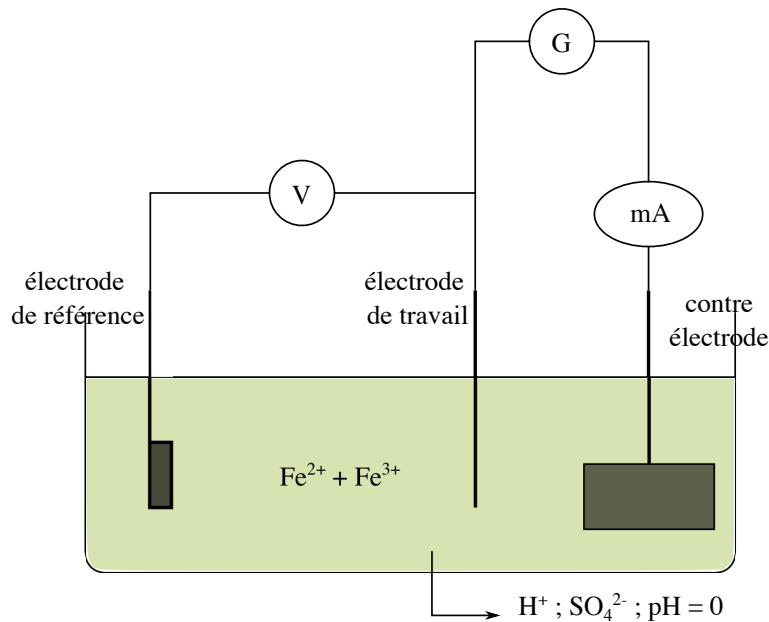
I.3 Montage à trois électrodes

La partie précédente met en évidence qu'une même électrode peut soit être une anode, alors son potentiel est dans le domaine de prédominance de l'oxydant et elle est siège d'un courant $I > 0$; soit être une cathode, alors son potentiel est dans le domaine de prédominance du réducteur et elle est siège d'un courant $I < 0$.

On souhaite pouvoir représenter ces domaines de prédominance à courant non nul, deux contraintes s'imposent :

- i- il faut pouvoir imposer un potentiel à l'électrode et mesurer la différence de potentiel par rapport à une référence connue afin d'en déduire le potentiel d'électrode ;
- ii- il faut pouvoir mesurer le courant entrant ou sortant de l'électrode sans faire circuler de courant dans l'électrode de référence sans quoi son potentiel n'est plus une référence.

Pour cela on utilise le montage dit : **montage à trois électrodes**.



Electrode de référence :

C'est une électrode dont le potentiel est constant tant qu'aucun courant ne la traverse. Par mesure d'une différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence on retrouve le potentiel de l'électrode de travail.

$$E(\text{travail}) = ddp - E(\text{référence})$$

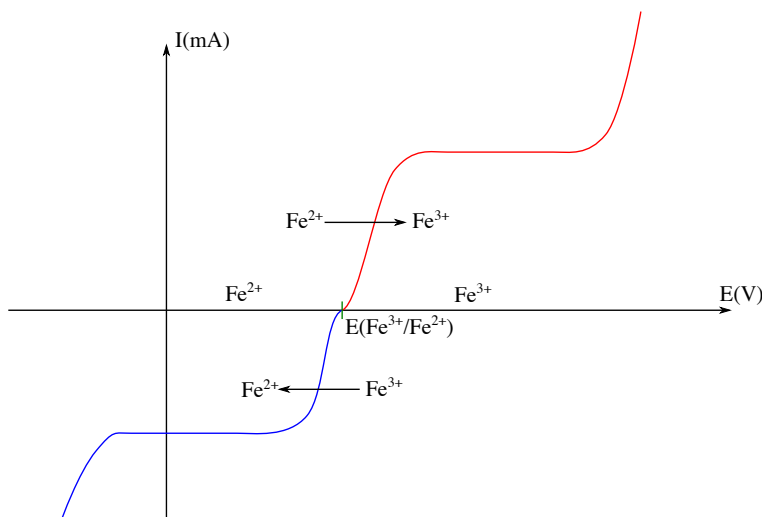
Contre électrode :

Il s'agit d'une électrode faite d'un métal inerte tel que sa surface ne soit pas limitante pour les échanges électrochimiques. Elle permet la mesure du courant circulant dans l'électrode de travail. Si elle est une anode alors l'électrode de travail est une cathode, et vice-versa.

Electrode de travail :

Il s'agit de l'électrode sur laquelle on veut mesurer les phénomènes cinétiques. Un courant y entre ou en sort en fonction du changement de polarité du générateur réglable G .

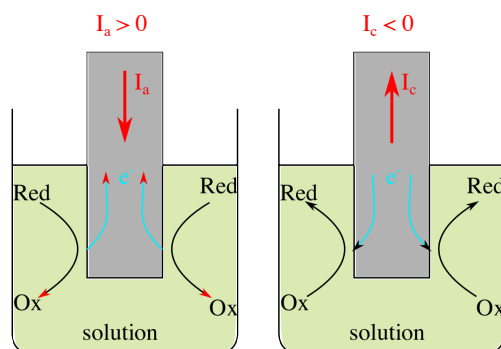
Lors de l'utilisation d'un montage à trois électrodes on relève pour plusieurs valeurs de la différence de potentiel mesurée par le voltmètre, le courant traversant l'électrode de travail, on trace une courbe intensité-potential :



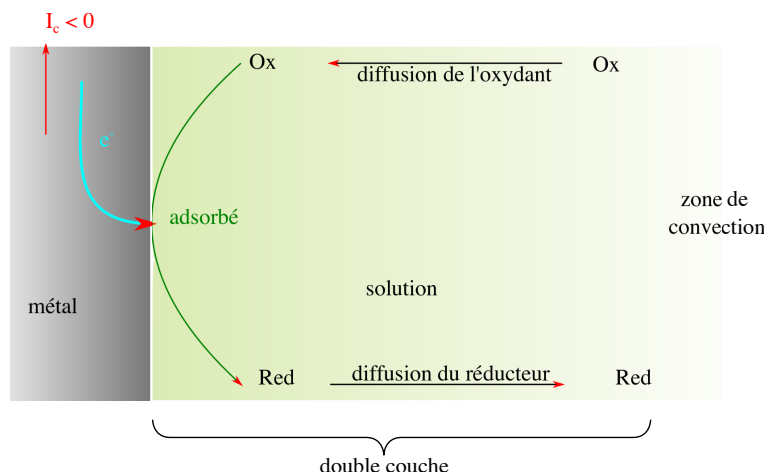
II Courbes intensité-potentiel

II.1 Facteurs cinétiques - Mécanismes d'oxydoréduction

Au sein d'une électrode les réactions d'oxydoréduction sont localisées au voisinage du conducteur métallique permettant la conduction des électrons. On cherche à ici à identifier les facteurs physiques ayant une influence sur la cinétique d'oxydoréduction.



Que l'électrode soit une anode ou une cathode, il faut que les espèces en solution "s'approchent" du conducteur métallique pour échanger un électron. Reçu par l'oxydant à la cathode et laissé par le réducteur à l'anode. Alors, en plus d'un mécanisme complexe d'échange d'électron à la surface du conducteur métallique il existe également des mécanismes d'approche des espèces chimiques qui peuvent limiter la cinétique d'oxydoréduction.



On peut identifier plusieurs étapes lors d'une réaction d'oxydoréduction à une électrode :

i- Transfert de matière :

1- La convection : déplacement des molécules sous l'effet de l'agitation. Pour que la réaction ne soit pas cinétiquement limitée par la convection on agite modérément la solution.

2- La migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique entre les électrodes. Pour que la migration ne limite pas la cinétique, on introduit un électrolyte support. Par exemple de l'acide sulfurique pour un $pH = 0$.

3- La diffusion : proche du conducteur métallique, un déficit en oxydant (par exemple) crée une différence de concentration entre oxydant et réducteur. Pour s'approcher du conducteur l'oxydant diffuse vers sa surface. Cette diffusion est limitante pour les réactions d'oxydoréduction.

ii- Transformation chimique :

Elle a lieu dans une zone entourant le conducteur métallique, appelée double couche. C'est dans cette partie que la diffusion des réactifs prédomine sur les autres modes de transport de matière. D'une épaisseur de quelque μm .

iii- Transfert de charges :

Il se produit à la surface du conducteur métallique, le réactif est adsorbé à la surface sur laquelle ce produit l'échange d'électron. L'efficacité du transfert de charges est fonction de la surface du conducteur.

On peut identifier différents facteurs cinétiques :

- S surface du conducteur en contact avec la solution.
- T température.
- E le potentiel cause du phénomène de migration.
- C_i la concentration des espèces cause du phénomène de diffusion.

Propriété :

L'intensité du courant traversant le conducteur métallique I_a ou I_c est fonction d'un nombre limité de facteurs cinétiques :

$$I = k(T, E, S) \cdot f(C_i)$$

avec k une constante dont la valeur dépend de T , E et S , et f une fonction des concentrations.

Remarque :

Comme la cinétique est fonction de la surface S , plutôt que de travailler avec des courants, on travaille avec des densités

surfiques :

$$\begin{aligned} I_a &\longrightarrow j_a \text{ A.m}^{-1} & j_a &= \frac{I_a}{S} \\ I_c &\longrightarrow j_c \text{ A.m}^{-1} & j_c &= \frac{I_c}{S} \end{aligned}$$

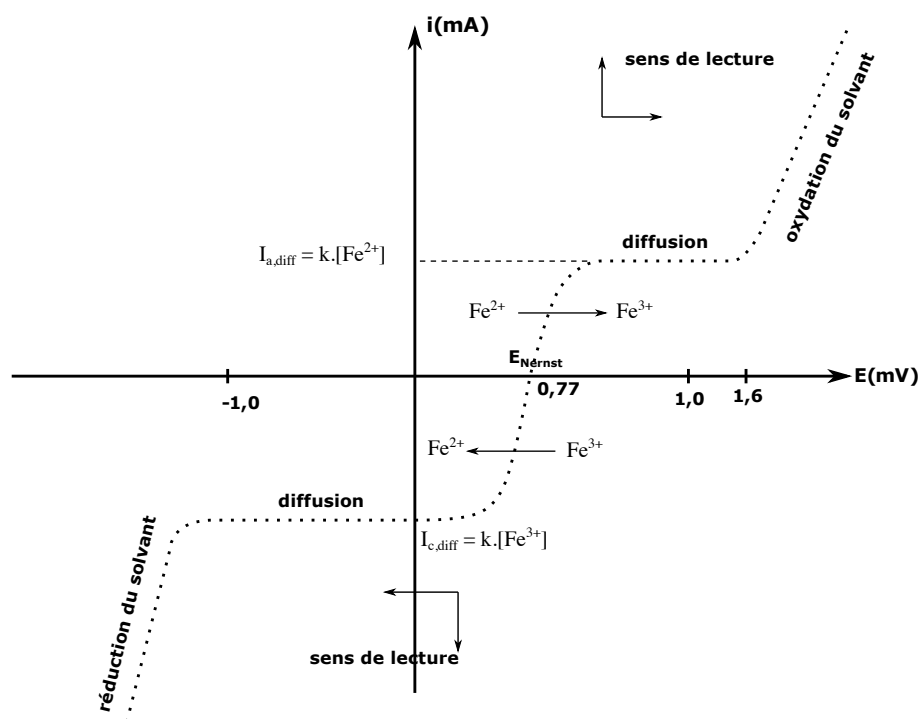
Définition :

On appelle **vitesse surfacique de réaction** :

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

et

$$j = n.F.v_s$$



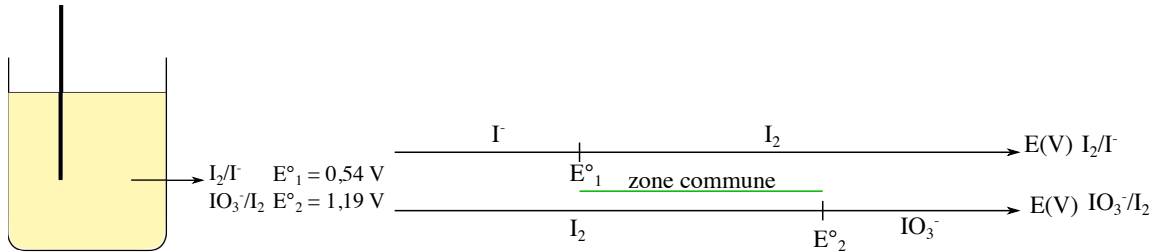
Propriété :

Les courbes intensité-potentiel anodique et cathodique associées à un couple redox présentent des paliers de diffusion dont les intensités sont proportionnelles à la concentration en réactif :

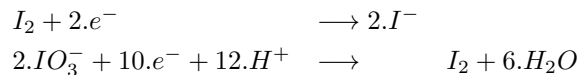
$$\begin{aligned} I_{a,diff} &= k.[Red] \\ I_{c,diff} &= k.[Ox] \end{aligned}$$

Si l'une des espèces n'est pas présent en solution, alors il n'y a pas de palier de diffusion associé. Notamment pour les réducteurs solides, il n'y a pas de palier de diffusion anodique.

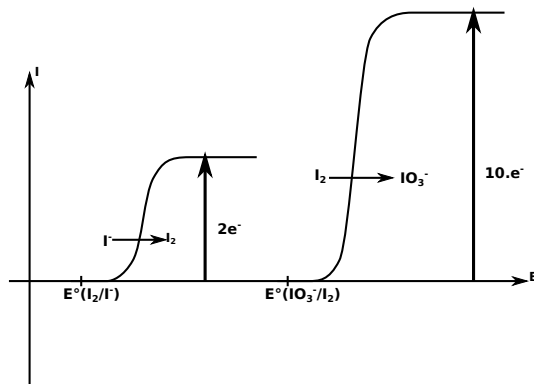
II.2 Vagues successives



Considérons deux couples de l'iode dans une même solution : I_2/I^- et IO_3^-/I_2 . Les nombres d'oxydation respectifs sont : $n.o(I_2) = 0$; $n.o(I^-) = -I$ et $n.o(IO_3^-) = +V$. Les demi-équations redox étant :



Dans l'hypothèse où : $[I_2] = \frac{[I^-]}{2} = \frac{[IO_3^-]}{2}$ on trouve que les potentiels d'équilibre sont : E_1° et E_2° . Et pour simplifier on considère que notre électrode est une anode.



Si on augmente le potentiel E de l'anode depuis la valeur $E = 0\text{ V}$ alors un courant commence à entrer dans l'électrode dès que $E > E_1^\circ$. Ce courant est un courant anodique alors il y a oxydation de I^- en I_2 . Comme $E < E_2^\circ$, I_2 n'est pas encore oxydé en IO_3^- .

Au fur et à mesure que l'opérateur augmente la valeur du potentiel la valeur du courant augmente. Jusqu'à atteindre la valeur du courant de diffusion :

$$I_{a,diff,1}$$

Puis $E \geq E_2^\circ$, le diiode I_2 est à son tour oxydé en IO_3^- , le courant augmentant en même temps que le potentiel jusqu'à atteindre le courant limite de diffusion :

$$I_{a,diff,2}$$

A priori l'amplitude en intensité des paliers de diffusion n'est pas la même quand bien même : $[I_2] = \frac{[I^-]}{2} = \frac{[IO_3^-]}{2}$. L'amplitude de ces paliers est également fonction du nombre d'électrons échangés par les couples en jeu.

Le courant est une grandeur additive, s'il existe plusieurs espèces électroactive en solution les courants anodiques ou cathodiques respectifs s'ajoutent. La courbe intensité-potentiel résultante est la superposition des deux vagues successives telles que :

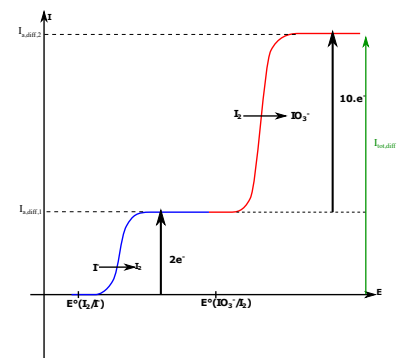
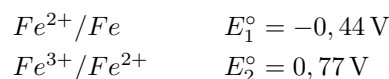
$$I_{tot,diff} = I_{a,diff,1} + I_{a,diff,2}$$

Propriété :

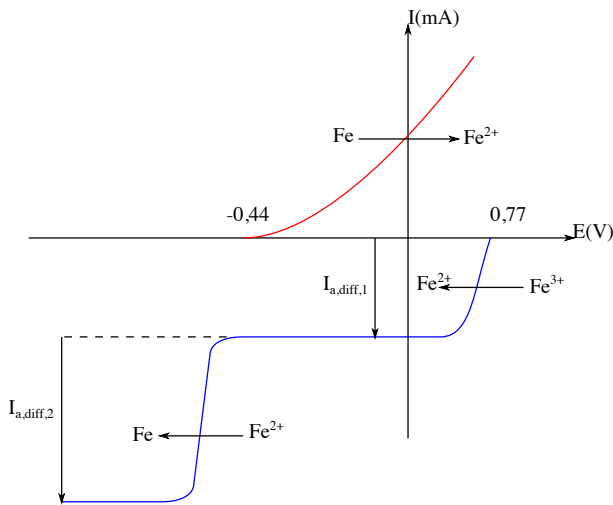
La valeur du courant limite de diffusion dépend également du nombre d'électrons échangés par le couple considéré.

Exemple :

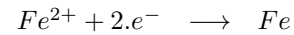
Considérons une électrode de fer, contenant les espèces : $Fe_{(s)}$, Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les couples à considérer sont :



On fait l'hypothèse que $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$. Les vagues anodique et cathodique ont l'aspect suivant :



Lors de la réduction cathodique on observe bien deux vagues successives qui se superposent puisque deux réductions sont possibles :



Ces deux vagues sont séparées par un palier de diffusion, c'est la concentration l'espèce $[Fe^{3+}]$ qui donne la valeur limite du courant de diffusion pour le premier palier, puis $[Fe^{2+}]$ pour le second, en plus du nombre d'électrons échangés.

Sur la vague cathodique on remarque l'absence d'un palier de diffusion anodique. En effet l'espèce $Fe_{(s)}$ qui pourrait donner la valeur du courant limite de diffusion est solide. Elle ne peut donc pas participer à la diffusion, en revanche le conducteur métallique Fe , réducteur du couple Fe^{2+}/Fe permet de disposer en "toute proportion" d'espèce réductrice pour l'oxydation anodique.

Propriété :

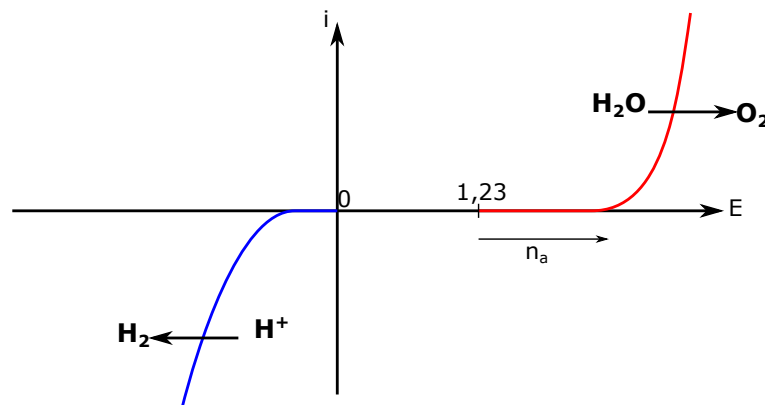
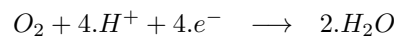
Lorsque l'une des espèces oxydante ou réductrice constitue le conducteur métallique d'une électrode, on observe pas de palier de diffusion de cette espèce.

II.3 Domaine d'activité d'une espèce

Toutes les réactions étudiées ont lieu en solution aqueuse. Le solvant eau participe à deux couples oxydant-réducteur :



On en déduit les deux demi-équations rédox correspondantes :



Définition :

On appelle **espèce électroactive** une espèce dont l'oxydation ou la réduction peut se produire dans le domaine dont les limites sont définies par la vague cathodique et la vague anodique de l'eau. On parle de **mur du solvant**. Sinon, l'espèce est électro-inactive.

Propriété :

En solution aqueuse, les courbes intensité-potentiels des couples de l'eau ne présentent pas de palier de diffusion.

En effet on vient de voir que les courants anodique d'oxydation et cathodique de réduction sont limités par la diffusion des espèces proche du conducteur métallique, ce qui fait apparaître un palier de diffusion sur les courbes intensité-potentiel.

Pour une espèce ne présentant pas de palier de diffusion, il n'existe pas de courant limite. C'est le cas pour les couples de l'eau. Le solvant est disponibles dans le système en toute proportion, alors quelque soit la valeur imposé du potentiel aucun courant ne permettra d'oxyder ou de réduire "plus que l'eau".

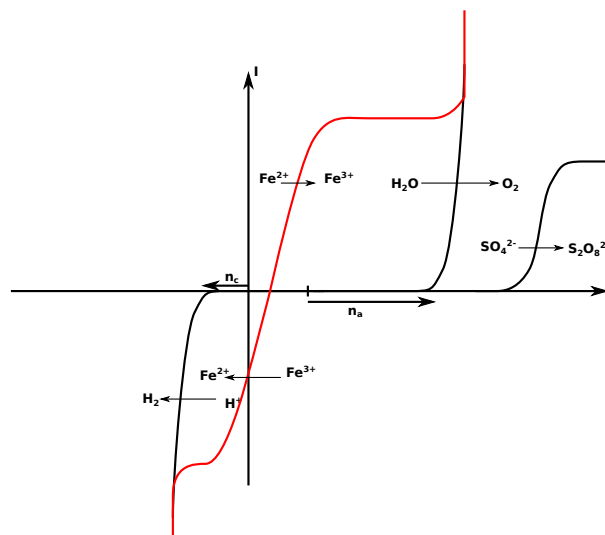
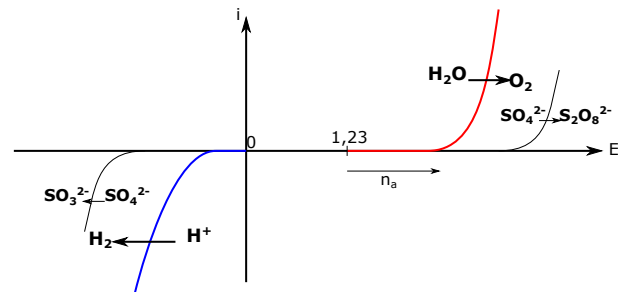
Exemples :

Considérons en solution aqueuse les couples du soufre :

$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	péroxodisulfate/sulfate
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	sulfate/sulfite

Le couple $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ dont le potentiel standard est $E_1^\circ = 2,010\text{ V}$ n'est pas électroactif en solution aqueuse pour l'oxydation. Les ions sulfates ne peuvent pas être oxydés en peroxodisulfate à une anode.

De même pour le couple SO_4^{2-}/SO_3^{2-} de potentiel standard est $E_2^\circ = -0,94\text{ V}$ n'est pas électroactif en solution aqueuse pour la réduction.



Lorsqu'on réalise un tracé de courbe intensité-potentiel, par exemple pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , en plus des éventuels paliers de diffusion, on observe une limitation par les vagues anodique et cathodique des couples de l'eau.

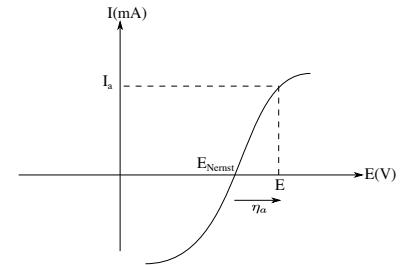
II.4 Couples rapides et couples lents

Définition :

On appelle **surtension** la différence de potentiel entre E_{Nernst} potentiel d'équilibre d'une électrode et le potentiel E imposé par un opérateur :

$$\eta = E - E_{Nernst}$$

Les surtensions anodiques notées $\eta_a > 0$ puisque l'oxydation se produit à l'électrode pour des potentiels $E > E_{Nernst}$. Réciproquement les surtensions cathodiques $\eta_c < 0$ puisque la réduction se produit à l'électrode pour des potentiels $E < E_{Nernst}$.

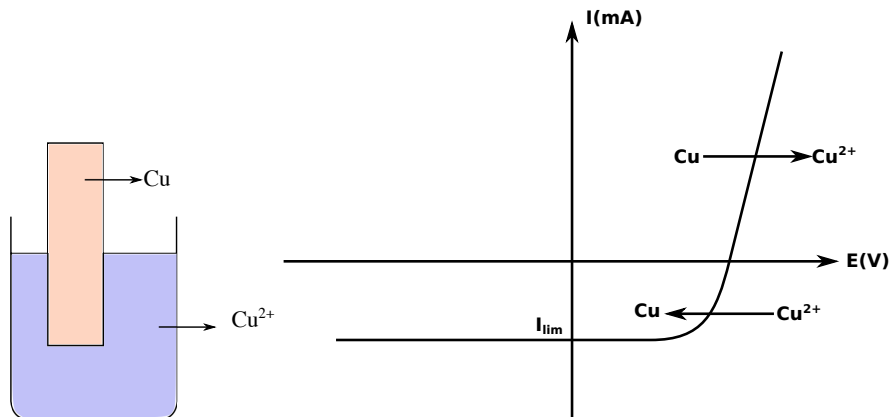


Définition :

On appelle **couple rapide** un couple oxydant réducteur tel que pour une électrode donnée, dès que $\eta \neq 0$ l'électrode est parcourue par un courant.

Exemple :

- i- Le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est un couple rapide lorsque le conducteur métallique est en platine.
- ii-



De même le couple Cu^{2+}/Cu est un couple rapide

Propriété :

La nature rapide d'un couple est fonction du couple et du conducteur métallique de l'électrode. Un couple redox dans un électrode de première espèce est toujours rapide.

Définition :

On appelle **couple lent**, un couple oxydant réducteur tel que dans une électrode donnée, il existe $|\eta| \neq 0$, l'électrode n'est le siège d'aucun courant.

Exemple :

On peut citer comme exemple le couple $HAsO_4/HAsO_2$ avec un conducteur métallique en platine qui est un couple lent.

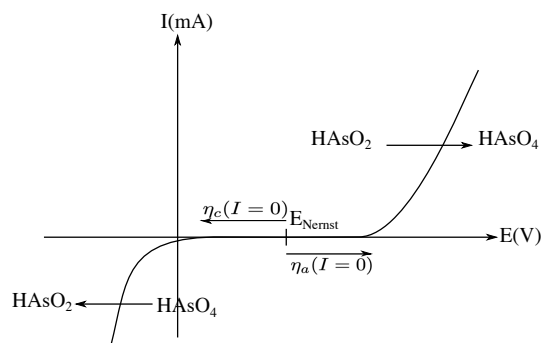
On remarque la présence de deux surtension : anodique $\eta_a(I=0)$ et cathodique $\eta_c(I=0)$ à courant nul. C'est-à-dire qu'il existe des valeurs du potentiel de l'électrode $E \neq E_{Nernst}$ tel qu'aucun courant ne circule dans l'électrode.

Propriété :

Un couple lent possède des surtensions anodique et/ou cathodique à courant nul telles qu'un courant ne circule dans l'électrode que pour des potentiels :

$$\begin{cases} E = E_{Nernst} + \eta_a(I=0) \\ E = E_{Nernst} + \eta_c(I=0) \end{cases}$$

avec $\eta_a(I=0) > 0$ et $\eta_c(I=0) < 0$.



Par exemple les couples de l'eau sont des couples lent dont les surtensions à courant nul dépendent de la nature du conducteur de l'électrode :

i- Sur Pt : $\eta_a(I=0) = 0,5 \text{ V}$ et $\eta_c(I=0) = -0,5 \text{ V}$.

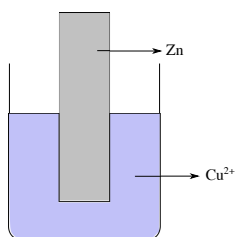
ii- Sur graphite : $\eta_a(I=0) = 1,6 \text{ V}$ et $\eta_c(I=0) = -0,5 \text{ V}$.

Les surtensions anodique et cathodique à courant nul ne sont pas obligatoirement symétriques par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode.

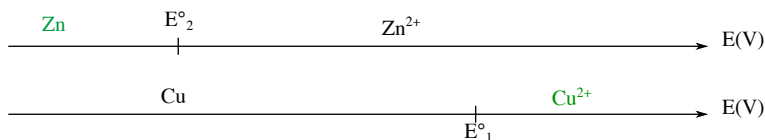
III Utilisation des courbes intensité potentiel

III.1 Conservation de la charge - potentiel mixte

Considérons le système ci-contre : une lame de zinc est plongée dans une solution de sulfate de cuivre contenant des ions Cu^{2+} . On peut considérer les couples :



$$\begin{cases} Zn^{2+}/Zn & E_2^\circ = -0,76 \text{ V} \\ Cu^{2+}/Cu & E_1^\circ = 0,34 \text{ V} \end{cases}$$



Zn et Cu^{2+} ont des domaines de prédominance disjoint alors leur réaction est quantitative. Au cours de la réaction, il y a échange d'électron entre le réducteur et l'oxydant de deux couples différents. La conservation de la charge impose que le nombre d'électron perdu par le réducteur est gagné par l'oxydant.

Propriété :

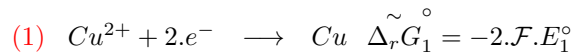
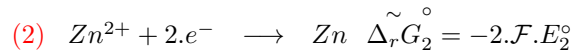
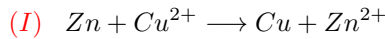
Lors d'une réaction d'oxydoréduction entre un réducteur et un oxydant de deux couples différents, la conservation de la charge électrique impose :

$$I_a = -I_c$$

Oxydation et réduction se font à la même vitesse.

En effet, il n'existe pas d'électron en solution, tous les électrons donné par un réducteur sont acceptés par un oxydant.

Calculons dans un premier temps la constante d'équilibre à partir des données des potentiels standard :

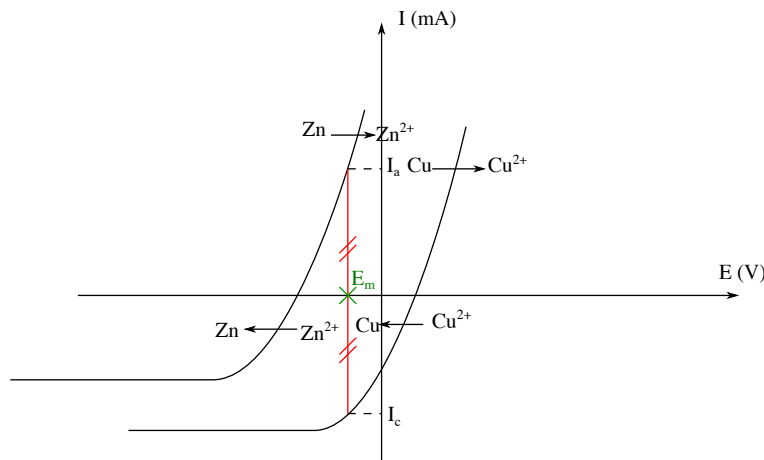


Par combinaison linéaire on trouve : $(I) = (1) - (2)$ alors $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ$, puis avec la définition de la constante d'équilibre :

$$\begin{aligned} -R.T \ln(K) &= -2\mathcal{F}E_1^\circ + 2\mathcal{F}.E_2^\circ \\ \ln(K) &= \frac{2.\mathcal{F}}{RT} (E_1^\circ - E_2^\circ) \\ \frac{\ln(K)}{\ln(10)} &= \frac{2.\mathcal{F}}{RT \ln(10)} (E_1^\circ - E_2^\circ) \end{aligned}$$

Et à 298 K, $\frac{\mathcal{F}}{RT \ln(10)} = \frac{1}{0,06}$ alors : $K = 10^{\frac{2(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}} \gg 1$. La thermodynamique prévoit une réaction quantitative.

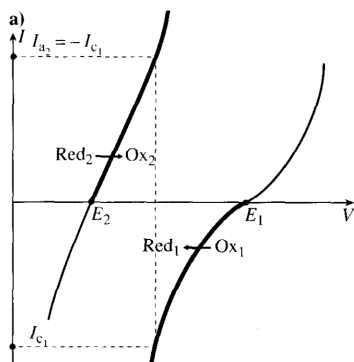
A partir des courbes intensité potentiel on étudie les aspects cinétique de cette transformation.



Le potentiel en solution est unique, il n'existe qu'une seule valeur du potentiel E_m qui réalise la condition $I_a = -I_c$. On remarque que ces courant ont une valeur "relativement grande" cette réaction est rapide.

Définition :

On appelle **potentiel mixte**, noté E_m , le potentiel unique de la solution qui permet de réaliser la condition $I_a = -I_c$ lors d'une réaction redox entre deux couples.

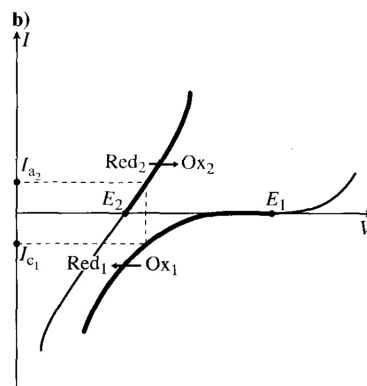


Deux couples rapides

Les potentiels de Nernst sont tels que $E_1 > E_2$

La thermodynamique : $K \gg 1$ la réaction est quantitative

La cinétique : il existe un potentiel mixte E_m unique tel que $I_a = -I_c \neq 0$ la réaction est rapide.

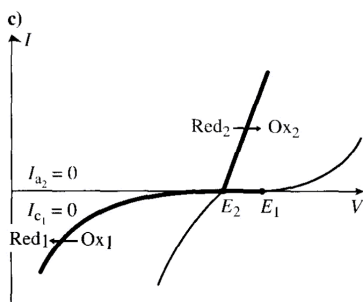


Un couple lent, un couple rapide

Les potentiels de Nernst sont tels que $E_1 + \eta_c(i=0) > E_2$

La thermodynamique : $K \gg 1$ la réaction est quantitative

La cinétique : il existe un potentiel mixte E_m unique tel que $I_a = -I_c \neq 0$ mais les courants sont "faibles" à cause de la surtension cathodique du couple Ox_1/Red_1 . La réaction est lente.

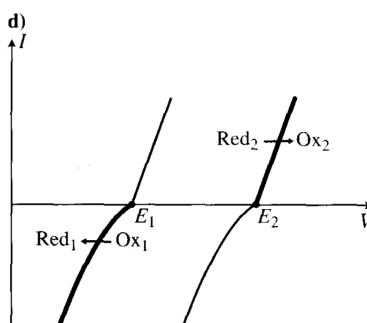


Un couple lent, un couple rapide

Les potentiels de Nernst sont tels que $E_2 > E_1 + \eta_c(i=0)$

La thermodynamique : $K \gg 1$ la réaction est quantitative

La cinétique : il n'existe pas de potentiel mixte E_m unique tel que $I_a = -I_c \neq 0$ la réaction est **cinétiquement bloquée**. Elle est infiniment lente.



Deux couples rapides.

Les potentiels de Nernst sont tels que $E_2 > E_1$

La thermodynamique : $K \ll 1$ la réaction n'est pas spontanée

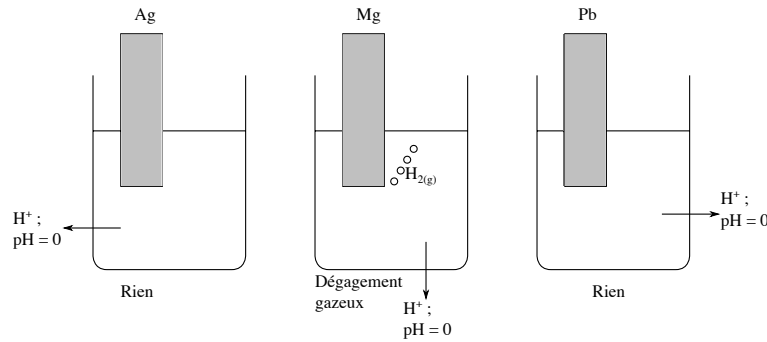
La cinétique : Il n'est pas utile ici d'étudier les aspects cinétiques puisque la thermodynamique "interdit" à cette réaction de se réaliser spontanément.

Propriété :

Les réaction d'oxydoréduction sont sous contrôle cinétique. Si deux réactions thermodynamiquement favorisée sont en compétition dans le même système ; c'est la réaction la plus rapide qui aura lieu en premier.

Exemples : action des acides sur les métaux.

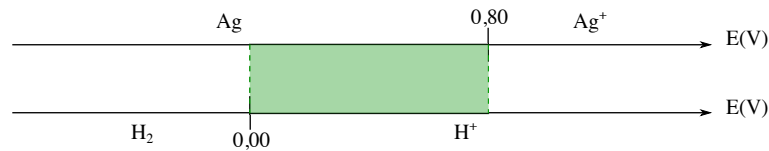
Considérons les 3 systèmes suivants :



Commençons par une étude thermodynamique afin de comprendre les observations. Dans chaque cas on doit considérer les couples de l'eau :

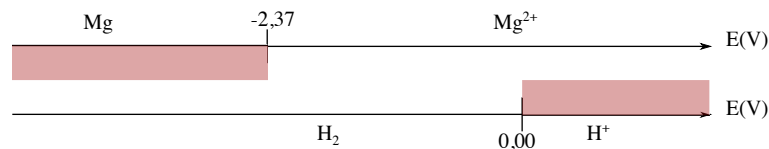
$$\begin{cases} H^+/H_2 & E_1^\circ = 0,00 \text{ V} \\ O_2/H_2O & E_2^\circ = 1,23 \text{ V} \end{cases}$$

- De gauche à droite dans le premier bécher on considère le couple : Ag^+/Ag $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$. Le diagramme de prédominance des espèces donne :

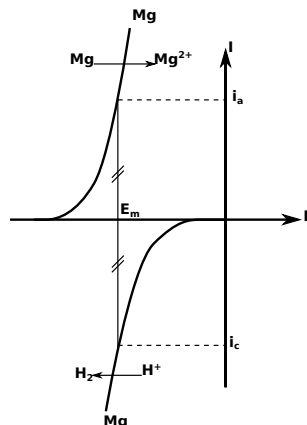


Il existe un domaine d'existence/prédominance commun à H^+ et Ag alors la réaction : $2H^+ + 2Ag \longrightarrow H_2 + 2Ag^+$ n'est thermodynamiquement pas favorable. On observe aucune action de l'acide sur l'argent.

- Dans le second bécher on considère le couple : Mg^{2+}/Mg $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,37 \text{ V}$. Les diagramme de prédominance des espèces donnent :

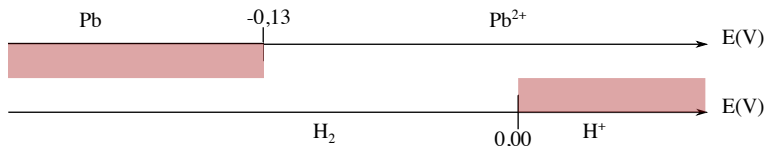


Les domaines d'existence/prédominance de Mg et H^+ sont disjoints, la réaction : $2H^+ + Mg \longrightarrow H_2 + Mg^{2+}$ est quantitative : $K \gg 1$. L'étude des courbes intensité-potentiel permettent de constater que cette réaction est également rapide :

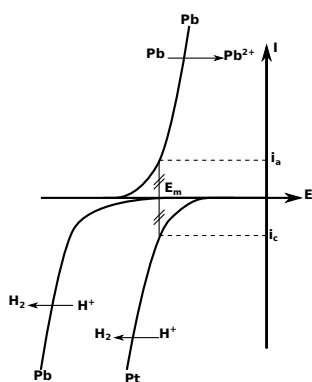


Il existe un potentiel mixte E_m tel que $i_a = -i_c \neq 0$, la réaction est donc bien rapide. On observe la formation du bulle de dihydrogène lors de l'action d'un acide sur Mg .

- Pour le troisième b cher le couple à considérer est : Pb^{2+}/Pb $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$.



Les domaines d'existence/prédominance de Pb et de H^+ sont bien disjoints, la réaction $2H^+ + Pb \longrightarrow H_2 + Pb^{2+}$ est donc quantitative. Cependant on observe pas de réaction, absence de formation de bulles de H_2 en solution. Ceci s'explique avec l'étude des courbes intensités potentiel.



Il existe une surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur le plomb à courant nul tel que $\eta_c(i = 0) = -0,40 \text{ V}$, ainsi $E_1^\circ + \eta_c(i = 0) < E^\circ(Pb^{2+}/Pb)$.

Alors il n'existe pas de potentiel mixte E_m tel que $i_a = -i_c \neq 0$, on dit que l'action de l'acide sur la plomb est cinétiquement bloquée. Cette réaction thermodynamiquement favorable est de fait infiniment lente.

En revanche lorsqu'on réalise un contact entre la plaque de plomb et un fil de platine, on permet la circulation des électrons entre le plomb et le platine. La surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur platine est quasiment nulle. La réduction : $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ est donc cette fois-ci possible sur la platine.

En revanche Pt est un métal noble, il ne s'oxydera pas, mais c'est bien le plomb qui lui va s'oxyder.

Cette observation est confirmée par l'étude des courbes intensité-potentiel.