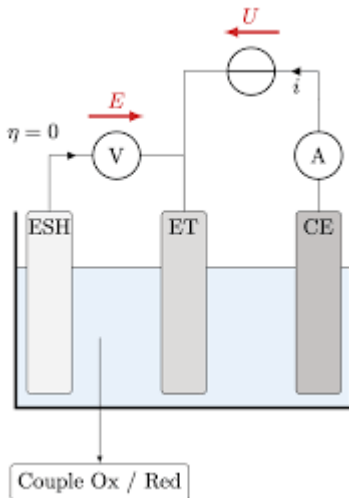


on peut mesurer la vitesse d'une réaction d'oxydoréduction avec une mesure d'intensité :

$$\text{si : } v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{i}{VnF} \begin{cases} i : \text{intensité du courant } A \\ n : \text{nombre d'e- échange} \\ F : \text{cte de Faraday } 96500 \text{ c. mol}^{-1} \end{cases}$$

l'étude des ces réactions nécessite le tracé de courbe courant-potentiel :

on utilise pour cela un montage a trois electrodes .



**les différentes électrodes dans le montage a trois électrodes sont:**

(*ET*) : l'électrode de travail, la réaction s'y produit

(*ER*) : l'électrode de référence, elle fixe le potentielle

(*CE*) : Contre-électrode, parcourus par le même courant que (*ET*) qui est mesuré par l'Ampère metr

deux phénomènes peuvent être limitant pour à la vitesse de réaction :

–si la différence de potentielle n'est pas assez importante limitation du transfert de charge

–si c'est ce n'est pas le solvant qui réagis, la traversé de la couche de diffusion est une phénomène limitant, limitation du transfert de matière

les systèmes peuvent être rapide ou lent suivant qu'un petit écart à  $E_{eq}$  entraine l'apparition de  $i$

Pour un couple lent :

$\eta_a > 0$  correspond au surpotentiel anodique

$\eta_c < 0$  correspond au surpotentiel cathodique

Le domaine d'inertie du solvant correspond à la plage de potentiels associée aux réactions d'oxydation et de réduction de ce-dernier. Une espèce est dite électroactive dans un solvant si ses vagues d'oxydation et de réduction sont comprises entre celles du solvant.

**Potentiel mixte :  $E_m$**

est l'unique valeur du potentiel pour laquelle l'égalité des courants anodique et cathodique est atteinte

Pour l'étude d'une pile le diagramme intensité potentielle nous renseigne sur  $\Delta E(i = 0)$  :

$$\Delta E(i = 0) = E_{\text{éq,cathode}} - E_{\text{éq,anode}} + \eta_c - \eta_a$$

L'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  de fonctionnement d'une pile est liée à sa tension à vide

$$\boxed{\Delta_r G = -nFe}$$
 avec  $e$  la tension à vide de la pile