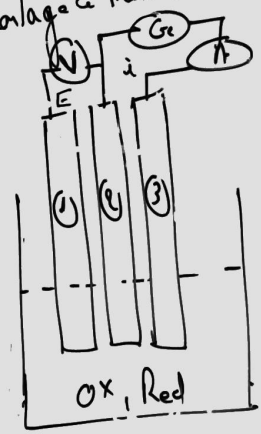


II - Courbe intensité - Potentiel

$$i = f(E(V/E.R))$$

Montage expérimental

montage à trois électrodes



$E(V/E.R)$	$i(A)$

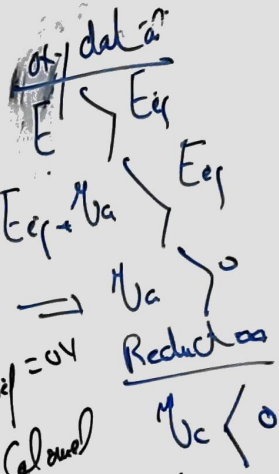
Electrode 1: Electrode de référence: E.R.

E.S.H: Electrode standard à hydrogène: $E_{ref}^0 = 0V$
 E.C.B: Electrode au Calomel saturée: $E_{ref}^0 = 0,244V(E.S.H)$

Electrode 2: Electrode de Travail: E.T.
 pour étudier le couple OX/Red
 (OX/Red sur E.T) système électrochimique.

$M^{n+} / M(s): E.T: M: Ag^+ / Ag$ sur Ag_{20}

$(OX)_{aq} / (Red)_{aq}: E.T: Pt$

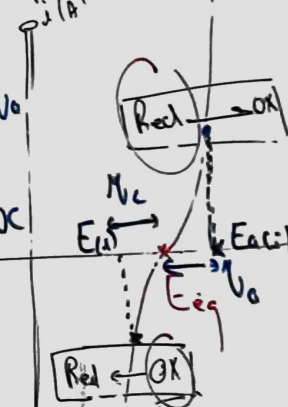


Electrode 3: Contre Electrode (E.T.P.)
 pour assurer la fermeture du circuit

Aligner des courbes $i = f(E)$
 / système Ag_2O : Transfert de charge Σ ne p. de

$$E_a(i) = E_{eq} + V_a$$

$$E_c(i) = E_{eq} + V_c$$



la courbe $i = f(E)$ coupe l'axe des abscisses en un seul point d'abscisse $E_{eq} = E(i=0)$
 $dox + ne \rightleftharpoons Red$
 $\Sigma: E > E_{eq}$: l'oxydation est observée $Red \rightarrow OX$
 $\Sigma: E < E_{eq}$: la réduction est observée $OX \rightarrow Red$

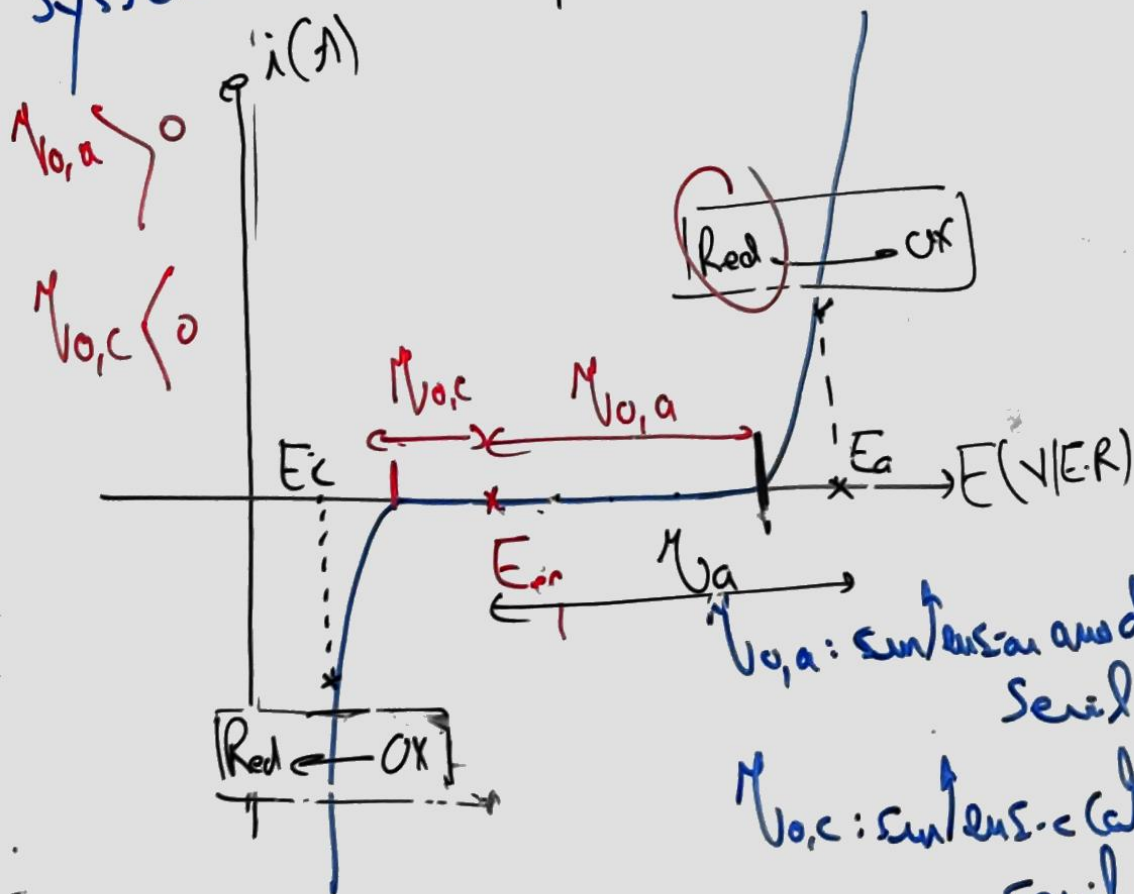
$$E_{eq} = E(i=0) = E^0(OX/Red) = E^0(V/E.S.H) - E_{ref}^0$$

$$E_{eq} = \left[E^0(V/E.S.H) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{OX}}{a_{Red}} \right] - E_{ref}^0$$

II - Courbe intensité - Potentiel

$$i = f(E \text{ (V/E.R.)})$$

Systeme lent : Transfert de Charge lent

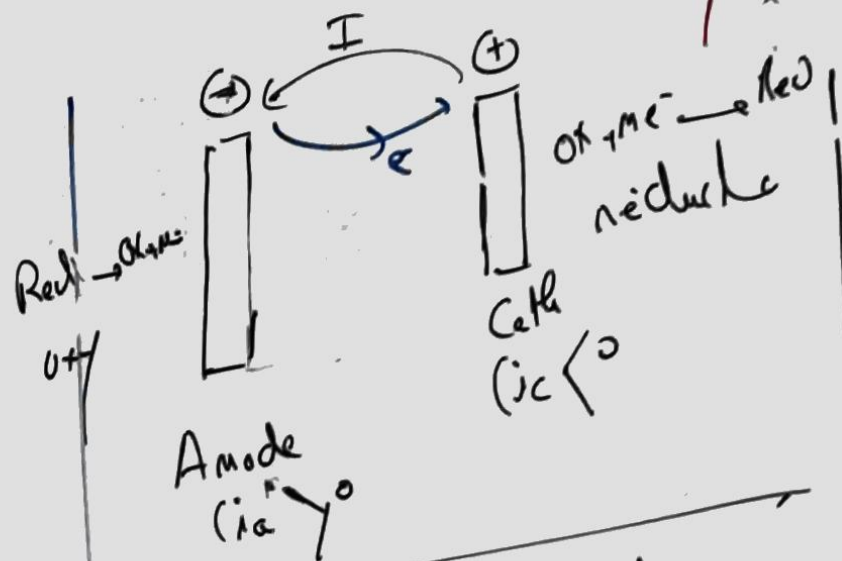


$V_{0,a}$: sensus anodique Serial

$V_{0,c}$: sensus cathodique Serial

$$E_{eq} = E(i=0) = \left(\frac{V/E.S.H}{Ox/Red} \right) - E_{ref}^0$$

$$= E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} - E_{ref}^0$$



Pour observer une oxydation

$$E > E_{eq} + V_{0,a}$$

$$E_{eq} + V_{0,a} > E_{eq} + V_{0,c}$$

$$\Rightarrow V_{0,a} > V_{0,c}$$

Pour observer une réduction

$$E < E_{eq} + V_{0,c}$$

$$E_{eq} + V_{0,c} < E_{eq} + V_{0,a}$$

$$V_{0,c} < V_{0,a}$$

μ V

système rapide

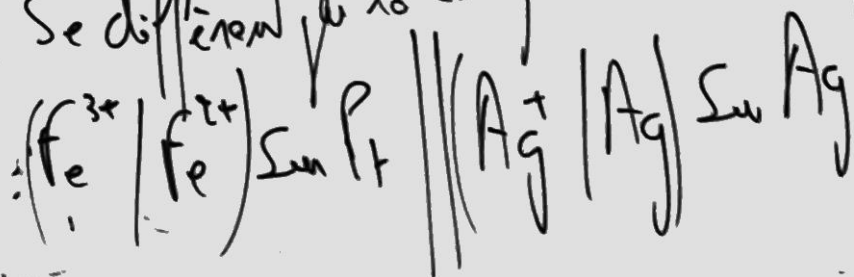
+ Transfert de charge rapide

* La courbe $i = f(E)$ coupe
l'axe des abscisse en un seul point
d'abscisse $E(i=0) = E_{eq}$
= on peut déterminer expérimentalement
et théoriquement E_{eq}

$$U_{0,a} = U_{0,c} = 0V$$

Généralement les espèces (OX) et (Red)

se différencient par le charge :



système lent
Transfert de charge lent

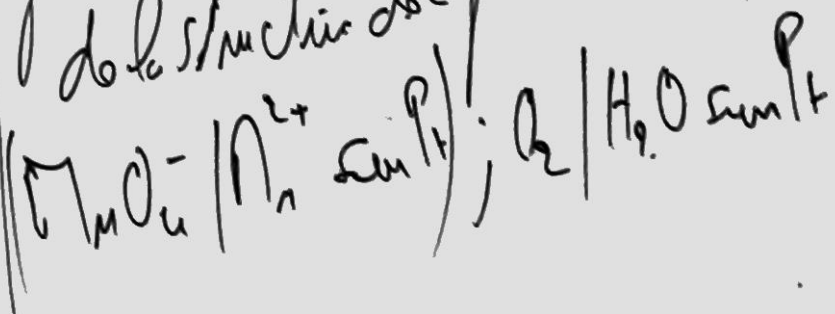
* la courbe $i = f(E)$
coupe l'axe des abscisse
en plusieurs points

On peut déterminer

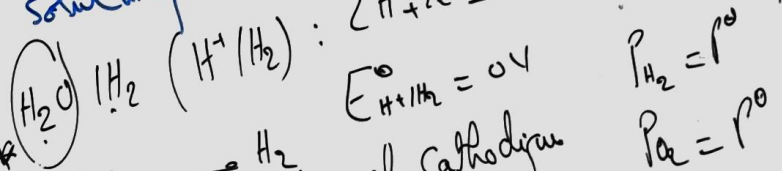
$$E_{eq} = E_{1/2}$$

$$U_{0,a} > 0 \text{ et } U_{0,c} < 0$$

* Une différence
fondamentale au niveau
de la structure des espèces.



Domaine d'electrochimie du solvant (E.R : E.S.H)
 solution aqueuse : solvant H₂O



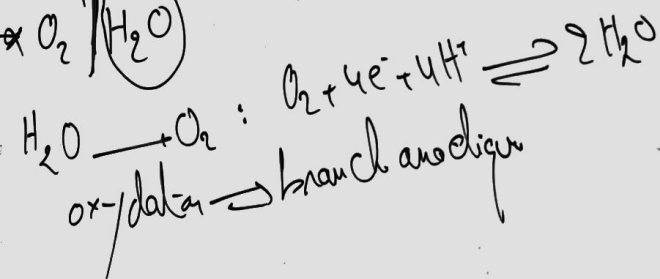
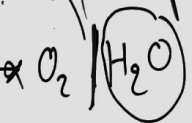
$H_2O \rightarrow H_2$
 réduction : branche cathodique

Cette réduction est observée ($H_2O \rightarrow H_2$)

$E < E_{eq} + \mu_{0,c}$ au $E_{eq} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{\frac{P_{H_2}}{P^0}}$

$E_{eq} = -0,06 pH$

$E < (-0,06 pH - 0,1)$



Cette ox/dation ($H_2O \rightarrow O_2$)
 est observée si : $E > E_{eq} + \mu_{0,o}$

$\mu_{0,o} (O_2 \rightarrow H_2O)_{P_H} = 0,6V$
 $E_{eq} = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{P_{O_2} \cdot [H^+]^4}{P^0}$

$E_{eq} = 1,23 - 0,06 pH$

Cette ox/dation est observée si :

$E > (1,23 - 0,06 pH) + 0,6$

$E > 1,83 - 0,06 pH$

Pour observer la réaction électrochimique $\rightarrow$ sur Sys (Ox | Red) sur E.T
 $-0,06 pH + \mu_{0,c} < E_{H_2(Ox|Red)} < 1,23 - 0,06 pH + \mu_{0,o}$

