

MASTER Chimie

MASTER Sciences et Génie des Matériaux

1^{ère} année

ELECTROCHIMIE

Cours

Introduction : Intérêt de l'électrochimie

But de ce cours :

- aborder les notions fondamentales des processus électrochimiques, incluant des aspects thermodynamiques, cinétiques, des phénomènes de transport.
- Aborder des techniques électrochimiques de base pour caractériser des espèces en solutions, immobilisées ou des matériaux d'électrodes

Plan :

Chapitre 1 : Production de réactions électrochimiques

Chapitre 2 : Méthodes voltampérométriques pour des espèces en solution

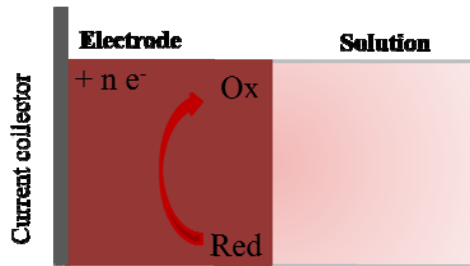
Chapitre 3 : Voltampérométrie pour des espèces adsorbées ou des films

Chapitre 4 : Electrochimie de matériaux (électrodes volumiques)

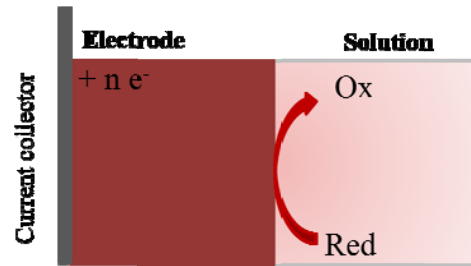
. CHAPITRE 1 : Production de réactions électrochimiques

1. Rappels

Electron exchanges in the material



Electron exchanges in the solution (Electrolyte)



A the laboratory scale: Analytical electrochemistry (with a 3-electrode device)

Loi de Faraday

La quantité d'Electricité nécessaire à la transformation de N moles de substance électroactive est donnée par la loi de Faraday :

$$Q = NnF$$

F quantité d'électricité correspondant au passage de 1 mole d'électrons :

$$1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n nombre d'électrons échangés par mole de substance.

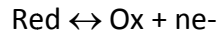
N en mol

⇒ Q en C

PROCESSUS FARADIQUES

2. Principe de production de réactions électrochimiques

Soit une solution contenant un mélange d'oxydant et de réducteur, appartenant à un même couple redox. Si on plonge une électrode dans cette solution, elle prendra un potentiel d'équilibre donné par la loi de Nernst.



$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{sol}} = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{sol}}$$

R constante des gaz parfait, T température en K, F Faraday, n nombre d'électron échangé
 $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$ à 25°C (~0,06)

Si on impose un potentiel d'électrode tel $E_{\text{imp}} \neq E_{\text{eq}}$, on oblige la composition de la solution à se modifier localement au voisinage de l'électrode dans une couche d'épaisseur faible, pour tendre à réaliser la relation :

$$E_{\text{imp}} = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{el}} \text{ avec } \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{el}} \neq \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{sol}}$$

On note η la différence $E_{\text{imp}} - E_{\text{eq}}$ et on appelle η la surtension.

Si $E_{\text{imp}} \neq E_{\text{eq}}$, alors $\eta = E_{\text{imp}} - E_{\text{eq}} \neq 0$.

- Si $\eta > 0$: $E_{\text{imp}} > E_{\text{eq}} \Rightarrow \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{el}} > \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{sol}}$

\Rightarrow il faut que $[\text{ox}] \uparrow$ ou $[\text{red}] \downarrow$

\Rightarrow il faut que se produise le transfert de charge $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$ (Les électrons libérés disparaissent dans l'électrode.)

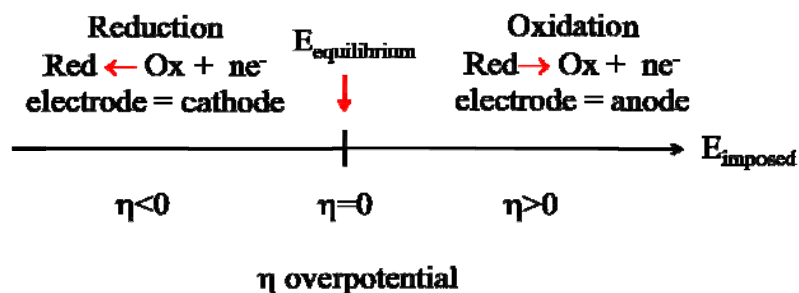
\Rightarrow Il se produit une réaction d'oxydation, l'électrode fonctionne en anode.

- Si $\eta < 0$: $E_{\text{imp}} < E_{\text{eq}} \Rightarrow \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{el}} < \left(\frac{|\text{ox}|}{|\text{red}|} \right)_{\text{sol}}$

\Rightarrow il faut que $[\text{ox}] \downarrow$ ou $[\text{red}] \uparrow$

\Rightarrow il faut que se produise le transfert de charge $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ (Les électrons sont transférés de l'électrode vers la solution.)

\Rightarrow Il se produit une réaction de réduction, l'électrode fonctionne en cathode.



3. Dispositifs d'électrolyse

Pour la synthèse : électrolyse de toute la solution, modification de la composition de la solution. (2 électrodes suffisent : 1 anode + 1 cathode).

Exemple : solution de cuivre II que l'on veut dépolluer. Procédé Chlore soude

Pour l'analyse (en particulier, tracé de courbes intensité-potentiel): microélectrolyse, pas de modification de la composition de la solution (Montage à 3 électrodes).

Montage à 3 électrodes (pour des mesures à potentiel contrôlé variable).

Le dispositif consiste en :

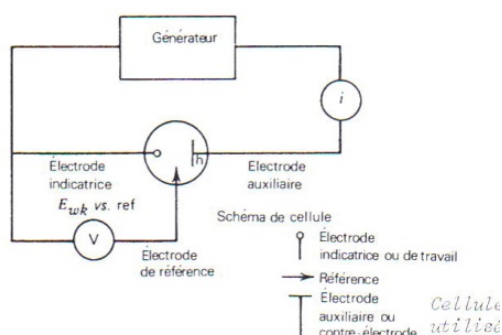
- une cellule contenant :

- le solvant (constante diélectrique, moment dipolaire grands pour favoriser dissociation des sels) ;

Grande constante diélectrique ϵ (grand pouvoir dispersant)

Eau : $\epsilon = 82$; Méthanol $\epsilon = 32$; Acétonitrile CH_3CN $\epsilon = 38$; DMF $\epsilon = 36,7$ (Cyclohexane $\epsilon = 2,3$)

- l'électrolyte support (ajouté à forte concentration pour rendre le milieu conducteur ionique et assurer seul le passage du courant électrique par électromigration- sel fortement dissocié en ions).



Les 3 électrodes sont :

- Une électrode de travail, où se produisent les réactions électrochimiques.

- Une électrode auxiliaire qui assure le passage du courant. Le courant passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (souvent électrodes inattaquables Pt, Or).

- Une électrode de référence qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué est en réalité $V_{app} = (E_T - E_R) + Ri$

E_T potentiel de l'électrode de travail, E_R potentiel de la référence, R résistance de cellule, i intensité passant dans le circuit.

Ri est appelé chute ohmique de cellule

Dans l'eau $R \approx 100 \Omega$, $i = 10 \mu\text{A} = 10^{-5} \text{A} \Rightarrow Ri = 10^{-5} \times 100 = 10^{-3} \text{V} = 1 \text{mV}$ négligeable.

Ri est grand (solvants organiques peu dissociants ou i élevée = cellule d'électrolyse à grande échelle)

Les 3 électrodes sont reliées à un potentiostat qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. .

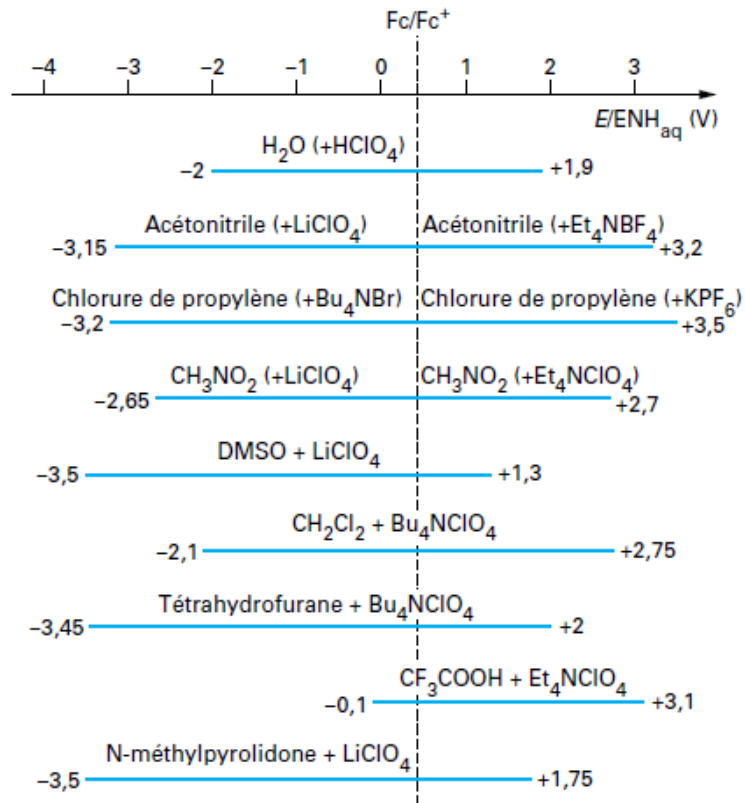
La cellule peut être séparée en deux compartiments par un séparateur lorsqu'il est nécessaire de séparer les produits formés aux électrodes,

- soit par incompatibilité mutuelle (sels fondus :

$\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + e^-$ à l'anode ($E^\circ = 1,36 \text{ V/ENH}$), $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ à la cathode ($E^\circ = -2,7 \text{ V/ENH}$),

- soit pour éviter qu'il ne subisse, après migration à l'autre électrode, la réaction électrochimique inverse (oxydation de Fe^{2+} à l'anode en Fe^{3+} , le Fe^{3+} se réduit à la cathode).

Domaines d'électroactivité pour des solvants à une électrode de platine

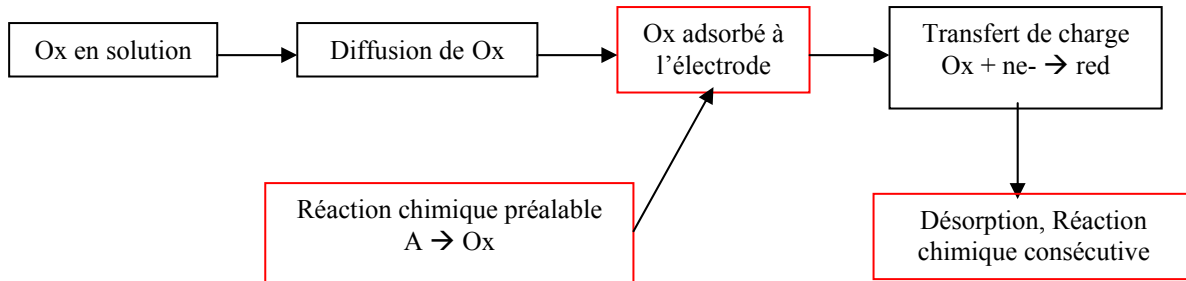


Les différents domaines sont positionnés sur l'échelle des potentiels en donnant au potentiel normal du système ferrocène-ferrocinium (Fc/Fc^+) dans tous les solvants, la valeur $+0,40 \text{ V/}(\text{ENH})_{\text{aq}}$

4- Etapes d'une réaction électrochimique

Le courant électrique traduit la vitesse du processus électrochimique.
 Considérons une réaction électrochimique $Ox + ne^- \rightarrow Red$.

On peut décomposer cette réaction en une série d'étapes élémentaires et le courant dépend de la vitesse des différents processus.



- **TRANSFERT ELECTRONIQUE** (échange d'électron à l'interface électrode – solution) entre l'espèce électroactive et la surface de l'électrode.

- **TRANSFERT DE MASSE** (déplacement de l'espèce Ox du sein de la solution vers la surface de l'électrode et/ou de l'espèce Red formé vers la solution).

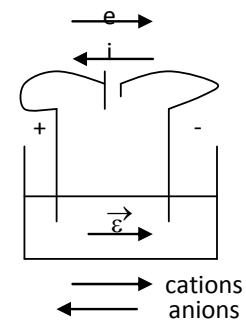
- **Convection** (mouvement)

Naturelle : différences de température, de densité au sein du fluide.

Forcée : agitation mécanique ou rotation de l'électrode)

- **Migration** (déplacement des espèces chargées dans un champ électrique)

Le passage du courant dans la solution est assuré par la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique $\vec{\varepsilon}$. Les anions circulent dans le même sens que les électrons vers l'anode et les cations vers la cathode (origine de leur dénomination).



Les espèces chargées qui se déplacent correspondent à une quantité d'électricité donnée par la loi de Faraday: $i_i = z_i F S (J_i) = F S C_i z_i u_i \varepsilon$
 J_i en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, u_i en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, v en cm s^{-1} , ε en V cm^{-1}

conductivités molaires λ_i° : $\lambda_i^\circ = 10^3 F z_i u_i$

Le courant total est : $i = \sum i_i$

nombre de transport : $t_i = i_i / i = \frac{C_i \lambda_i^\circ}{\sum C_i \lambda_i^\circ}$

- **diffusion** (déplacement des espèces des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées)

- Eventuellement : **REACTIONS CHIMIQUES** qui précèdent ou suivent le transfert électronique (par exemple :

- protonations :
- dimérisations :
- décompositions catalytiques : $Ox + ne^- \rightarrow Red$
 $Red + X \rightarrow Ox + Y$

- Eventuellement : **Autres réactions** à la surface de l'électrode (adsorption, désorption, cristallisation).

5- Analyse du transfert électronique simple : loi de Butler-Volmer

Le courant n'est pas limité par la diffusion des espèces en solution

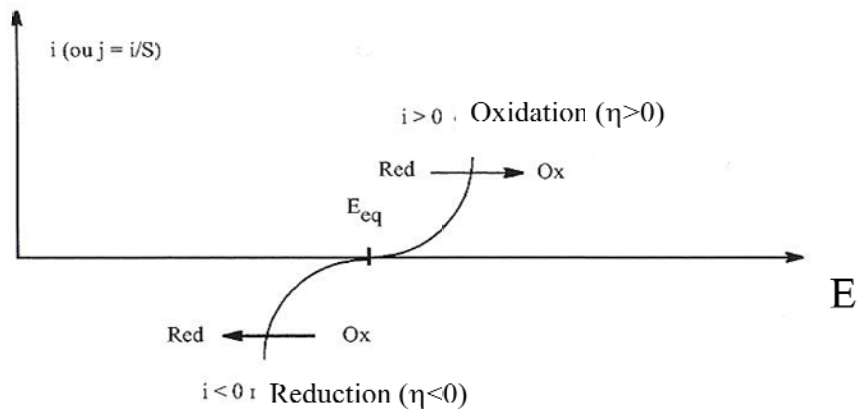
5a- Approche qualitative

- Allure d'une courbe intensité-potentiel

$$i = i_{an} + i_{cat}$$

Si $E \gg E_{eq}$, $\eta \gg 0$ alors $i = i_{an}$

Si $E \ll E_{eq}$, $\eta \ll 0$ alors $i = i_{cat}$



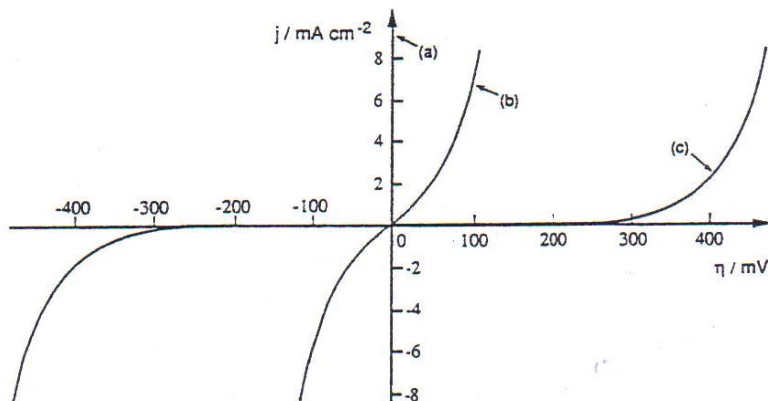
- système lent / rapide – Allure des courbes selon la rapidité du système.

Caractéristique des systèmes redox k°

k° constante de vitesse standard du système électrochimique en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Si k° diminue, les branches s'écartent

Si k° augmente, les branches se rapprochent



5b- loi de Butler-Volmer

Si i n'est pas limité par la diffusion des espèces:

$$i = i_e \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right)$$

formule de Butler-Volmer

j : densité de courant $j = i/S$ ($A \text{ cm}^{-2}$)

$$j = j_e \left(\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right)$$

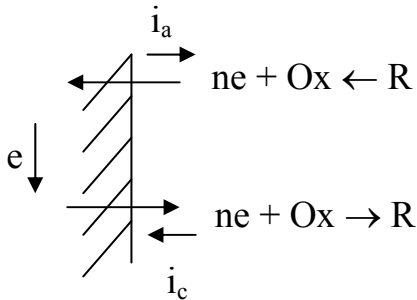
ie courant d'échange

$$i_e = nFSk^0 [R]_{\text{sol}}^\alpha [Ox]_{\text{sol}}^{1-\alpha}$$

caractérise l'activité de l'électrode en solution

$$i_e = i_{\text{an}} = |i_{\text{cat}}| \text{ pour } E = E_{\text{eq}}$$

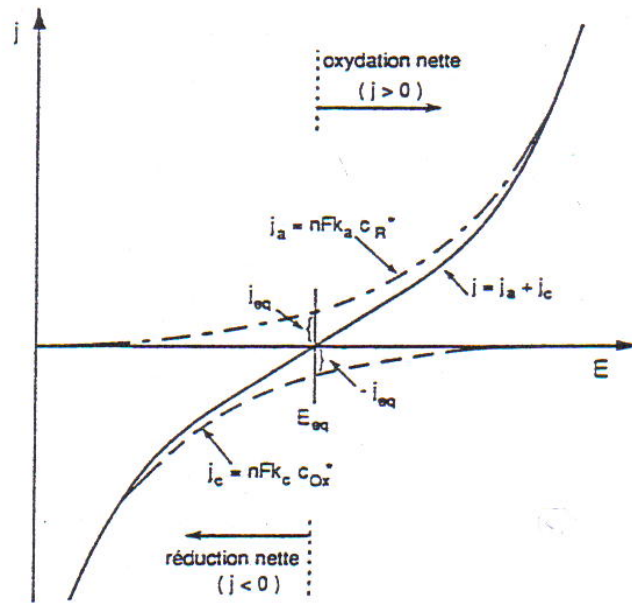
A l'échelle microscopique, ces deux termes i_{an} et i_{cat} traduisent le fait qu'à la surface de l'électrode, les échanges d'électrons entre l'électrode et les espèces électroactives se produisent sur une multitude de sites très rapprochés, fonctionnant en anodique (arrachement d'électrons) ou en cathodique (transfert d'électron à l'oxydant). Ces mouvements locaux d'électrons se traduisent par l'apparition de microcourants locaux d'oxydation et de réduction dont les sommes sont égales à j_{an} et j_{cat} .



k^0 constante de vitesse standard du système électrochimique en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

α coefficient de transfert de charge, $0 < \alpha < 1$ souvent proche de 0,5.

Caractérise la symétrie du transfert d'électron



Valeurs (à 20°C) de la constante de vitesse standard k° de quelques systèmes électrochimiques en solution aqueuse

Système	Electrode	Electrolyte	k° (cm.s ⁻¹)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	platine	KNO_3 1M	0,12 ($\alpha=0,49$)
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	palladium	H_2SO_4 1M	10^{-3}
	platine	"	$4 \cdot 10^{-3}$ ($\alpha=0,52$)
	rhodium	"	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	mercure	HClO_4 1M	$5 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	platine	H_2SO_4 0,5M	$2 \cdot 10^{-3}$
	mercure	KCl 1M	10^{-5}
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	platine	H_2SO_4 0,5M	$2 \cdot 10^{-4}$ ($\alpha=0,58$)
Pb^{2+}/Pb	mercure	HClO_4 1M	2,0
Cd^{2+}/Cd	mercure	KNO_3 1M	1,0
Zn^{2+}/Zn	mercure	NaNO_3 0,5M	$5,4 \cdot 10^{-3}$
Ag^+/Ag	argent	HClO_4 1M	$1,1 \cdot 10^{-4}$
H^+/H_2	platine divisé	H_2SO_4	env 10^{-2}
	platine poli	"	" 10^{-5}
	or	"	" 10^{-6}
	fer	"	" 10^{-7}
	argent	"	" 10^{-8}
	mercure	"	" 10^{-14}
	plomb	"	" 10^{-15}

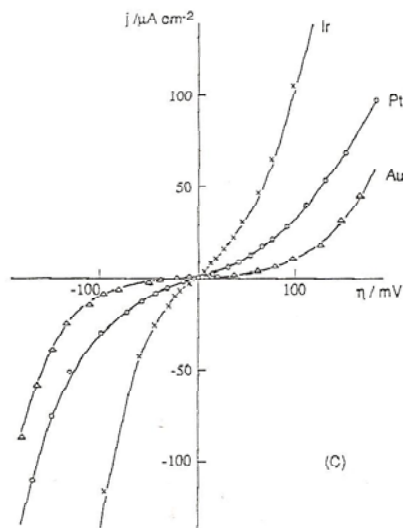
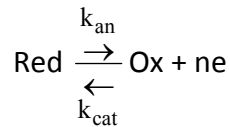


Figure VIII.9 - Caractéristiques cinétiques du système électrochimique H^+/H_2 (système de l'électrode à hydrogène). (A) Relation entre la densité de courant d'échange standard j° et l'énergie d'adsorption de l'hydrogène sur différents métaux (liaison M-H). (B) Caractéristique $\log(-j_c) = f(E)$ de la réduction de H^+ à différentes électrodes métalliques. (C) Caractéristiques $j = f(\eta)$ de l'électrode à hydrogène à des électrodes de platine, or et iridium (solution d'acide sulfurique 0,05 M, $P_{\text{H}_2} = 1$ atm, à 20 °C).

[D'après : K. VETTER, *Electrochemical Kinetics*, Acad. Press (1967)]

5b- Quelques concepts théoriques

Considérons une réaction électrochimique constituant une étape élémentaire :



Loi de Faraday : $q = N.n.F = i.t \Rightarrow dq = dN.n.F = i.dt \Rightarrow i = \frac{dq}{dt} = \frac{dN}{dt} nF$

N nombre de moles, n nombre d'électron échangé

Vitesse de réaction : $v = \frac{dN'}{dt} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{1}{S} = \frac{i}{nFS}$

où $N' = \frac{N}{S}$ nombre de moles de matière active par unité de surface, S surface de l'électrode

La vitesse de la réaction étant d'ordre 1 par rapport aux constituants (étape élémentaire), d'après les lois de la cinétique relatives aux réactions réversibles, on a :

Vitesse de réaction : $v = v_{an} - v_{cat} = k_{an}[R]_{el} - k_{cat}[Ox]_{el}$

Avec : i (A) intensité du courant d'électrode

k_{an} et k_{cat} sont des constantes de vitesse des processus d'oxydation et de réduction respectivement, en cm.s^{-1} .

donc : $i = nFS (k_{an}[R]_{el} - k_{cat}[Ox]_{el})$

Les constantes de vitesse k_{an} et k_{cat} obéissent comme dans le cas des processus chimiques à la loi d'Arrhénius ($k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$).

Appliqué aux réactions d'oxydo-réduction: $k = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$ où ΔG^* est une énergie électrique.

$$\Delta G^*_{an} = \Delta G^{0*} - (1-\alpha)nF\eta^\circ$$

$$\Delta G^*_{cat} = \Delta G^{0*} + \alpha nF\eta^\circ$$

$$k^\circ = A \exp\left(\frac{-\Delta G^{0*}}{RT}\right)$$

$$k_{an} = k^\circ \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta^\circ}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_{cat} = k^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta^\circ}{RT}\right)$$

k° constante de vitesse standard du système électrochimique en cm.s^{-1} .

α coefficient de transfert de charge, $0 < \alpha < 1$ souvent proche de 0,5.

$$\eta^\circ = E_{imp} - E^\circ$$

On en déduit l'équation courant-potentiel, en remplaçant dans l'équation (1) k_{an} et k_{cat} :

$$i = nFSk^\circ \left([Red]_{el} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta^\circ}{RT}\right) - [Ox]_{el} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta^\circ}{RT}\right) \right)$$

En tenant compte de $\eta_0 = E_{imp} - E^\circ$ et $\eta = E_{imp} - E_{\text{éq}}$:

Si i n'est pas limité par la diffusion des espèces: $[R]_{el} = [R]_{sol}$ et $[Ox]_{el} = [Ox]_{sol}$.

\Rightarrow loi de Butler-Volmer

6- Rôle des facteurs cinétiques : Exemples ayant des applications industrielles :

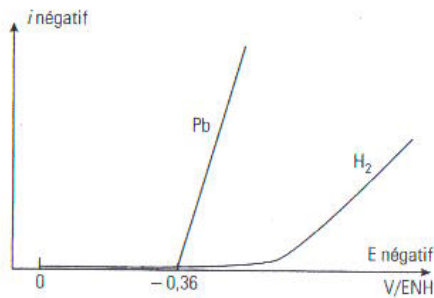
- Recharge de l'électrode négative dans une batterie au plomb :

La réaction de charge s'écrit :



L'électrolyte étant une solution concentrée de H_2SO_4 , les protons devraient se décharger au potentiel de 0 V/ENH. La cinétique de réduction de Pb^{2+} sur Pb est très rapide ($k^\circ = 1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), la réduction du proton est lente. Les courants cathodiques calculés montrent que pratiquement seul du Pb est formé.

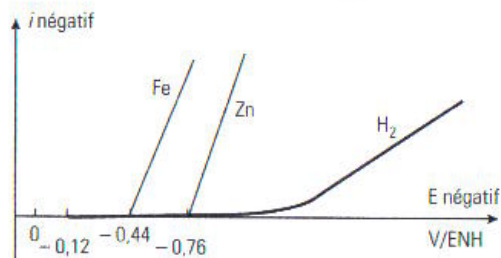
Mais, si l'électrolyte contient la moindre impureté susceptible de catalyser la décharge du proton, seul l'hydrogène se forme et l'accumulateur est détruit.



- Dépôt de Fe ou de Zn de haute pureté :

Cette production électrolytique s'effectue à partir d'une solution légèrement acide à pH=2. On note que $E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V/ENH}$.

Lorsque l'électrode est polarisée négativement, l'hydrogène devrait se dégager prioritairement. Au contraire, on produit par ce procédé des métaux très purs, la perte de courant par formation de H_2 étant négligeable.



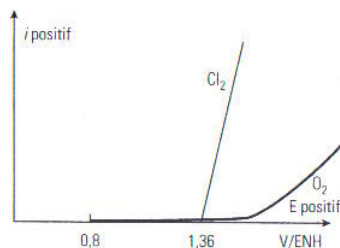
- Production du chlore

La production de Cl_2 se fait par électrolyse d'une solution neutre de NaCl.

Selon les prévisions thermodynamique :



Mais la cinétique de formation de l'oxygène est très lente. Il se forme du Cl_2 pur contenant moins de 1/1000 d'oxygène.



Chapitre 2 : **METHODES VOLTAMETRIQUES** **POUR DES ESPECES EN SOLUTION**

1 Objectifs

Les méthodes voltammétriques consistent à exploiter un signal électrique faible obtenu à une microélectrode pour obtenir des informations :

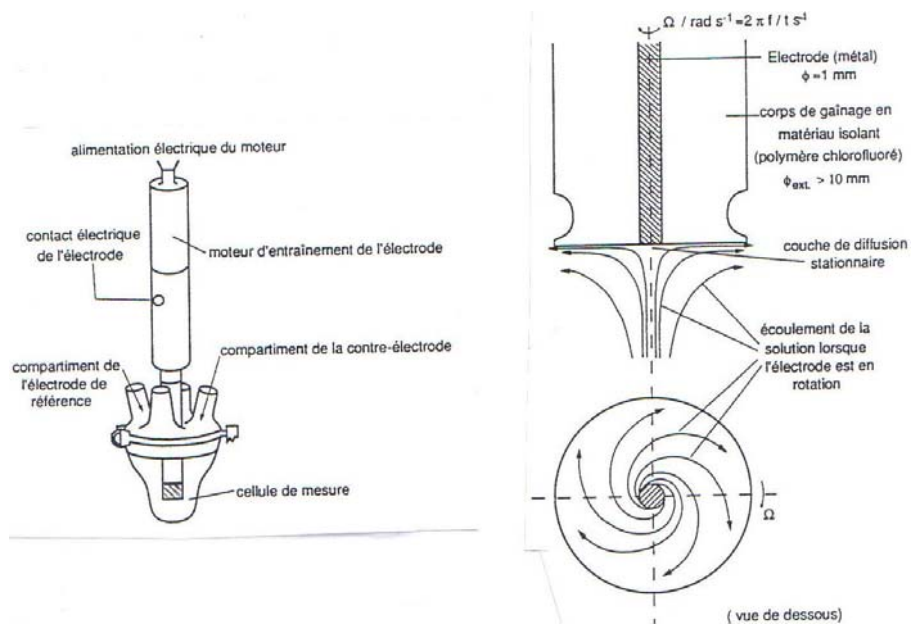
- sur la nature et la concentration des espèces électroactives présentes (applications au dosage),
- sur les mécanismes électrochimiques,
- sur les valeurs thermodynamiques et cinétiques des étapes électrochimiques intervenant dans un mécanisme complexe (k° constante de transfert électronique, k_c constante cinétique de réaction).

L'allure des voltampérogrammes dépend essentiellement du régime de transport diffusionnel des espèces électroactives. Il peut être :

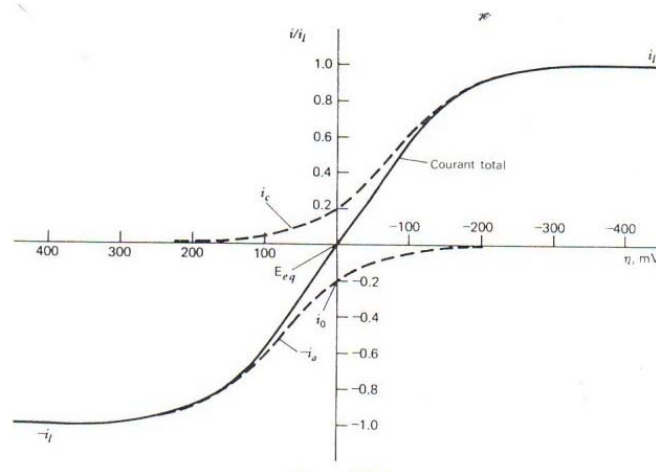
- soit de type convectif stationnaire (rdcs). La méthode est appelée voltammétrie hydrodynamique ou linéaire, obtenue par une agitation régulière de la solution.
Signaux = vagues
- Soit de type diffusion pure (rdp) ou naturelle, c'est la voltammétrie cyclique obtenue en absence d'agitation.
Signaux = pics
Dans ce cas, le signal peut dépendre de la taille de l'électrode.

Electrodes : un fil du métal (platine, argent, graphite...) de diamètre 0,1 à 2 mm dans une gaine isolante (partie active de l'électrode : disque plan).

2 Voltammétrie en régime de diffusion convective stationnaire (r.d.c.s.)



2.1-Allure des courbes intensité-potentiel



Equation de Levich (Approche expérimentale)

Sur le **palier** : courant maximum

$$i_{(mA)} = \pm 1,55nFS. \omega^{1/2} \cdot \nu^{(-1/6)} \cdot D^{2/3} \cdot C_{sol}$$

+ si l'espèce considérée est un réducteur

- si l'espèce considérée est un oxydant

ν : viscosité cinématique du milieu en $cm^2 \cdot s^{-1}$

D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée, en $cm^2 \cdot s^{-1}$

C : $mol \cdot L^{-1}$

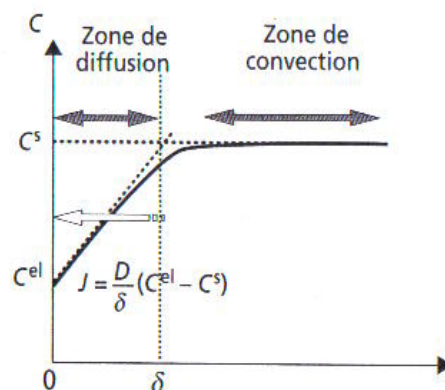
S en cm^2

ω vitesse de rotation de l'électrode ($t \cdot s^{-1}$)

Modèle simplifié de Nernst : CAS DE L'ETAT STATIONNAIRE

Couche de diffusion = couche de liquide immobile par rapport à l'électrode d'épaisseur δ .

Etat stationnaire en concentration : toute quantité consommée est renouvelée ($C_i = cte$ pour un $E_{imposé} = cst$).



Profil de concentration (zone "pentue")

lois de Fick : DIFFUSION

Diffusion linéaire à une électrode plane de dimension finie

1^{ère} loi : la densité de flux de diffusion (J_i^d) (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) d'une espèce i est proportionnelle à son gradient de concentration,

$$(J_i^d) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

2^{ème} loi : conservation de matière en fonction du temps dans un élément de volume.

$$\frac{\partial (J_i^d)}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (= -D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2})$$

D_i coefficient de diffusion en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

D'après le principe de l'état stationnaire ($C_i = \text{cte}$):

$$\text{Deuxième loi de Fick : } \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = \text{cste1}$$

En intégrant : $C_i(x) = \text{cst1}\cdot x + \text{cst2}$

Dans la couche de diffusion, gradient linéaire de concentration.

Conditions limites : $C_{i(x=0)} = (C_i)_{el}$

$C_{i(x=\delta)} = (C_i)_{sol}$

$$C_{i(x=0)} = (C_i)_{el} = \text{cst2}$$

$$C_{i(x=\delta)} = (C_i)_{sol} = \text{cst1}\cdot\delta + (C_i)_{el} \quad \Rightarrow \quad \text{cst1} = \frac{1}{\delta} ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el})$$

$$C_i(x) = \frac{x}{\delta} ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el}) + (C_i)_{el} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{1}{\delta} ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el})$$

En remplaçant dans la première loi de Fick : $J_i^d = -\frac{D_i}{\delta} ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el})$

Ce flux de matière (J_i^d) arrive à l'électrode pour être consommé. La loi de Faraday donne le nombre de cb/s, soit une intensité : $i_i^d = \pm nFS(J_i^d) = \pm nFS \frac{D_i}{\delta} ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el})$

Le rapport $\frac{D_i}{\delta}$ est homogène à une vitesse ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$),

k_i vitesse de diffusion de l'espèce i à travers la couche de diffusion. ($\frac{D_i}{\delta} = k_i$)

Le courant devient :

$$i_i^d = \pm nFSk_i ((C_i)_{sol} - (C_i)_{el})$$

+ si C_i est un réducteur

- si C_i est un oxydant

Dans cette relation de Fick simplifiée, si $E_{imp} \gg$ ou \ll au $E_{\text{éq}}$ alors : $(C_i)_{el} \rightarrow 0$

$$i_i^d = \pm n F S k_i (C_i)_{sol}$$

L'intensité tend vers un palier limite de diffusion.

Épaisseur d'une couche de diffusion :

En identifiant avec : $i = \pm n F S k^d [C]_{sol}$ (d'après Nernst) $\Rightarrow k^d = 1,55 \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{(-1/6)} \cdot D^{2/3}$

et puisque $k^d = \frac{D}{\delta}$ où δ : épaisseur de la couche de diffusion

D coefficient de diffusion

ν vitesse de diffusion

$$\Rightarrow \delta_{(en\ cm)} = 0,64 \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{(1/6)} \cdot D^{1/3}$$

$$\omega = 10\ t\ s^{-1} \quad (600\ t\ min^{-1}) \quad \nu = 10^{-2}\ cm^2 \cdot s^{-1} \quad D = 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$$
$$\delta = 2,02 \cdot 10^{-3}\ cm = 20,2\ \mu m$$

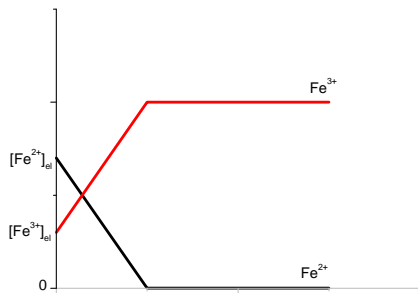
2.2 Allure et équations des courbes dans le cas de systèmes rapides

Lorsque le système est rapide, α et k° n'interviennent dans aucune des formules courant-potentiel. L'équation courant-potentiel peut être trouvée rapidement en utilisant la loi de Nernst et la loi de Fick simplifiée par Nernst en éliminant C_{el} entre les 2 relations.

* Cas n°1 : Ox et Red solubles (Fe^{2+} et Fe^{3+})

- Ox (Fe^{3+}) seul en solution

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{el}}{[R]_{el}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]_{el}}{[Fe^{2+}]_{el}}$$



$$j = \pm nFk_d ([C]_{sol} - [C]_{el})$$

$$\underline{Ox} \Rightarrow j = -nFk_{dOx} ([Ox]_{sol} - [Ox]_{el}) = j_{cat} + nFk_{dOx} [Ox]_{el} \Rightarrow [Ox]_{el} = \frac{j_{cat} - j}{nFk_{dOx}}$$

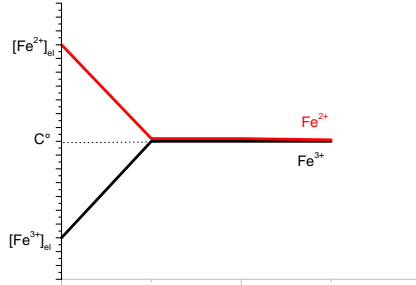
$$\underline{Red} \Rightarrow j = nFk_{dR} ([R]_{sol} - [R]_{el}) = nFk_{dR} [R]_{el} \Rightarrow [R]_{el} = \frac{j}{nFk_{dR}}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{j_{cat} - j}{j} \quad (12)$$

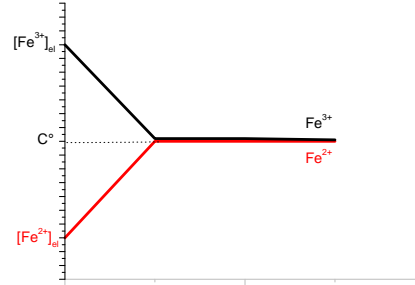
- Ox (Fe³⁺) + Red (Fe²⁺) en solution

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]_{el}}{[R]_{el}}$$

Si $E < E_{\text{éq}}$:



Si $E > E_{\text{éq}}$:



$$j = \pm nFk_d ([C]_{\text{sol}} - [C]_{\text{el}})$$

$$\underline{R} \Rightarrow j = nFk_{dR} ([R]_{\text{sol}} - [R]_{\text{el}}) = j_{\text{an}}^1 - nFk_{dR} [R]_{\text{el}} \Rightarrow [R]_{\text{el}} = \frac{j_{\text{an}}^1 - j}{nFk_{dR}}$$

$$\underline{Ox} \Rightarrow j = -nFk_{dOx} ([Ox]_{\text{sol}} - [Ox]_{\text{el}}) = j_{\text{cat}}^1 + nFk_{dOx} [Ox]_{\text{el}} \Rightarrow [Ox]_{\text{el}} = \frac{j_{\text{cat}}^1 - j}{nFk_{dOx}}$$

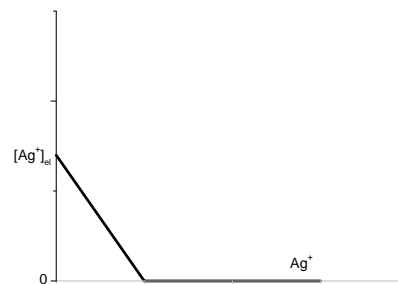
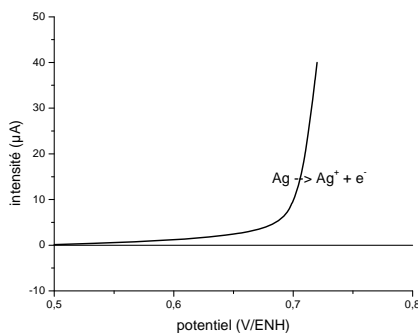
$$\Rightarrow E = + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{j_{\text{an}}^1 - j}{j_{\text{cat}}^1 - j} \quad (13)$$

*** Cas n°2 : Electrode attaquable (exemple $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$)**

- [Ag⁺] = 0 mol.L⁻¹

La courbe est un mur d'oxydation. Comment exprimer le courant ?

Tracer le profil de concentration en Ag⁺ produite lors de l'oxydation de l'argent

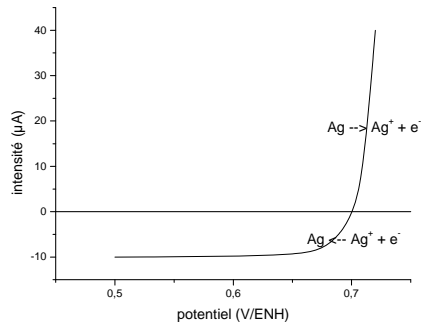


$$j = -nFk_{dOx} ([Ox]_{\text{sol}} - [Ox]_{\text{el}}) = -nFk_{dAg^+} ([Ag^+]_{\text{sol}} - [Ag^+]_{\text{el}}) = nFk_{dAg^+} [Ag^+]_{\text{el}}$$

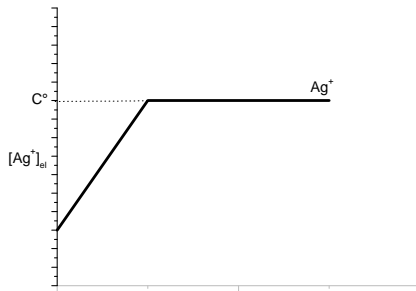
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [Ox]_{\text{el}}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{j}{nFk_{dOx}} \Rightarrow j = nFk_{dOx} \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right)$$

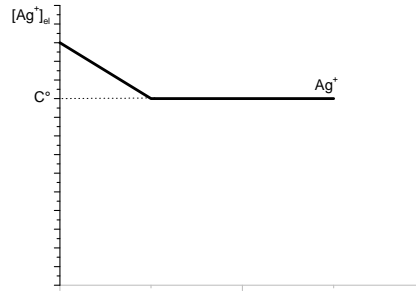
- [Ag+] = C° mol.L⁻¹



Si $E < E_{\text{éq}}$:

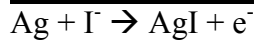


Si $E > E_{\text{éq}}$:



Dans les deux cas: $j = - nFk_{\text{dOx}} ([\text{Ox}]_{\text{sol}} - [\text{Ox}]_{\text{el}}) = - nFk_{\text{dAg}^+} ([\text{Ag}^+]_{\text{sol}} - [\text{Ag}^+]_{\text{el}})$

*** Cas n°3 : Oxydation de Ag en présence de I-**

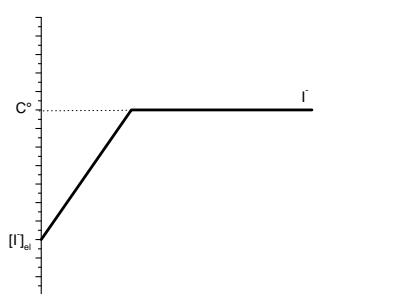
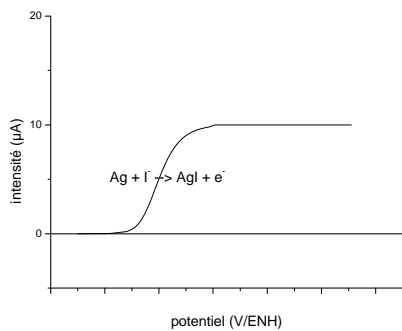


Courbe j-E en balayage anodique si $[\text{I}^-] = \text{C}^\circ \text{ mol.L}^{-1}$?

$$E = E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}, \text{I}^-) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{I}^-]_{\text{el}}}$$

Limitation du courant due aux ions I⁻. Expression de la densité de courant:

$$j = - nFk_{\text{dI}^-} ([\text{I}^-]_{\text{sol}} - [\text{I}^-]_{\text{el}}) \Rightarrow [\text{I}^-]_{\text{el}} = j / nFk_{\text{dI}^-} + [\text{I}^-]_{\text{sol}}$$



2.3 Equations des courbes dans le cas général (systèmes rapides, lents, quasi-rapides)

Mélange ox + red en solution

Conditions ox et red solubles, électroactifs et peu concentrés.

Les équations $i=f(E)$ sont obtenues par combinaison des relations :

✓ Equation $i=f(\eta)$: $i = nFSk^{\circ} \left([Red]_{el} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta^{\circ}}{RT}\right) - [Ox]_{el} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta^{\circ}}{RT}\right) \right)$

✓ Fick simplifié (Nernst) : $i = \pm nFSk_d ([C_i]_{sol} - [C_i]_{el})$

- exprimer $[R]_{el}$ et $[Ox]_{el}$ à partir de Fick simplifié

- introduire $[R]_{sol}$ et $[Ox]_{sol}$ à partir de $i_{an}^l = nFSk_{dR}[R]_{sol}$ et $i_{cat}^l = -nFSk_{dOx}[Ox]_{sol}$

- $\theta = nF\eta^{\circ}/RT$

$$i = \frac{\frac{i_{an}^l}{k_{dR}} e^{(1-\alpha)\theta} + \frac{i_{cat}^l}{k_{dOx}} e^{-\alpha\theta}}{\frac{1}{k^{\circ}} + \frac{1}{k_{dR}} e^{(1-\alpha)\theta} + \frac{1}{k_{dOx}} e^{-\alpha\theta}}$$

a) cas des systèmes rapides : $k_o \gg k_d$ ($k_o > 20 k_d$)

La réaction est limitée par le transfert de masse. Cette situation se rencontre lorsque $\frac{k_d}{k^o} \ll 1$.

- **Si réducteur seul :**

$$E_{an} = E^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{i}{i_{an}^l - i}$$

si $i_{an} = i_{an}^l / 2$ $E_{an} = E_{1/2an} = E^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} \neq E^o$
 comme $k_{dR} \neq k_{dOx}$ alors $E_{an} \neq E^o$

- **Si oxydant seul :**

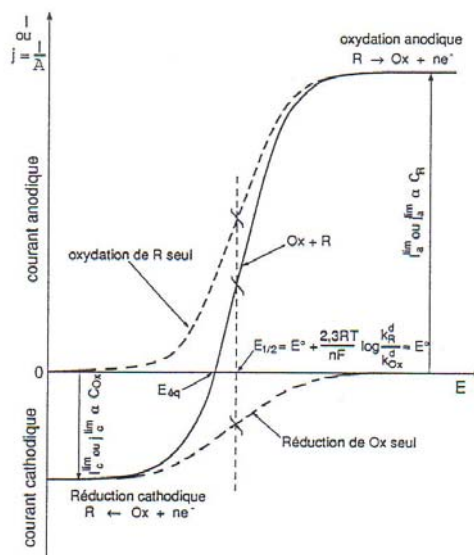
$$E_{cat} = E^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{i_{cat}^l - i}{i}$$

si $i_{cat} = i_{cat}^l / 2$ $E_{cat} = E_{1/2cat} = E^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} \neq E^o$

- **Si Mélange ox + red en solution :**

$$\Rightarrow E = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{i - i_{cat}^l}{i_{an}^l - i}$$

avec $E_{1/2} = E^o + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} \neq E^o$ pour $i = (i_{cat}^l + i_{an}^l) / 2$



b) cas des systèmes lents : $k_0 \ll k_d$ ($k_0 < 1/20 k_d$)

La réaction est limitée par le transfert électronique. $\frac{k_d}{k^0} \gg 1$.

- Si réducteur seul,

$$\Rightarrow E_{an} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k^0} + 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \log \frac{i_{an}}{i_{an}^l - i_{an}}$$

avec $E_{1/2an} = E^0 + 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k^0} \gg E^0$

- Si oxydant seul en solution,

$$\Rightarrow E_{cat} = E^0 - 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \log \frac{k_{dOx}}{k^0} + 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \log \frac{i_{cat}^l - i_{cat}}{i_{cat}}$$

avec $E_{1/2cat} = E^0 - 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \log \frac{k_{dOx}}{k^0} \ll E^0$

Soit pour les deux vagues anodiques et cathodiques :

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2an} - E_{1/2cat} = \frac{0,23}{n} \cdot \log \frac{k_d}{k^0}, \quad \text{avec } \alpha = 0,5 ; T=25^\circ\text{C} \text{ et } k_{dOx} \approx k_{dR} = k_d$$

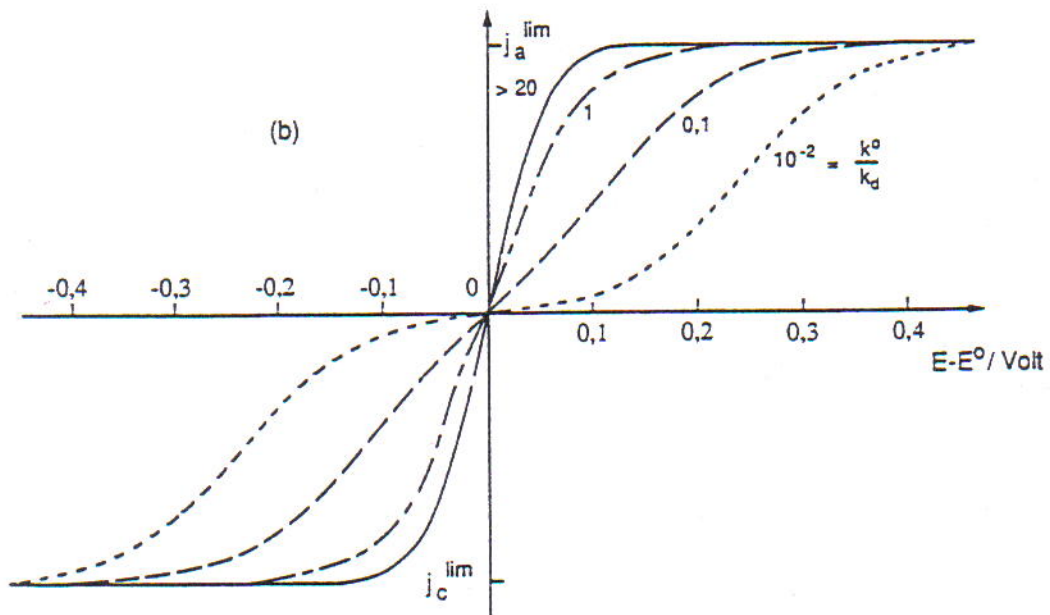
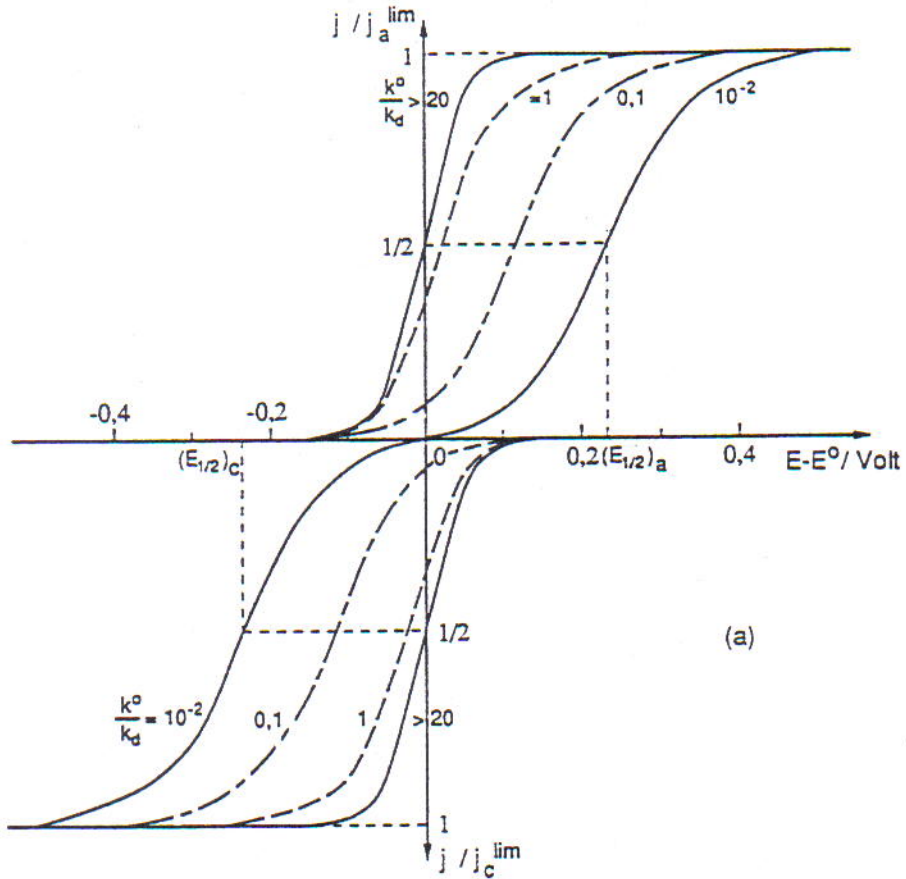
c) cas des systèmes quasi-rapides : $1/20 < \frac{k_d}{k^0} < 20$

L'oxydation et la réduction peuvent avoir lieu simultanément aux faibles valeurs de surtension. On ne peut donc pas négliger dans les relations (9) et (10) une exponentielle devant l'autre comme on a pu le faire pour les systèmes lents ou rapides. Il faut considérer les relations dans leur totalité.

Variation morphologique des courbes intensité-potential avec le rapport vitesse de transfert électronique k^o sur vitesse de diffusion.

Cas de $Ox + ne^- \rightarrow Red$ ($20^\circ C, \alpha=0,5$)

- i. vague anodique et vague cathodique séparément
- ii. voltammogramme pour un mélange Ox + Red tel que $i_{cat}^I = i_{an}^I$.



2-4 Exploitation des courbes $i=f(E)$ en rdcs

Les courbes $i=f(E)$ présentent deux parties :

- un palier correspondant au courant limite de diffusion dont la hauteur est indépendante des paramètres cinétiques k° et α ;
- une partie d'allure bilogarithmique dont la forme est fonction des paramètres cinétiques.

a) Courant limite de diffusion sur électrode disque plan tournante (formule de Levich (6))

$$i^{\text{lim}}(\text{mA/cm}^2) = \pm 1,55nF \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{(-1/6)} \cdot D^{2/3} \cdot [C]_{\text{sol}} = k_D n F C_s$$

- i^{lim} est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive \Rightarrow exploitation en électrochimie analytique.
- La proportionnalité de i^{lim} à $\omega^{1/2}$ est un critère de contrôle du processus par la diffusion (de ox ou de R). Elle permet d'exclure les complications du type adsorption ou réaction chimique couplée au transfert électronique, qui modifieraient les transferts de matière.
- Détermination du coefficient de diffusion par mesures expérimentales : la courbe i^{lim} à $\omega^{1/2}$ est une droite dont la pente est proportionnelle à $D^{2/3}$.
- Détermination de δ l'épaisseur de la couche de diffusion connaissant ω , ν et D avec $\delta = 0,64 \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3}$

b) Partie bilogarithmique :

- Systèmes rapides

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k_{dOx}} + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{i - i_{cat}^l}{i_{an}^l - i} \quad (13)$$

$$E = E_{1/2} + (2,3 \frac{RT}{nF}) \cdot \log \left(\frac{i - i_{cat}^l}{i_{an}^l - i} \right) \text{ et } E_{1/2} \sim E^\circ$$

La pente de la transformée logarithmique $\log \left(\frac{i - i_{cat}^l}{i_{an}^l - i} \right) = f(E)$ si Ox et R sont présents est

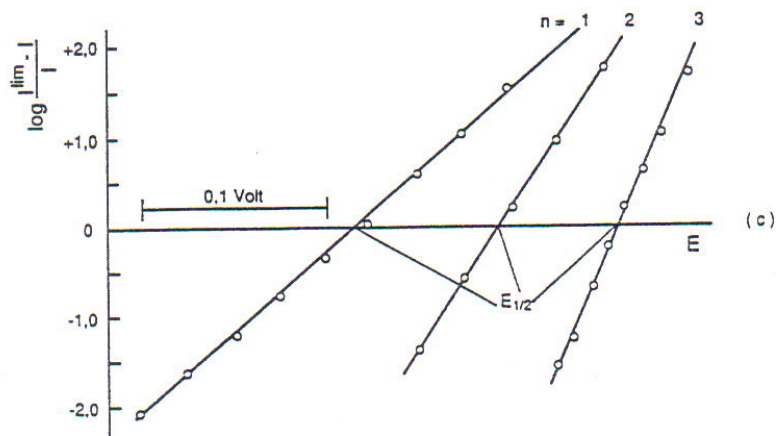
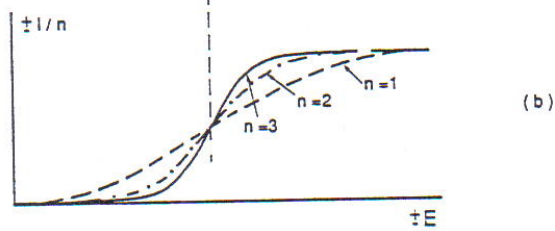
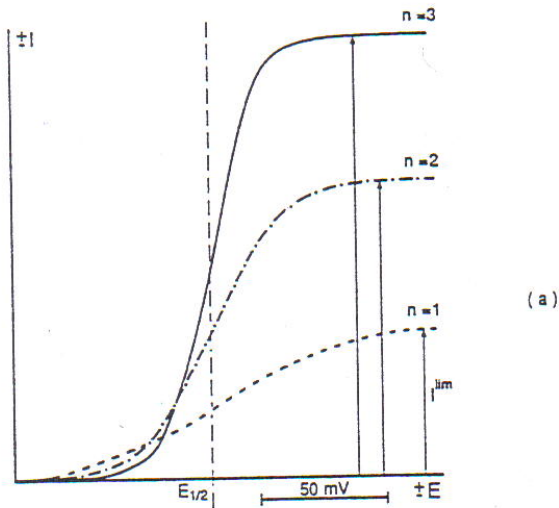
égale à $0,059/n$ Volt/decade à 25°C est un critère de rapidité du système et permet de calculer la valeur de n , le nombre d'électrons échangés.

(a) Influence de la valeur de n sur la courbe courant-potentiel d'un système rapide $Ox + ne^- = Red$ (tous autres facteurs identiques).

(b) Courbes ramenées à la même hauteur en portant $i/n=f(E)$

(c) Transformée logarithmique linéaire de la courbe courant-potentiel, en portant

$$\log \left(\frac{i - i_{cat}^l}{i_{an}^l - i} \right) \text{ en fonction de } E.$$



- Systèmes lents

Si les courbes d'oxydation et de réduction sont suffisamment séparées,

oxydation (vague anodique):

$$E_{an} = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \log \frac{k_{dR}}{k^{\circ}} + 2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \log \frac{i_{an}}{i_{an}^l - i_{an}}$$

Réduction (vague cathodique) :

$$E_{cat} = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \log \frac{k_{dOx}}{k^{\circ}} + 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \log \frac{i_{cat}^l - i_{cat}}{i_{cat}}$$

Les pentes des transformées logarithmiques $E=f(\log(\frac{i_{an}}{i_{an}^l - i_{an}}))$ ou $E=f(\log(\frac{i_{cat}^l - i_{cat}}{i_{cat}}))$ ont

pour valeur $2,3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$.et $-2,3 \frac{RT}{\alpha nF}$.

⇒ détermination de α le coefficient de transfert de charge.

La mesure de $\Delta E_{1/2}$ permet le calcul de k° connaissant k_d :

En effet, si on admet $\alpha=0,5$ et $k_{dOx} \approx k_{dR} = k_d$, $\Delta E_{1/2} = \frac{0,23}{n} \cdot \log \frac{k_d}{k^{\circ}}$

2-5 - Courant résiduel

Entre les deux murs du solvant, courant résiduel = somme de deux termes :

- Un courant dû à l'oxydation ou la réduction **d'impuretés électroactives** provenant de la solution (solvant + électrolyte) ou de l'électrode ;
- le **courant capacitif** dû à la charge interfaciale de l'électrode :

Allure typique du signal dû au courant capacitif

$$i_{\text{capa}} = C_d S \, dE/dt$$

$$\text{avec } C_d = 10 \text{ à } 50 \, \mu\text{F cm}^{-2}$$

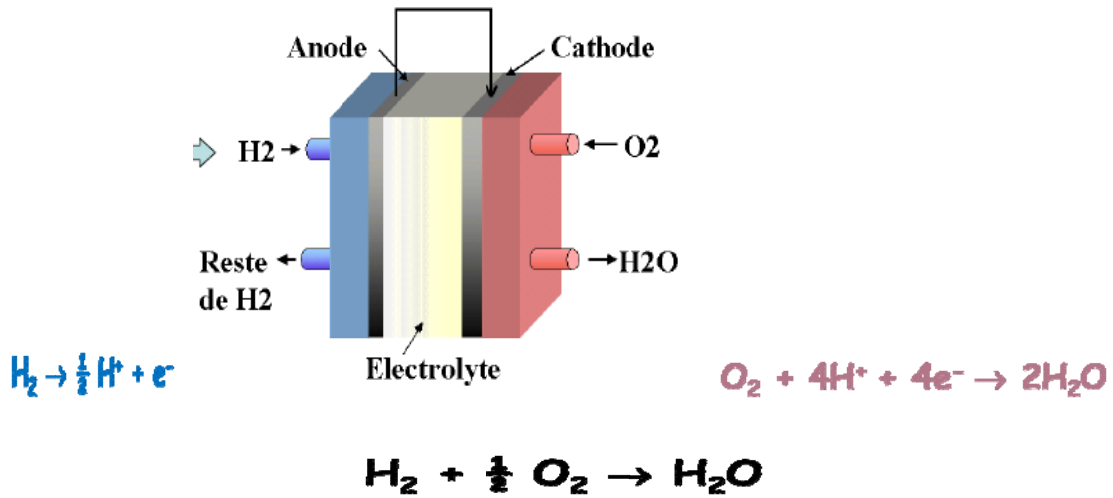
$$\text{Le potentiel varie selon : } E = E_i + vt \rightarrow dE/dt = v$$

$$\text{A } 10 \, \text{mVs}^{-1} \text{ } 10^{-3} \, \text{Vs}^{-1}, S=1 \, \text{cm}^2, i=0,1 \text{ à } 0,5 \, \mu\text{A cm}^{-2}$$

Application du courant capacitif : SUPERCAPACITES

2-6 – Problématique de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

Intérêt: PILES A COMBUSTIBLE (FUEL CELLS)



Réduction directe

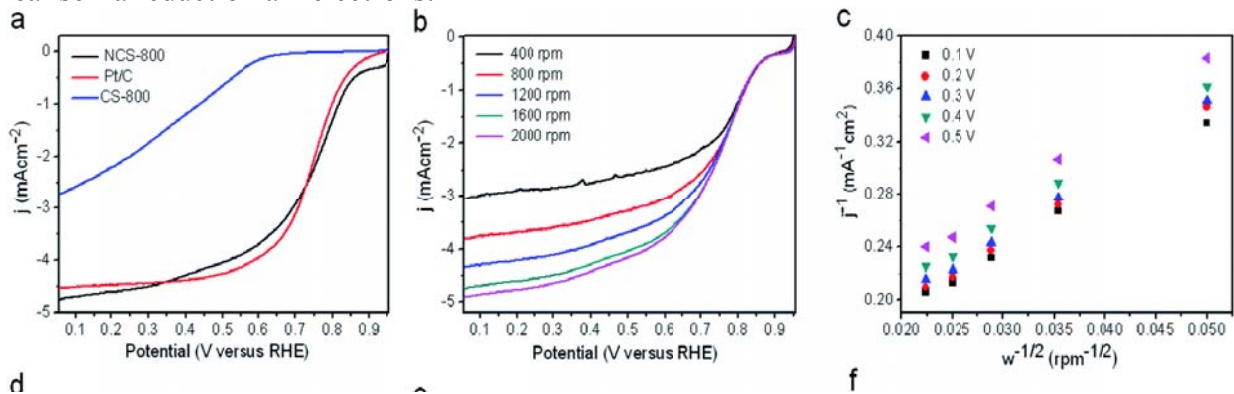
A 2 électrons : $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

A 4 électrons : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

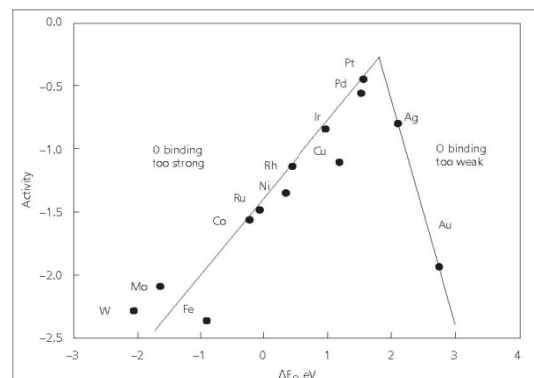
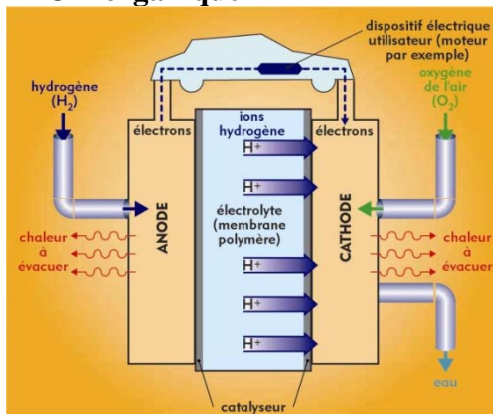
La plupart des matériaux: 2e^-

Difficulté à casser la liaison –O-O

Nécessité d'utiliser un catalyseur pour augmenter le potentiel (diminuer les surtensions) et réaliser la réduction à 4 électrons:



PAC inorganrique

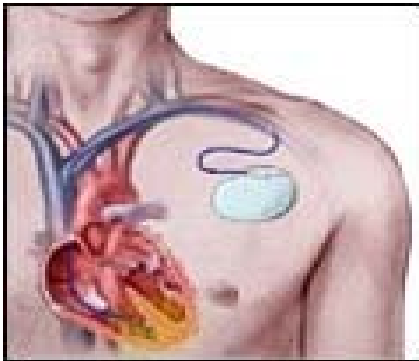


Catalyseur = Pt

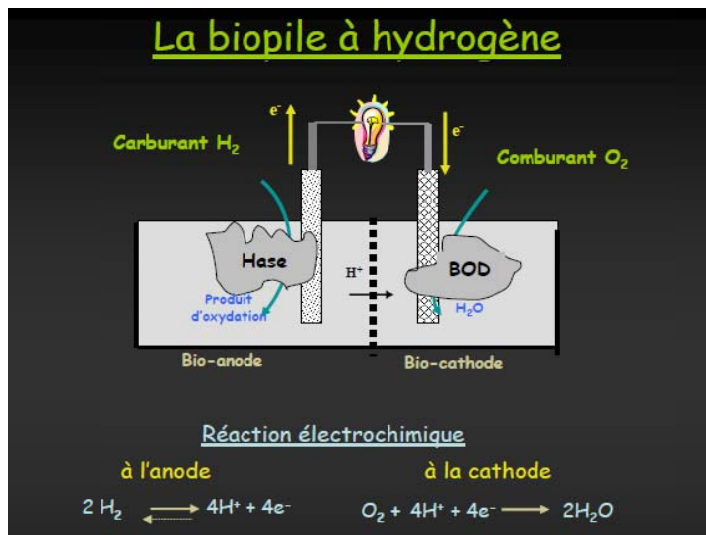
BIOPILES

Catalyseur = biomolécules (enzyme, bactérie)

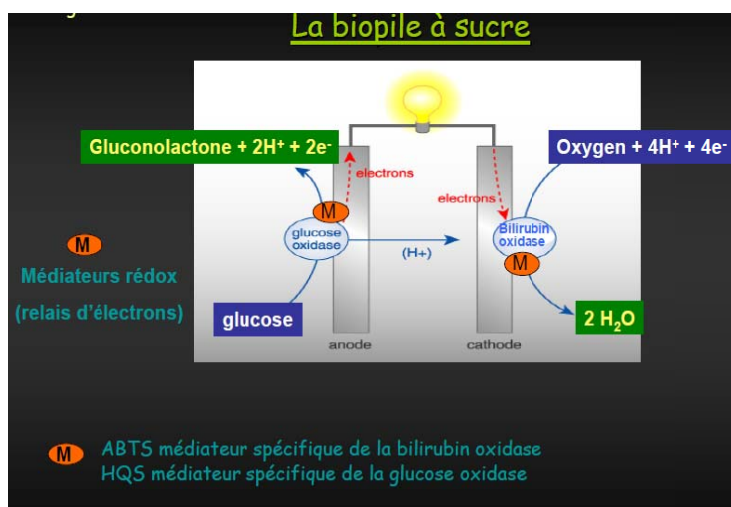
T° ambiante, pH physiologique



systèmes électriques travaillant sur de longues périodes et utilisant des carburants présents dans le corps humain (glucose, acides organiques)



http://eer2008.in2p3.fr/TALKS/Merle_G.pdf



http://eer2008.in2p3.fr/TALKS/Merle_G.pdf

3 Voltammétrie en régime de diffusion pure (r.d.p.)

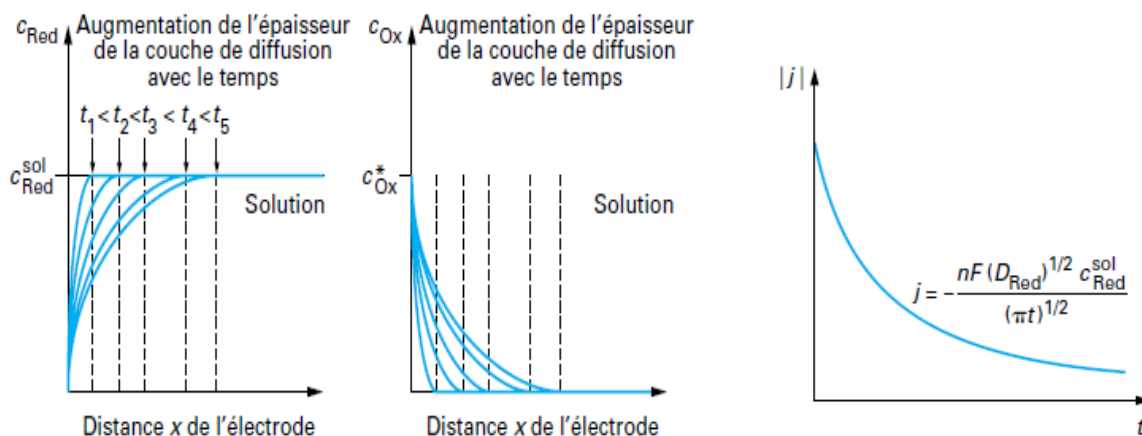
3.1 Principe

Il n'y a pas d'apport de matière par agitation. L'électrode est immobile (et donc la solution). Il s'établit un régime de diffusion naturelle très lent des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou l'inverse. L'épaisseur δ de la couche de diffusion est beaucoup plus grande et dépend de t . La forme des courbes et les équations sont différentes de celles obtenues en rdc. Expérimentalement, on effectue un balayage cyclique de potentiel beaucoup plus rapide qu'en rdc, linéaire avec le temps à partir d'un potentiel initial E_i (en rdc : $v=0,02$ V/s ; en rdp $v=0,2$ à 10^4 V/s). Si v est la vitesse de balayage en potentiel alors on a $E_{ét} = E_i + vt$.

Si le balayage en potentiel est rapide, on peut négliger l'apport de matière à l'électrode pendant le tracé de la courbe. On n'observe plus un palier de courant limite mais un maximum (pic) suivi d'une décroissance du courant dû à l'appauvrissement de l'espèce électroactive au voisinage de l'électrode qui n'est plus renouvelée.

D'autre part les espèces formées ne sont plus éjectées hors de la couche de diffusion pour disparaître (se diluer) dans la solution, comme c'est le cas en rdc. Si après un balayage de potentiel dans un sens, on inverse celui-ci, les espèces formées n'ont pas eu le temps de quitter la couche de diffusion et subissent la réaction électrochimique inverse, ce qui se traduit par la présence d'un pic retour, d'intensité opposée au pic aller.

La couche de diffusion



**Profils de concentration des espèces Red et Ox
au cours de la réaction $Red \rightarrow Ox + ne^-$ (Red seul en solution)**

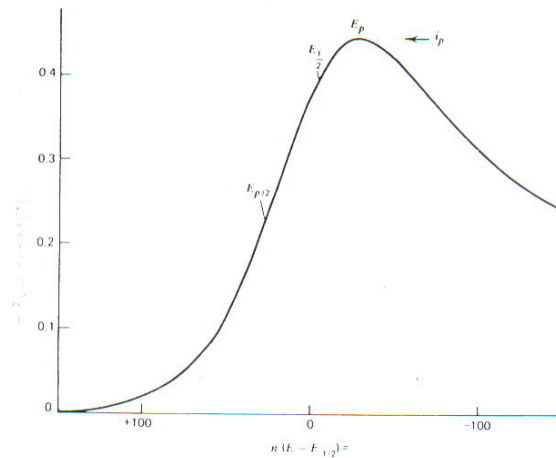
Par intégration de la loi de Fick et dans le cas où la surtension imposée est suffisamment élevée, la densité de courant $j=f(t)$ s'exprime selon la loi de Cottrell :

$$j(t) = \frac{nFD_{red}[Red]_{sol}}{(\pi D_{red}t)^{1/2}}$$

La relation de Cottrell comprend le terme $(\pi Dt)^{1/2}$ qui a les dimensions d'une longueur : c'est l'épaisseur de la couche de diffusion qui croît avec le temps, ce qui entraîne une diminution du courant.

3.2 Courbes $j=f(E)$ pour les systèmes rapides

a. Pour un seul balayage en potentiel aller et R seul en solution



$$E_{pan} = E_{1/2} + 1,11 \frac{RT}{nF} \sim E^\circ - 0.028/n \text{ Volt}$$

$$i_{pan} = 0,27n^{3/2} \cdot S \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot [R]_{sol} \quad i \text{ en mA; } S \text{ en cm}^2; C \text{ en mol.L}^{-1}$$

Si Ox est seul en solution, la courbe présente un minimum pour :

$$E_{pcat} = E_{1/2} - 1,11 \frac{RT}{nF} \sim E^\circ - 0.028/n \text{ Volt}$$

$$i_{pcat} = -0,27n^{3/2} \cdot S \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot [Ox]_{sol}$$

Les caractéristiques des courbes intensité-potential sont les suivantes:

- i_p est proportionnelle à $v^{1/2}$. Ce critère (comme i_{lim} est proportionnelle à $\omega^{1/2}$ en rdcs) est un critère de contrôle par la diffusion de l'espèce électroactive (absence de réaction chimique couplée ou adsorption) et i_p permet de calculer D.
- i_p est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.
- E_p est indépendant de v , c'est un critère de rapidité.

b. Voltamétrie cyclique et R seul en solution

On effectue un balayage aller $E=E_i + vt$ et un balayage retour pour revenir au potentiel initial (généralement à la même vitesse, mais v peut être différente au retour).

Si potentiel d'inversion $E_\lambda \geq E_p + 0,06/v \text{ Volt}$ et v grande alors $[Ox]_{el}^{formé} \approx [R]_s$ d'où

$$\frac{i_{pan}}{i_{pcat}} = 1$$

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1,11 \frac{RT}{nF} \quad \text{et} \quad E_{pa} = E_{1/2} + 1,11 \frac{RT}{nF}$$

$$\Rightarrow \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2 \times 1,11 \frac{RT}{nF} = 0,056/n \text{ Volt indépendant de } v$$

$$\frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc}) = E_{1/2} \approx E^\circ$$

3.3 Courbes $i=f(E)$ pour les systèmes lents

a) Equations $i=f(E)$ pour un balayage simple

Si **Red seul en solution**, la courbe d'oxydation présente une allure similaire à celle des systèmes rapides :

$$E_{pan} = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \cdot \left(\log \frac{(D_{red})^{1/2}}{k^{\circ}} + \log \left(\frac{(1-\alpha)nFv}{RT} \right)^{1/2} + 0.34 \right)$$

$$i_{pan} = 0,3(1-\alpha)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot [R]_{sol} \quad \text{mA (S en cm}^2, \text{ C en mol.L}^{-1}\text{)}$$

Si **Ox est seul** :

$$E_{pcat} = E^{\circ} - \frac{2,3RT}{\alpha nF} \cdot \left(\log \frac{(D_{ox})^{1/2}}{k^{\circ}} + \log \left(\frac{\alpha nFv}{RT} \right)^{1/2} + 0.34 \right)$$

$$i_{pcat} = -0,3(\alpha)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot [Ox]_{sol} \quad \text{mA (S en cm}^2, \text{ C en mol.L}^{-1}\text{)}$$

Les caractéristiques sont alors :

- i_p proportionnelle à $[Red]_{sol}$ et $v^{1/2}$
- E_p est fonction de v, α, k° et k_d .

b) Voltammétrie cyclique

- $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \neq 1$ car ΔE_p fonction de k° est important. Temps mis pour aller de E_{pa} à E_{pc} via E_{λ}

(potentiel d'inversion) est important et les espèces ont alors le temps de diffuser. On ne récupère pas tout au pic retour.

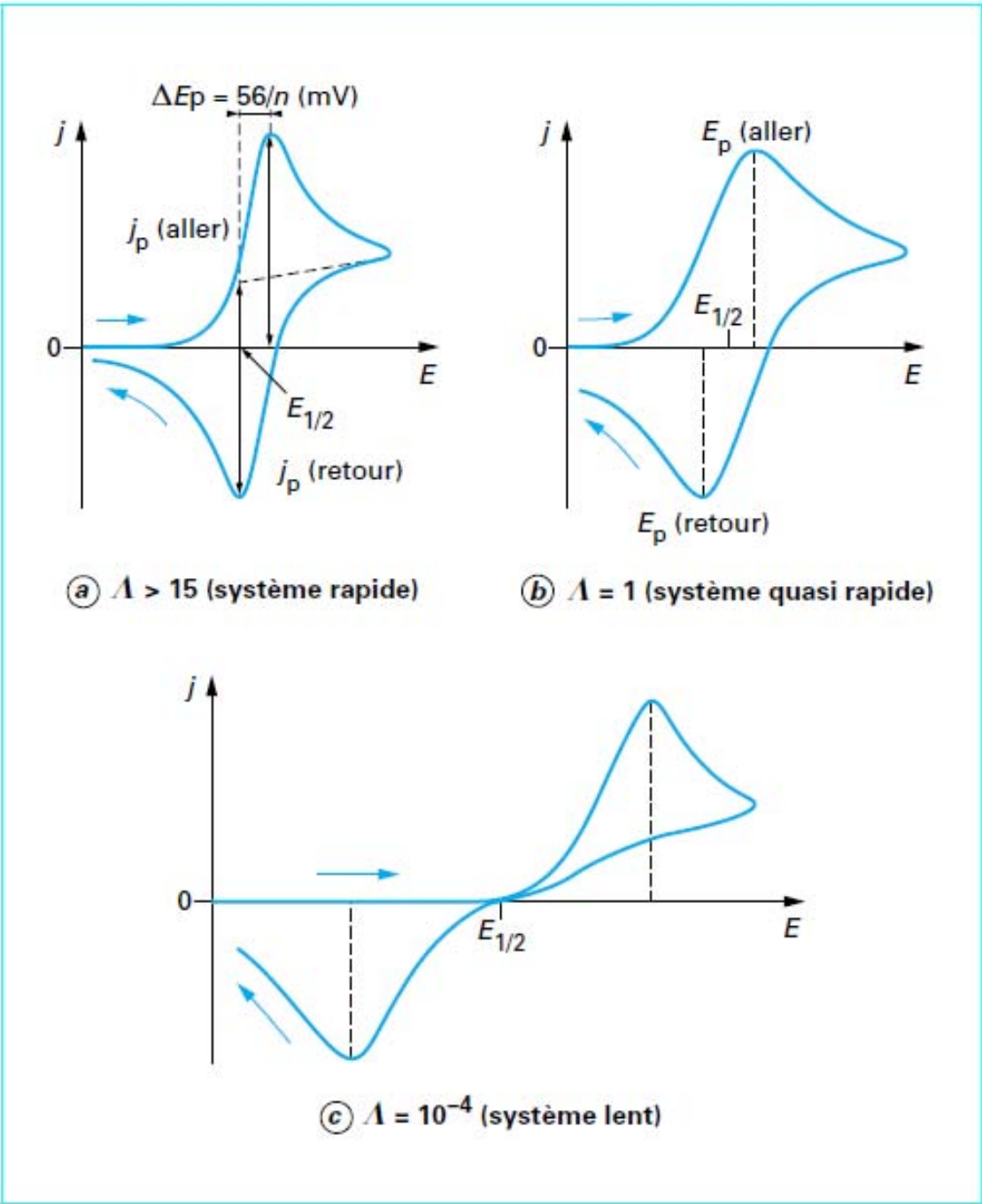
- ΔE_p augmente avec v .

- $E_p = f(\log v) \Rightarrow$ pente $\frac{0,03}{(1-\alpha)n}$ pour E_{pOx} et pente $\frac{0,03}{\alpha n}$ pour E_{pRed}

3.4 Courbes $i=f(E)$ pour les systèmes quasi-rapides

C'est un cas intermédiaire entre les systèmes lents et les systèmes rapides. La forme du pic obtenu ainsi que ses caractéristiques sont fonction de α , des coefficients des espèces, de la vitesse de balayage en potentiel v , de la vitesse de transfert de charge k° .

Voltammogrammes cycliques : (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Réaction totalement irréversible.

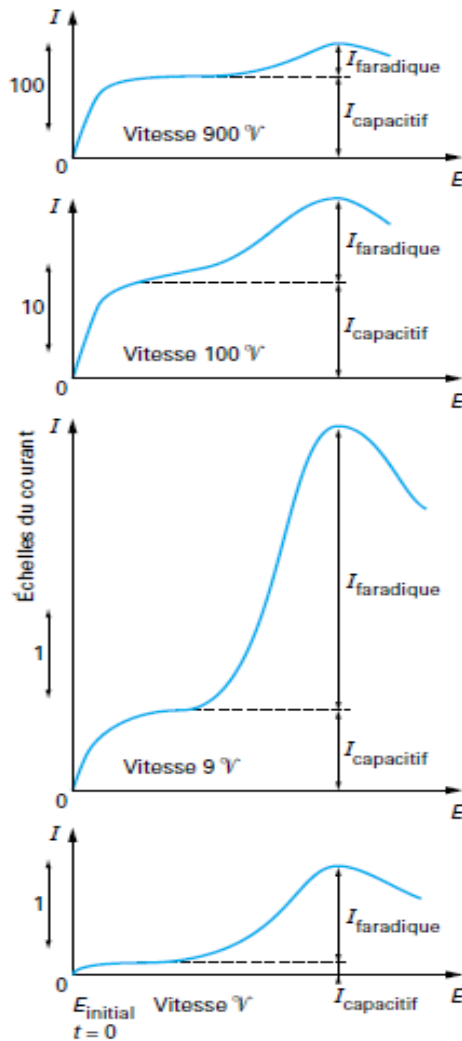


3.4 Courant faradique / courant capacitif / chute ohmique

- a) Si la vitesse de balayage augmente, le courant capacitif augmente plus vite que le courant faradique

Courant capacitif varie avec v : $i_{\text{capa}} = C_d S dE/dt = C_d S v$

courant faradique varie en $v^{1/2}$



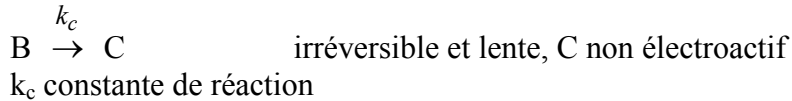
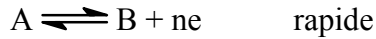
- b) Si la vitesse de balayage augmente, le courant (faradique) augmente donc le terme de chute ohmique R_i ce qui se traduit par un élargissement des pics.

3.5. Exemples d'application de la voltamétrie cyclique

Les objectifs sont d'ordre mécanistiques.

a- Cas d'un mécanisme EC avec E réversible rapide, C irréversible.

Étape électrochimique E suivie d'une réaction chimique

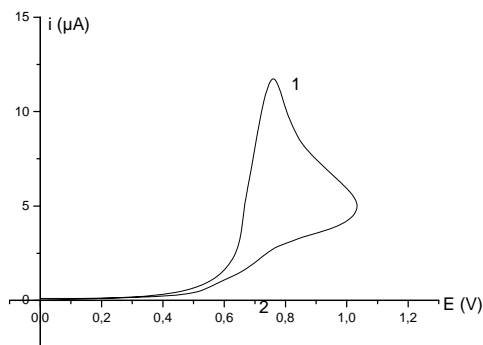


Réaction chimique d'ordre 1 : $v = -\frac{d|B|}{dt} = k_c |B| \Rightarrow$

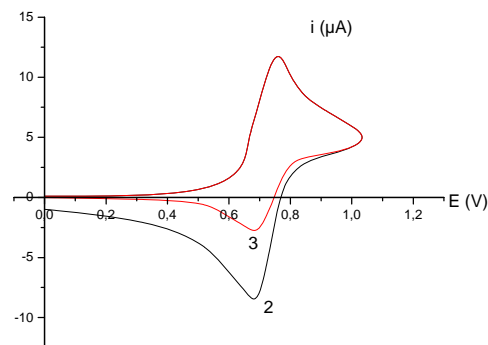
$$\ln \frac{|B|_0}{|B|_t} = k_c t \quad t_{1/2} = \ln 2 / k_c$$

L'allure des courbes dépend des vitesses relatives de balayage en potentiel et de la réaction chimique.

- A faible vitesse ($t_{\text{exp}} \gg t_{1/2}$), B formé à l'électrode a le temps de se transformer en C. Puisque C n'est pas électroactif, aucun pic retour ne pourra être détecté. Un seul pic $A \rightarrow B$ (fig 1).
- A vitesse de balayage élevée, à l'inverse, B n'a pas le temps de se transformer en C. B étant électroactif, un pic retour correspondant à la réaction électrochimique $B \rightarrow A$ va donc apparaître avec $\frac{i_{pc}}{i_{pa}} \approx 1$. D'où un voltammogramme cyclique comme si la système électrochimique A/B intervenait seul à l'électrode.



A faible vitesse

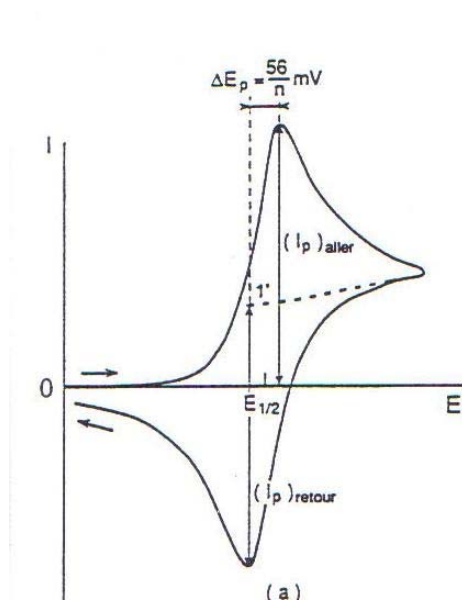


A vitesse élevée

Si une certaine quantité de B donne C, cela correspond à une diminution du pic retour. Cette quantité dépend de la cinétique de la réaction $B \rightarrow C$ et du temps mis pour aller au pic retour \Rightarrow calcul de k possible.

Calcul de k par la méthode de Nicholson et Shain

A partir de la détermination de $\frac{i_{pc}}{i_{pa}}$



Détermination de i_{pc} et i_{pa} : i_{pa} se détermine en prolongeant le courant résiduel, i_{pc} se mesure après avoir tracé le symétrique de la traîne de la courbe après E_{λ} , par rapport à E_{λ} ;

D'après les lois de la cinétique chimique, pour une réaction $B \xrightarrow{k_c} C$ d'ordre 1 :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_c [B] \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[B]_0}{[B]_t} = k_c t$$

Informations données par le voltammogramme :

* i_{pa} proportionnelle à $[A]_{sol}$: $i_{pa} = +0,270 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} [A]_{sol} = k [A]_{sol}$

Lorsque $E_{imposé} = E_{pa}$, on admet que dans la couche de diffusion $A \rightarrow B$ en totalité.

A $t=0$ (avant réaction chimique) : $[A]_{el} = 0$ et $[B]_{el} = [B]_0 = C^0 \Rightarrow i_{pa} = k C^0$

* sur le pic cathodique retour, c'est-à-dire après un temps $t = \frac{\Delta E}{v}$ (avec

$\Delta E = |E_{\lambda} - E_{pa}| + |E_{\lambda} - E_{pc}|$) mis pour aller du pic anodique au pic cathodique, une partie de B dans la couche de diffusion s'est transformé en C et la hauteur de pic cathodique est proportionnelle à $[B]$ restant à l'électrode, donc à t :

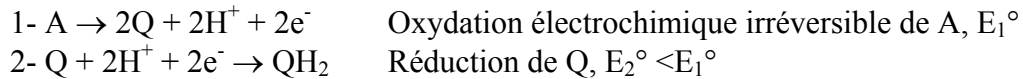
$$i_{pc} = -k [B]_{el}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \ln \frac{[B]_{el}^{t=0}}{[B]_{el}} = k_c \frac{\Delta E}{v}$$

$$\Rightarrow k_c$$

b- Oxydation de l'oxydiphénol-1,4 (A) en benzoquinone

Le mécanisme est le suivant :



L'oxydation de A donne Q mais la réduction de Q donne QH_2 .

On observera au balayage anodique un pic d'oxydation de A en Q à E_1° , puis au balayage retour un pic de réduction de Q en QH_2 situé à un potentiel E_2° inférieur à celui du pic anodique à E_1° .

Un nouveau balayage aller anodique faisant suite à ce balayage retour prouve ce mécanisme par l'apparition d'un pic de réoxydation de QH_2 en benzoquinone Q.

Deux pics d'oxydation sont observés lors de ce second balayage anodique :

- a) $QH_2 \rightarrow Q$ QH_2 formé à l'électrode
- b) $A \rightarrow 2Q$ A en solution (qui a diffusé entre temps), pic d'intensité + ou - faible selon la vitesse de balayage (Dans la couche de diffusion, on a épuisé A mais il en est rentré par diffusion).

c- Influence de la nature de l'électrode

3.6 Voltampérométrie à des ULTRAMICROELECTRODES

Les électrodes de dimension de l'ordre du millimètre sont appelées *microélectrodes*.
Les électrodes de dimensions de l'ordre du micromètre sont appelées *ultramicroélectrodes*.

a) Intérêt de diminuer la taille des électrodes

- Courant capacitif varie avec S ($i_{\text{capa}} = C_d S v$) : le courant capacitif diminue si le diamètre (donc la surface) de l'électrode diminue
- L'intensité varie avec S. Si S diminuent, les courants mesurés sont plus faibles et le terme de chute ohmique R_i diminue.
- Utilisation in vivo sans destruction notable des tissus dans lesquelles elles sont implantées.

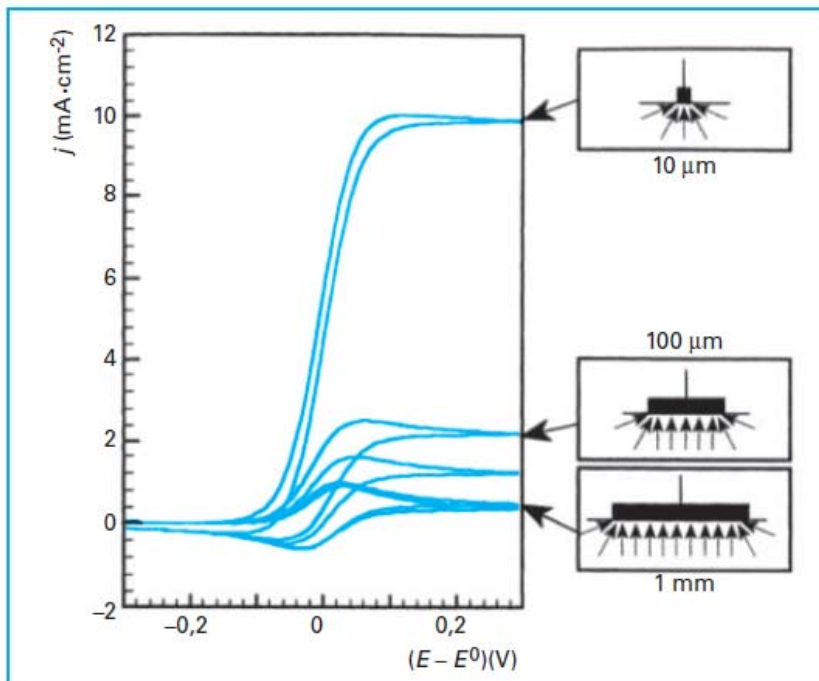
b) Changement du régime de diffusion

Sur microélectrode, la diffusion est essentiellement plane, la composante de diffusion sphérique sur les bords est négligeable.

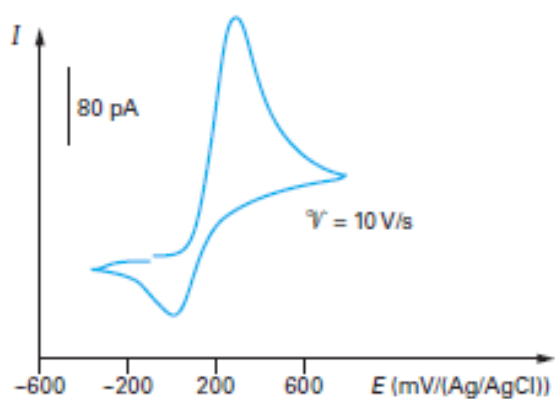
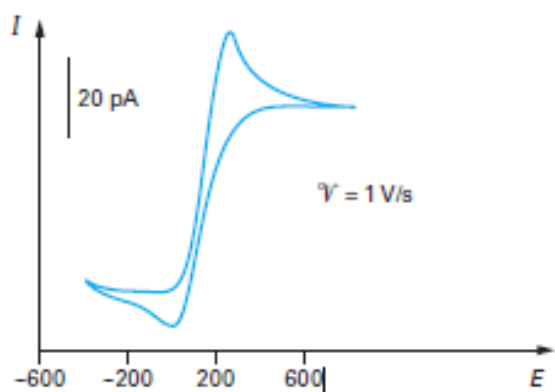
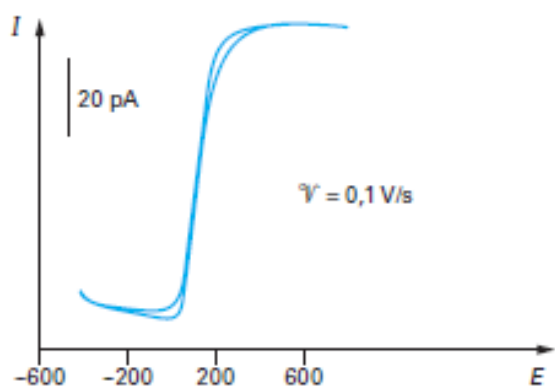
Sur ultramicroélectrode, il existe dans le flux de diffusion une composante sphérique significative. L'électrode "concentre" le flux de matière, il en résulte une densité de courant plus élevée. Due à cette composante sphérique, on observe aux vitesses usuelles, un courant indépendant du temps, à savoir un **régime stationnaire à une électrode immobile**.

Pour des temps grands (vitesses faibles) : $i = \frac{4nFDSC_{\text{sol}}}{\pi r} = 4nFrDC_{\text{sol}}$

n nombre d'électron(s) échangé(s), D coefficient de diffusion S surface de l'électrode, r rayon de l'électrode



(D'après F. Bédioui, Techniques de l'Ingénieur P2-125)



Voltampérométrie cyclique d'une solution de dopamine à une UME
(D'après F. Bédioui, Techniques de l'Ingénieur P2-125)