

# Electrochimie des solutions

Applications de l'ampérométrie non-stationnaire:  
électrodes conductrices

## **Introduction**

⇒ L'étude des systèmes électrochimiques en solution requière la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques du transfert électronique.

⇒ Le principal paramètre thermodynamique du transfert électronique est le potentiel formel du couple redox étudié. La détermination de ce dernier peut se faire:

▶ par mesure du potentiel d'équilibre dans des conditions de Nernst, c'est-à-dire en présence d'un oxydant et de son réducteur en concentrations connues.

▶ par détermination des potentiels de pic en CV dans le cas d'un transfert électronique réversible.

⇒ L'étude cinétique du transfert électronique est réalisée en ampérométrie stationnaire et non-stationnaire:

▶ par analyse du courant en RDE à vitesse de balayage en potentiel fixe mais à différentes vitesses de rotation

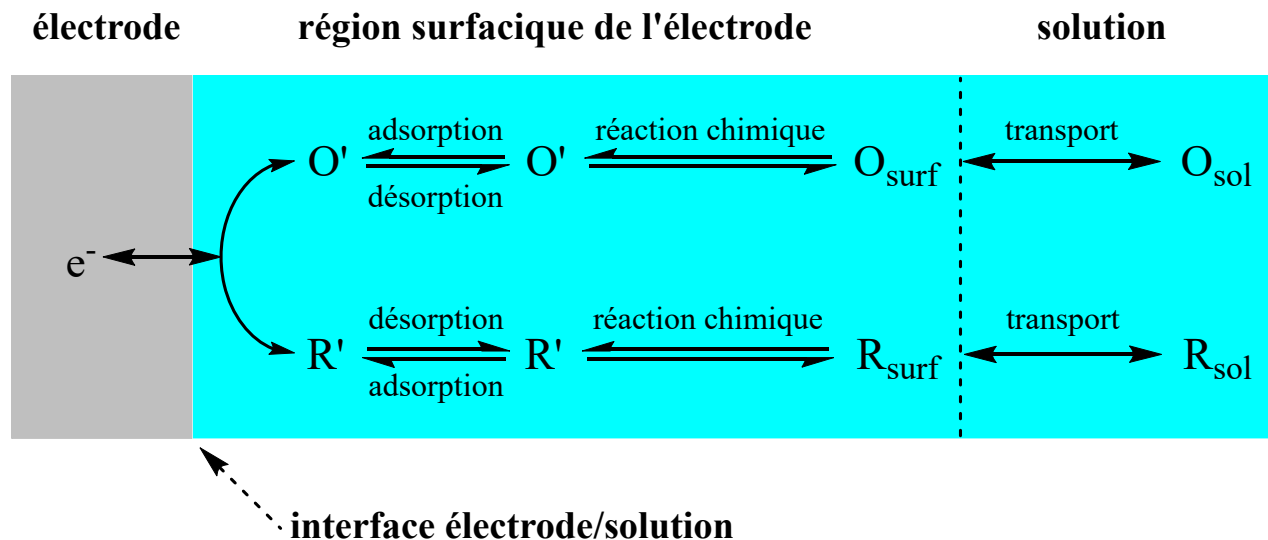
▶ par analyse des déplacements des potentiels de pic ( $E_p$ ) en fonction de la vitesse de balayage en potentiel en CV

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Dans le cas où le transfert électronique est précédé ou succédé par une réaction chimique, alors le mécanisme est dit complexe et requière une analyse en ampérométrie non-stationnaire pour accéder aux paramètres thermodynamiques et cinétiques de(s) réaction(s) chimique(s) et du transfert électronique.

⇒ Dans de nombreux cas, on a recours à des simulations numériques pour appréhender ces paramètres.

⇒ En ampérométrie non-stationnaire on utilise la CV pour élucider ces mécanismes. En CV, une augmentation de la vitesse de balayage génère une accélération du transfert de matière.



⇒ A travers la vitesse de balayage, on modifie la cinétique du transfert de masse.

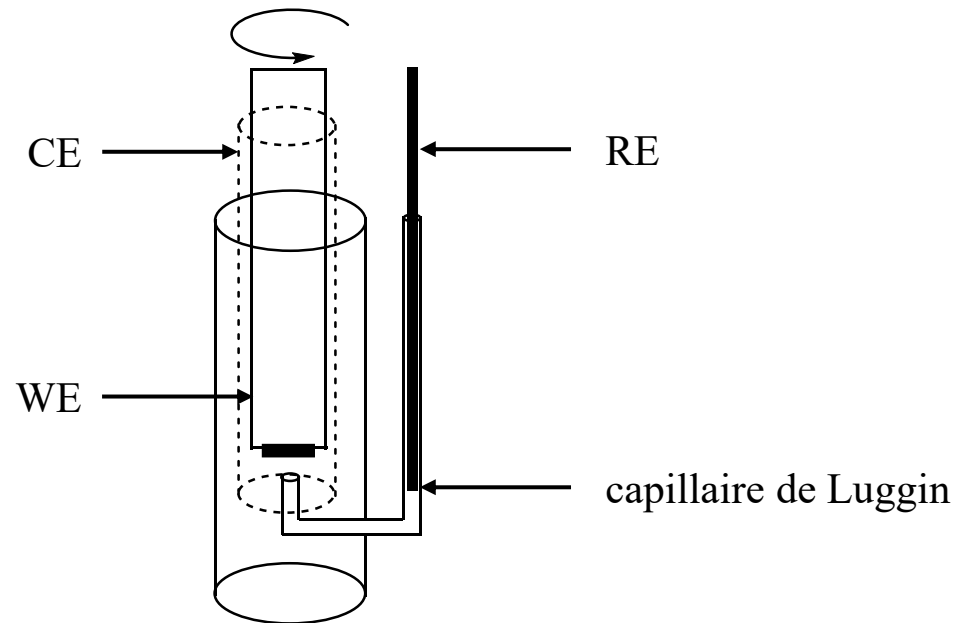
## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ L'ennemi de l'ampérométrie non-stationnaire en CV c'est l'IR drop car cette dernière augmente en fonction de la vitesse de balayage qui est le moteur de l'analyse électrochimique des systèmes complexes.

⇒ L'IR drop se caractérise par un déplacement positif des pics anodiques et un déplacement des pics cathodiques lorsque la vitesse de balayage augmente, un phénomène identique à une cinétique de transfert électronique d'un système  $E_q$  ou  $E_i$ .

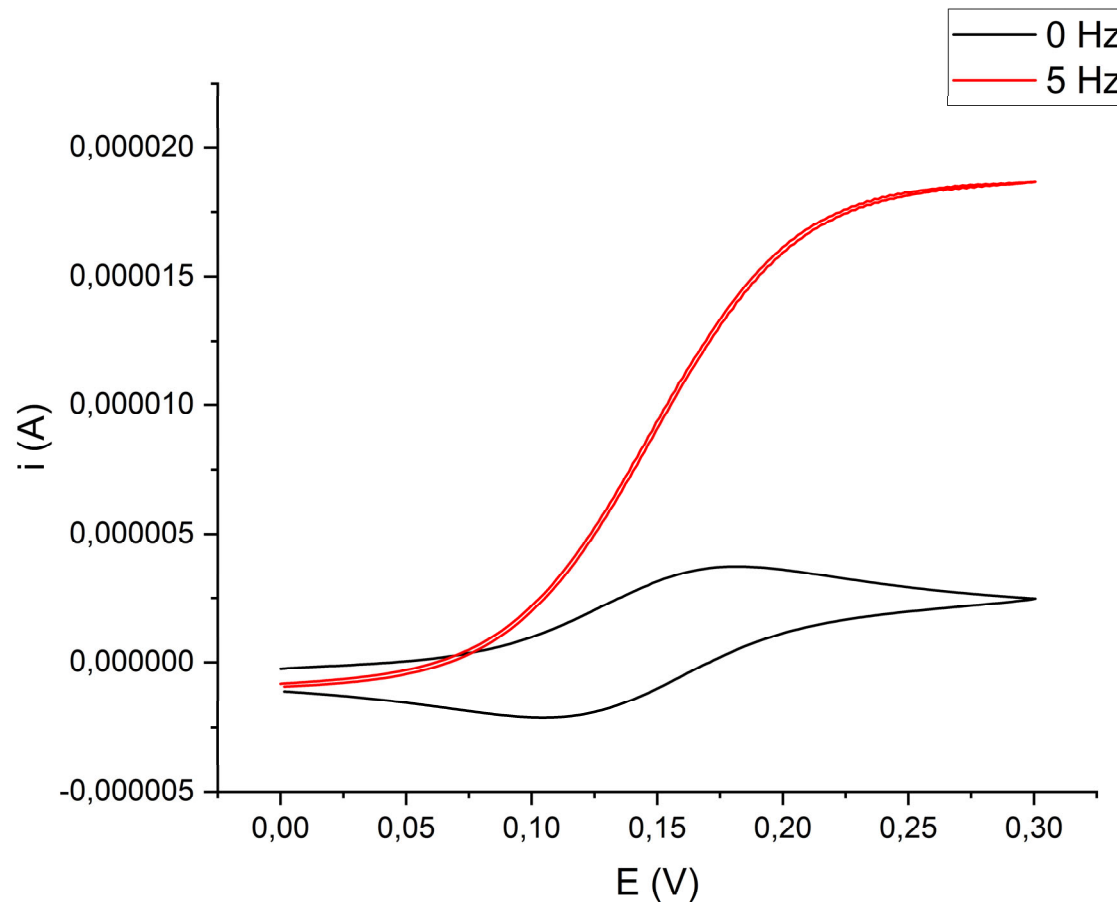
⇒ Pour faire le distinguo entre ces deux phénomènes, il faut s'affranchir au mieux de l'IR drop en utilisant une cellule électrochimique comme ci-contre.

⇒ Cette cellule électrochimique présentée ci-contre permet de réaliser des études en RDE et en méthodes non-stationnaires.



## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

↪ Ci-dessous le signal du ferrocéneméthanol en CV sur une RDE de 3 mm de diamètre en carbone vitreux:



↪ La fréquence (Hz) correspond à  $\omega/2\pi$ .

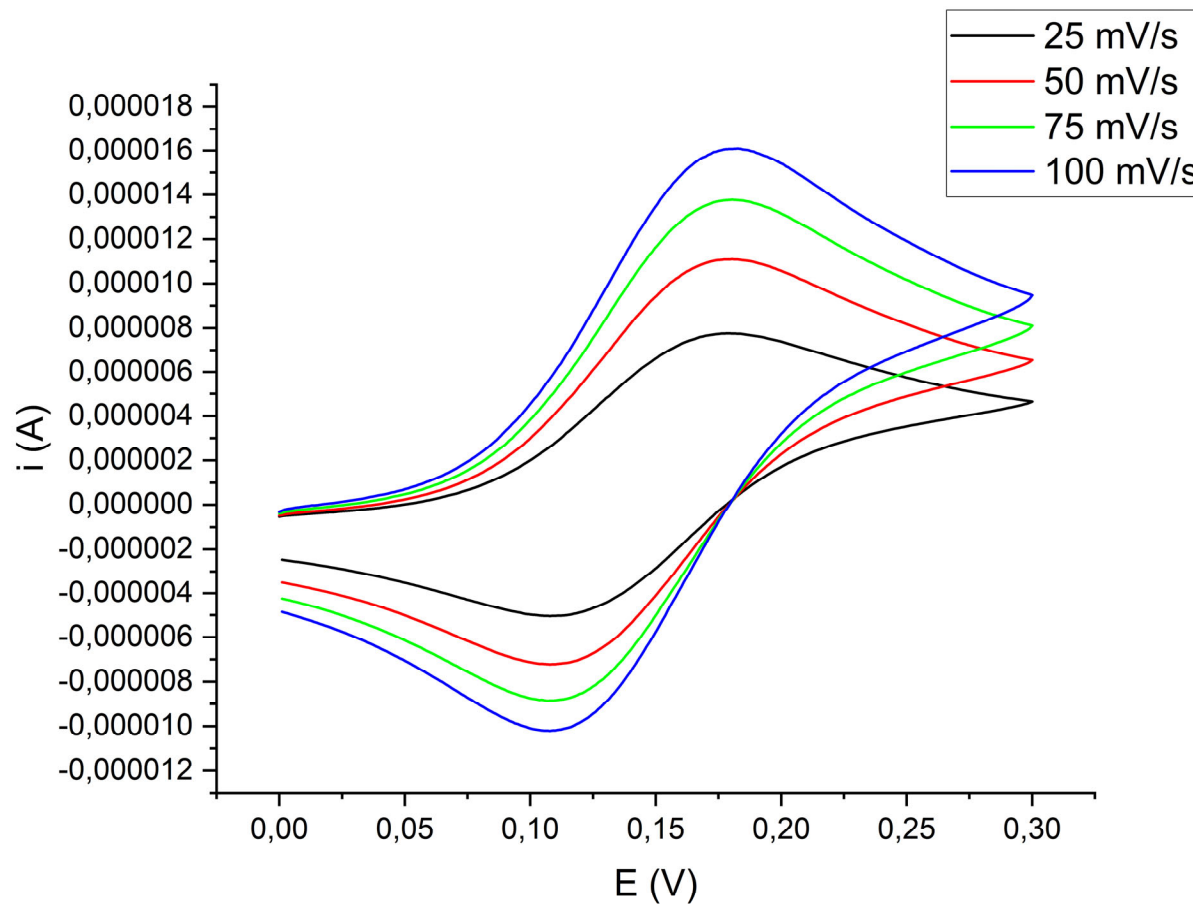
↪ On remarque que lorsque l'électrode n'est pas en rotation, on observe une réponse classique d'une CV en mode non-stationnaire.

↪ L'utilisation du capillaire de Luggin permet de diminuer drastiquement l'influence de la résistance de la solution sur les mesures cinétiques.

# Etude des systèmes électrochimiques simples

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ La détermination de la nature électrochimique du système s'effectue par CV à différentes vitesses de balayage.

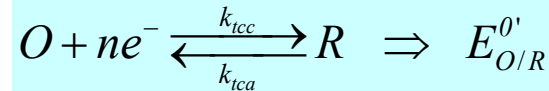


⇒ Ci-contre les CV du ferrocèneméthanol obtenues sur WE de 3 mm de diamètre en carbone vitreux.

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ La détermination de la nature électrochimique du système se base sur la valeur du  $\Delta E_p$  et du rapport  $I_{pa}/I_{pc}$ .

⇒ On qualifier le système électrochimique comme: réversible ( $E_r$ ), quasi-réversible ( $E_q$ ) ou irréversible ( $E_i$ ):



critère	$E_r$	$E_q$	$E_i$
$ \Delta E_p $ (mV)	59/n	> 59/n	>> 59/n
$ i_{pa}/i_{pc} $	1	$\approx 1$	$\neq 1$
$E^{0'}$ (V)	$1/2(E_{pa} + E_{pc})$	non accessible	non accessible
$k^0$ (cm·s <sup>-1</sup> )	non accessible	voir ci-après	voir ci-après

⇒ Si la CV ne donne pas une réponse réversible alors il faudra atteindre le potentiel formel par mesure du potentiel d'équilibre d'une solution contenant O et R en concentrations connues.

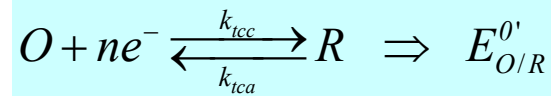
⇒ Dans ces cas:  $E_q$  et  $E_i$ , le potentiel de pic contient l'information thermodynamique  $E^{0'}$  et cinétique  $k^0$  du couple étudié.



## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Pour un système  $E_q$ , on peut utiliser la méthode de Nicholson [1] pour accéder à  $k^0$ .

⇒ On définit un paramètre cinétique adimensionnel  $\psi$  dont la valeur est corrélée à la différence de potentiels  $\Delta E_p$  entre les pics anodique  $E_{pa}$  et cathodique  $E_{pc}$  en fonction de la vitesse de balayage  $v$ .



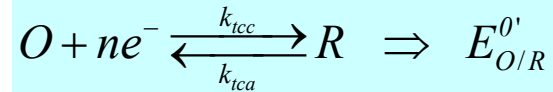
$$\psi = \frac{k^0 \left( \frac{D_O}{D_R} \right)^{\alpha/2}}{\sqrt{\frac{nFv\pi D_O}{RT}}}$$

$\Psi$ pour $\alpha = 0,5$	$\Delta E_p \times n$ (mV)
20	61
5	65
1	84
0,5	105
0,1	212

⇒ On procède par simulation pour obtenir la valeur de  $\psi$  en fonction de  $\Delta E_p$  pour une vitesse de balayage  $v$  donnée.

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Pour un système  $E_i$ , on peut se baser sur le voltammogramme pour accéder à  $k^0$ .



$$E_p = E_{O/R}^{0'} \pm \frac{RT}{\alpha n F} \left( 0,780 + \ln(D^{1/2} k^0) + \ln\left(\frac{\alpha n F v}{RT}\right)^{1/2} \right) \text{ (à 298,15 K)}$$

$$I_p = \pm (2,99 \times 10^5) n F A C^\infty (\alpha v D)^{1/2} \text{ (à 298,15 K)}$$

⇒ On peut mesurer  $D$  par chronoampérométrie et déterminer  $\alpha$  en traçant  $I_p$  en fonction de la vitesse de balayage  $v$ .

⇒ Une fois  $D$  et  $\alpha$  déterminés, on peut utiliser un logiciel comme Digisim pour simuler les voltammogrammes à différentes vitesses de balayage  $v$  en implémentant divers couples  $E^{0'}$  et  $k^0$  jusqu'à obtenir un "fitting" parfait pour toutes les valeurs vitesses de balayage  $v$  testées.

⇒ On obtient alors les valeurs de  $E^{0'}$  et de  $k^0$ .

# Etude des systèmes électrochimiques complexes

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

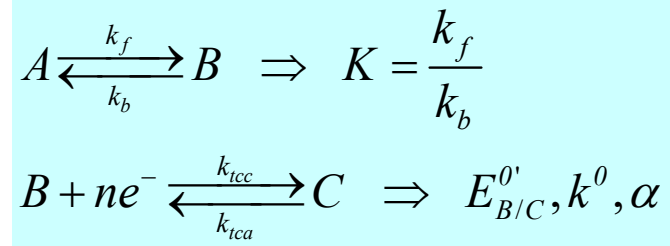
- ⇒ Lorsqu'une réaction chimique précède ou succède une réaction de transfert électronique, l'allure du voltammogramme est affectée par la réaction chimique.
- ⇒ Dans ce cas de figure, tout comme la réaction de transfert électronique, il faut considérer la ou les réaction(s) chimique(s) comme rapide(s) ou lente(s).
- ⇒ Ces réactions se produisent dans la couche de réaction  $\mu$  qui se situe dans la couche de diffusion tel que:  $PEH < \mu < \delta$ .
- ⇒ On distingue principalement deux types de système: soit la ou les réaction(s) chimique(s) précèdent, soit la ou les réaction(s) chimique(s) succèdent à la réaction électrochimique:
  - ▶ mécanismes où la réaction chimique précède le transfert électronique: CE
  - ▶ mécanismes où la ou les réaction(s) chimique(s) succèdent au transfert électronique: EC, EC', EC2, ECE.
- ⇒ Dans le cadre de ce chapitre nous nous intéresseront aux mécanismes CE, EC et EC' d'un point de vue purement qualitatif.

## Mécanisme CE

⇒ Dans un mécanisme CE, on prend en compte une réaction chimique qui précède le transfert d'électron(s).

⇒ Il s'agit en général d'une réaction équilibrée, élémentaire telle qu'une réaction acido-basique.

⇒ Les équations à prendre en compte sont:



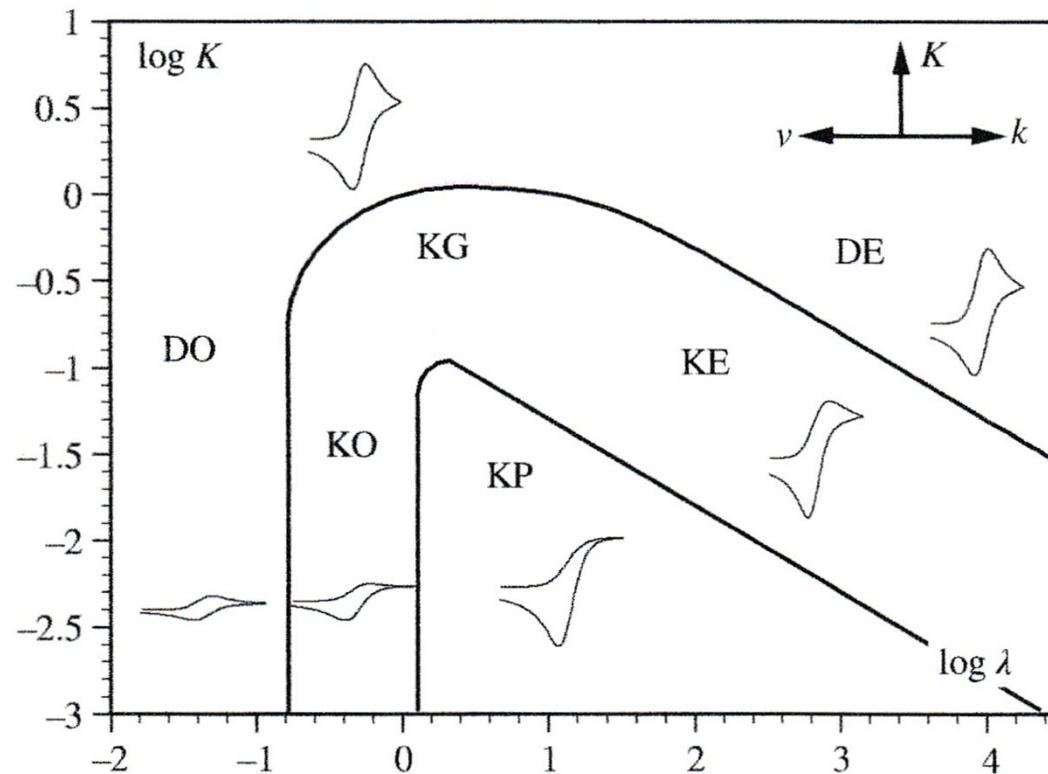
⇒ Lorsqu'une réaction est équilibrée, la cinétique de cette dernière est en général rapide.

⇒ On considérera alors les mécanismes:  $C_rE_r$ ,  $C_rE_q$  et  $C_rE_i$

### Mécanisme $C_rE_r$

⇒ Dans un mécanisme  $C_rE_r$ , la réaction de transfert d'électron(s) est contrôlée par la diffusion-convection et par conséquent, les concentrations de B et C à la surface de l'électrode dépendent de la constante K du pré-équilibre.

⇒ Lorsque K est petit, la réponse électrochimique est affectée. On peut établir le diagramme de zone suivant [2]:



⇒ Le paramètre  $\lambda$  dépend des constantes de vitesse  $k_f$  et  $k_b$  et de la vitesse de balayage en potentiel  $v$ :

$$\lambda = \frac{k_f + k_b}{v} \left( \frac{RT}{F} \right)$$

### *Mécanisme $C_rE_q$ et $C_rE_i$*

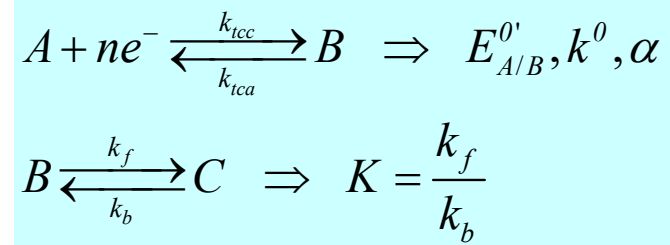
⇒ Pour ces mécanismes, l'irréversibilité visible sur le voltammogramme peut avoir comme origine le pré-équilibre et/ou la cinétique du transfert d'électron(s) ce qui complique l'interprétation des données.

### Mécanisme EC

⇒ Dans un mécanisme EC, on prend en compte une réaction chimique qui succède au transfert d'électron(s).

⇒ Cette réaction peut être équilibrée mais dans la plupart des cas, il s'agit d'une réaction totale liée à l'instabilité chimique de l'espèce créée par le transfert électronique (e.g. radical anion ou radical cation).

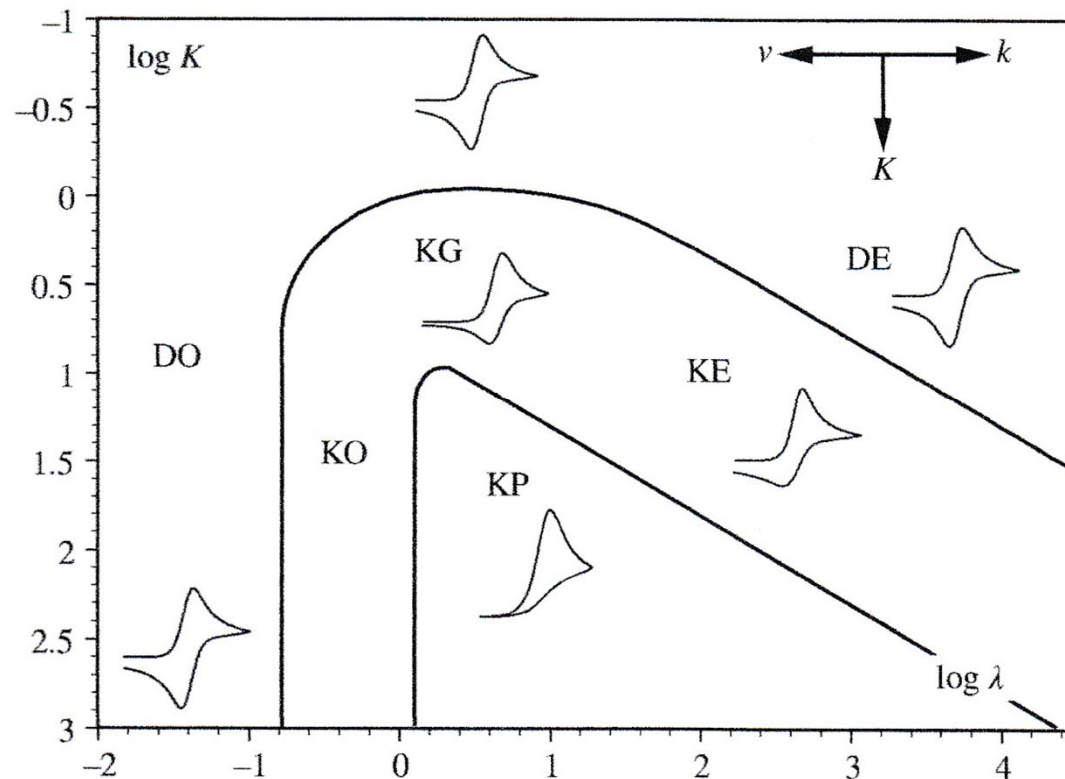
⇒ Les équations à prendre en compte sont:



## Mécanisme $E_rC$

⇒ Dans un mécanisme  $E_rC$ , la réaction de transfert d'électron(s) est contrôlée par la diffusion-convection et la réaction chimique consécutive fait disparaître le pic retour sur le voltammogramme à faible vitesse de balayage et lorsque  $C_r \rightarrow C_i$  (*i.e.*  $K \uparrow$ ).

⇒ On peut établir le diagramme de zone suivant [2]:



⇒ Le paramètre  $\lambda$  dépend des constantes de vitesse  $k_f$  et  $k_b$  et de la vitesse de balayage en potentiel  $v$ :

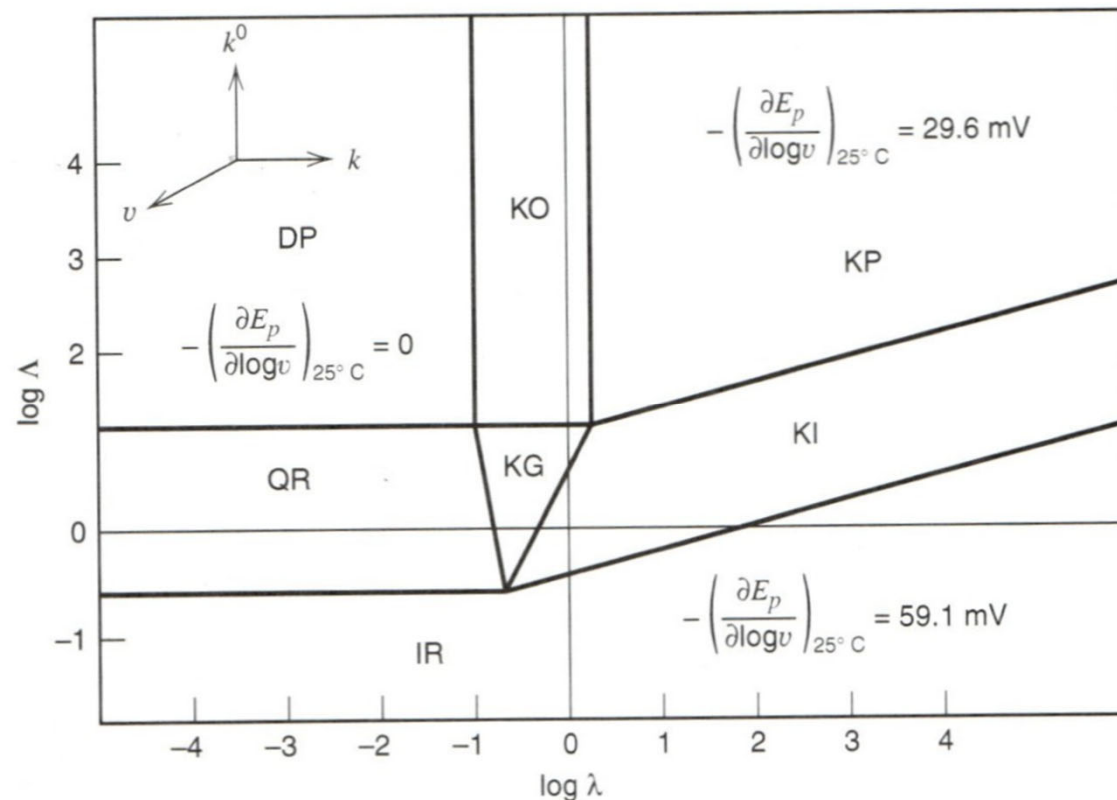
$$\lambda = \frac{k_f + k_b}{v} \left( \frac{RT}{F} \right)$$



## Mécanismes $E_qC$ et $E_iC$

⇒ Dans un mécanisme  $E_xC$ , la réaction de transfert d'électron(s) est contrôlée soit par la cinétique du transfert électronique ( $E_i$ ) soit par la cinétique du transfert électronique et la diffusion-convection ( $E_q$ ).

⇒ Comme pour le mécanisme  $E_rC$ , on peut établir le diagramme de zone suivant [3]:



⇒ Le paramètre  $\lambda$  dépend des constantes de vitesse  $k_f$  et  $k_b$  et de la vitesse de balayage en potentiel  $v$ :

$$\lambda = \frac{k_f + k_b}{v} \left( \frac{RT}{F} \right)$$

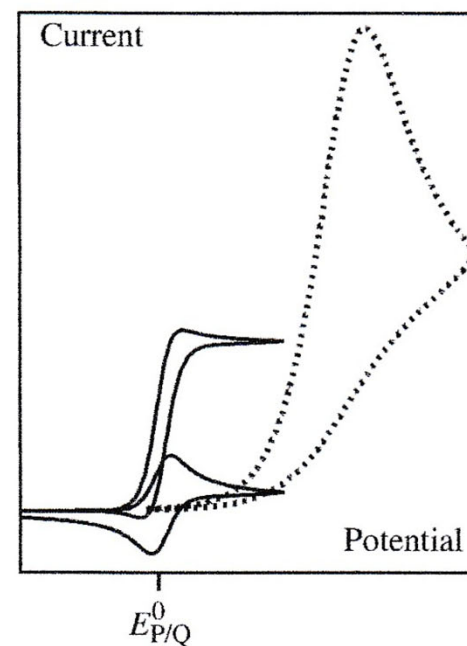
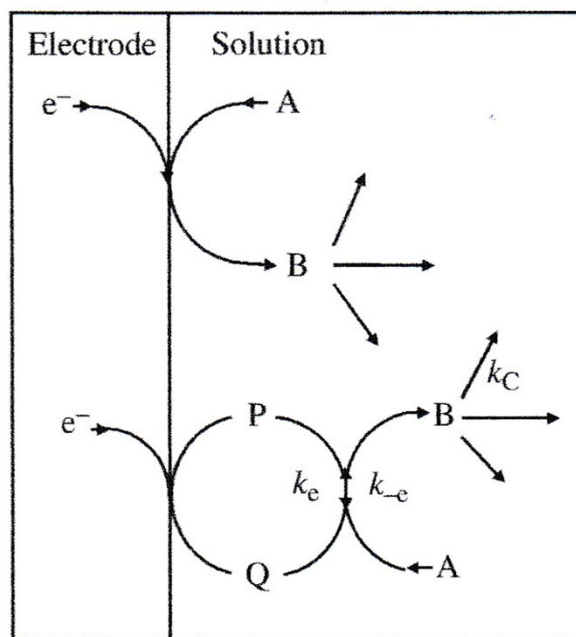
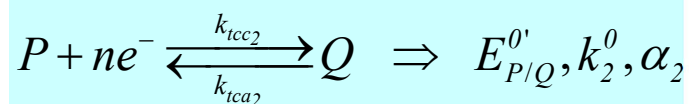
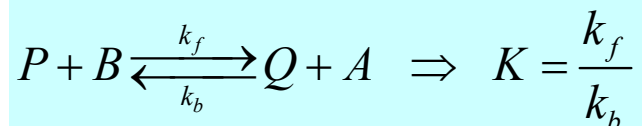
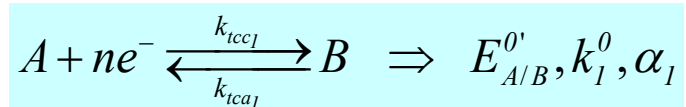
⇒ Le paramètre  $\Lambda$  est le suivant:

$$\Lambda = \frac{k^0 \left( \frac{RT}{F} \right)^{1/2}}{(Dv)^{1/2}}$$

## Mécanisme EC'

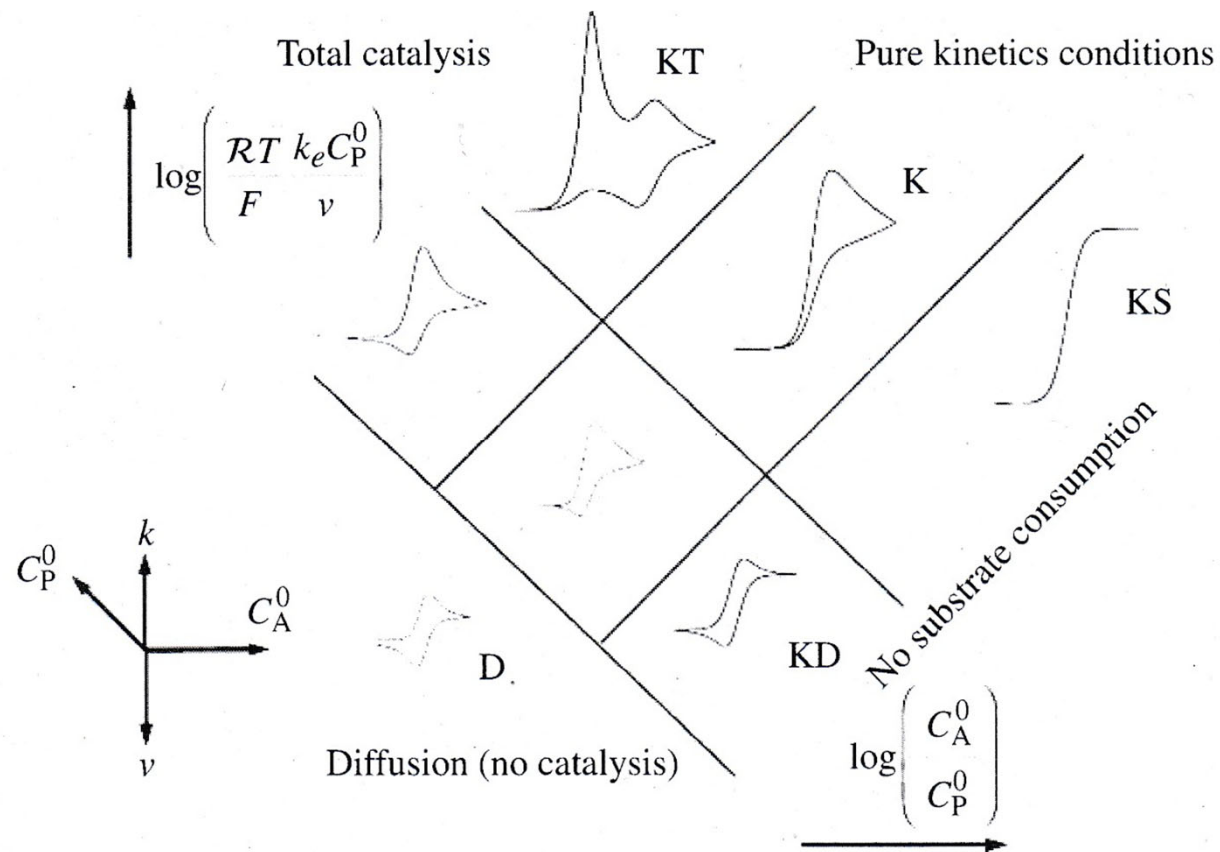
⇒ Le mécanisme EC' est un mécanisme électro-catalytique.

↪ Les équations à prendre en compte sont:



## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

↪ Comme pour les mécanismes CE et EC, on peut établir le diagramme de zone suivant [2]:



## Références bibliographiques

## Applications de l'ampérométrie non-stationnaire: électrodes conductrices

- ➡ 1. R.S. Nicholson Analytical Chemistry, 1965, 37, 1351.
- ➡ 2. J.-M. Savéant and C. Costentin, Elements of molecular and biomolecular electrochemistry, Editions J. Wiley and sons.
- ➡ 3. A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochemical methods fundamentals and applications, Editions J. Wiley and sons.