Electrochimie des solutions
série 4

Exercice n°1

A partir de la définition de la vitesse d'une réaction chimique basée sur l'avancement de la réaction ξ, démontrer que pour une réaction faradique de réduction on a : $v_{tcc} = -\frac{I_{tcc}}{nFA}$. On considéra l'équation générique suivante :

$$\nu_O O + ne^- \rightleftarrows \nu_R R$$

Exercice n°2

Une solution constituée de $K_3[Fe(CN)_6]$ à 2 mM, $K_4[Fe(CN)_6]$ à 2 mM et de NaCl à 0,1 M présente une densité de courant d'échange j_0 = 2 mA·cm^{-2} sur une électrode de platine à 25°C. La surface de cette électrode est de 0,1 cm^2 et le coefficient de transfert α = 0,5.

Ecrire l'équation redox du couple étudié.

Sachant que le potentiel standard du couple est de 0,361 V (vs ESH), calculer le potentiel d'équilibre à l'électrode de platine.

Calculer la constante de vitesse standard k^0 du couple étudié sur l'électrode de platine.

Quelle est la nature cinétique de ce système ?

Estimer la valeur de la résistance de transfert de charge que l'on peut mesurer par spectroscopie d'impédance complexe.

La résistance de transfert de charge mesurée par spectroscopie d'impédance complexe est de 130 Ω. Pensez-vous que cette valeur est correcte ?

Exercice n°3

En vous basant sur la définition de la constante de vitesse k_{tca} d'une réaction d'oxydation mono-électronique et en considérant que le potentiel formel du couple O/R est égal à son potentiel standard, démontrer que pour un échange mono-électronique qui suit une loi de Butler-Volmer on observe :

$$\alpha = \frac{RT}{F}\frac{\partial \ln k_{tca}}{\partial E}$$

Exercice n°4

Dans le cas d'une cinétique électrochimique suivant la loi de Butler-Volmer pour un couple redox qui échangent n électrons, lorsqu'il n'est pas possible de déterminer sans ambiguïté l'étape de transfert mono-électronique limitante, on écrit la loi comme :

$$I_{tc} = I_0\left(e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}}\right) \quad avec \quad I_0 = nFAk^0\left(C_O^{\infty}\right)^{\alpha}\left(C_R^{\infty}\right)^{(1-\alpha)}$$

Dans ce cadre général, en utilisant un développement de Taylor au voisinage de η = 0, démontrer que cette loi conduit à : $R_{tc} = \dfrac{RT}{nFI_0}$