

Electrochimie des solutions

Ampérométrie stationnaire: électrodes
conductrices

Introduction

⇒ L'ampérométrie stationnaire est réalisée dans des conditions où la couche de diffusion à l'électrode est constante.

⇒ L'ampérométrie stationnaire permet:

▶ de déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction électrochimique

▶ de déterminer les paramètres physico-chimiques d'un couple rédox: nombre d'électron(s) échangé(s), coefficient de diffusion de O et R, les coefficients de transfert de masse m_O et m_R ...

▶ de déterminer les paramètres thermodynamiques tel que le potentiel formel du couple O/R.

▶ de déterminer la nature des mécanismes réactionnels qui précèdent ou succèdent au transfert électronique.

⇒ L'ampérométrie stationnaire génère une courbe $I = f(E)$ où E est le potentiel appliqué à l'électrode de travail WE par rapport à l'électrode de référence RE.

⇒ Cette courbe est obtenue en balayant le potentiel E à l'aide des techniques LSV, CV, Staircase LSV et Staircase CV.

Les processus d'électrode

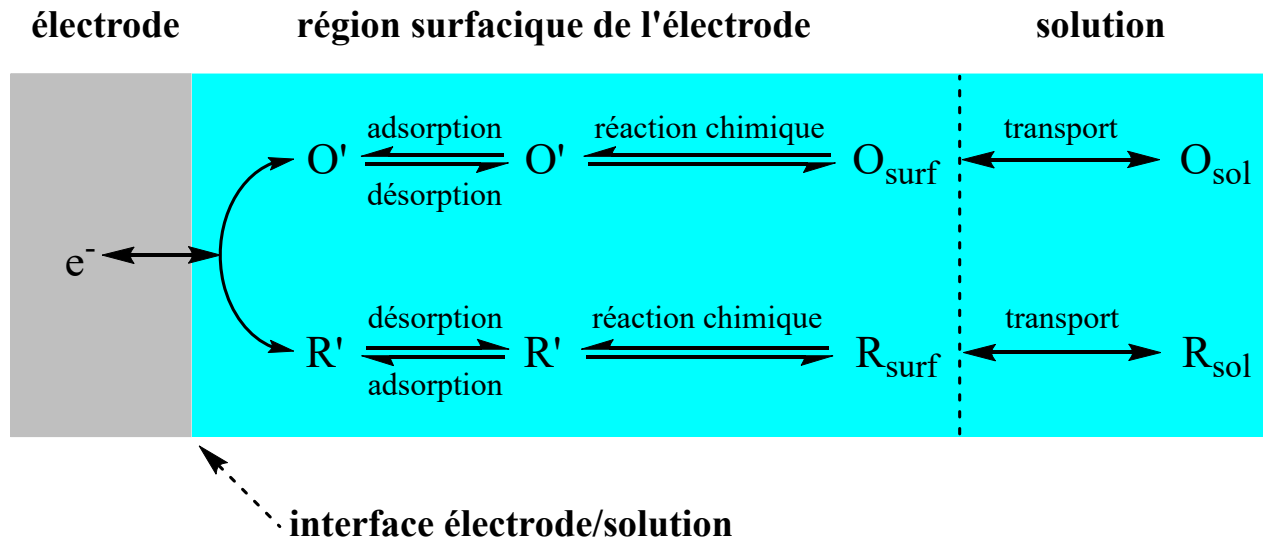
Introduction

⇒ Avant de décrire les méthodes ampérométriques, il est nécessaire de rappeler les processus d'électrodes.

⇒ On devra aussi rappeler la forme de la variation du potentiel à la WE en fonction du temps pour les différentes méthodes utilisées: LSV, CV, staircase LSV, staircase CV

Les processus d'électrode

⇒ Le schéma ci-dessous résume les différents processus d'électrode:



O et O' = oxydants
R et R' = réducteurs
sol = solution
surf = surface

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ La réponse électrochimique de l'électrode dépendra des différentes cinétiques au voisinage de la surface de l'électrode, la cinétique de transfert d'électron(s) et la cinétique de diffusion-convection des espèces à l'électrode grâce au transfert de masse.

⇒ Nous ne prendrons pas en compte dans le transfert de masse la migration car cette dernière est supplée pleinement par la présence d'un électrolyte support électrochimiquement inactif dans le domaine des potentiels appliqués à l'électrode.

⇒ Dans une grande majorité des cas, on considérera que la cinétique du transfert d'électron(s) suit une loi de Butler-Volmer dont l'équation pour un transfert mono-électronique est:

$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } I_0 = nFAk^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)} \text{ et } R_{tc} = \frac{RT}{FI_0}$$

⇒ Dans le cas d'un transfert poly-électronique nous avons considéré l'existence d'une étape cinétiquement limitante qui est en général le premier transfert:

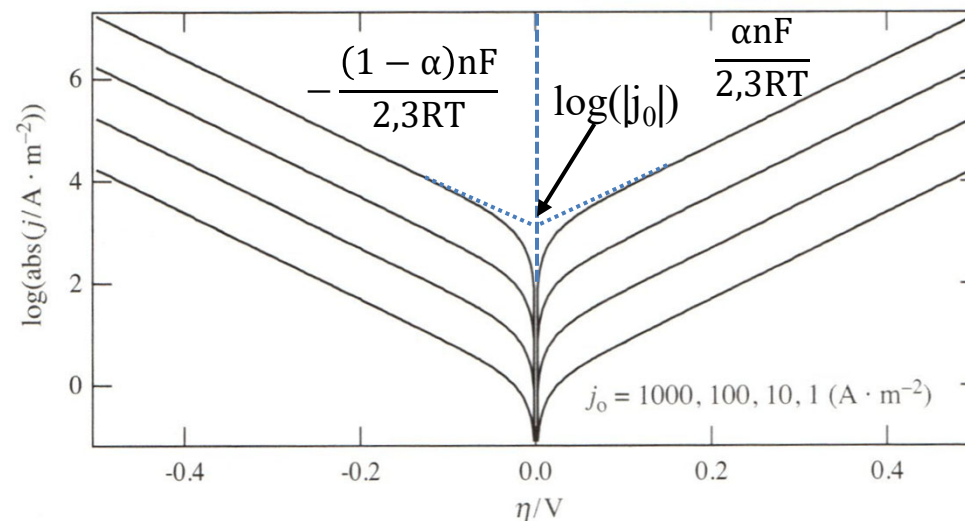
$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } I_0 = nFAk_1^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)} \text{ et } R_{tc} = \frac{RT}{FI_0}$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Lors d'un transfert poly-électronique, lorsque l'on mesure un potentiel standard qui englobe le transfert de la totalité des électrons, cela signifie que l'on n'a pas d'étape cinétiquement lente flagrante. La loi de Butler-Volmer pour le transfert de n électrons sur un couple O/R dont les coefficients stœchiométriques sont égaux à l'unité devient:

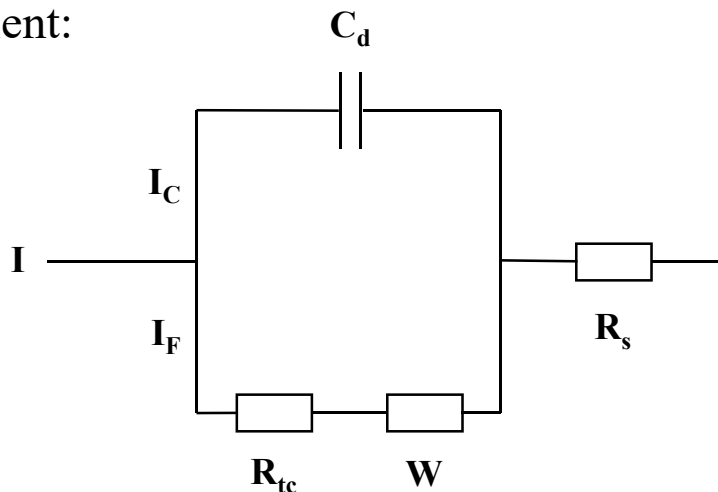
$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } I_0 = n F A k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)} \text{ et } R_{tc} = \frac{RT}{n F I_0}$$

↪ Dans ce cas, k^0 représente une constante de vitesse qui prend en compte toutes les étapes de transfert mono-électroniques avec une certaine pondération. La représentation de Tafel sera:



L'allure de la courbe $I = f(E)$ en ampérométrie stationnaire

- ⇒ La courbe $I = f(E)$ traduit la réponse de la WE lorsqu'elle est polarisée par un potentiel E appliqué entre cette dernière et la RE.
- ⇒ En ampérométrie stationnaire on utilise un balayage en potentiel avec une certaine vitesse de balayage v . Ceci est réalisé à l'aide d'une séquence LSV, CV, staircase LSV ou staircase CV délivrée par la potentiostat-galvanostat en mode potentiostat.
- ⇒ Il faut préciser que les méthodes "staircase" donnent une courbe $I = f(E)$ qui a la même allure que celle obtenues en balayage linéaire (LSV et CV). De ce fait, on obtiendra les mêmes informations électrochimiques.
- ⇒ La réponse de la WE à cette sollicitation de potentiel est liée à son circuit électrique équivalent:



R_{tc} : résistance de transfert de charge

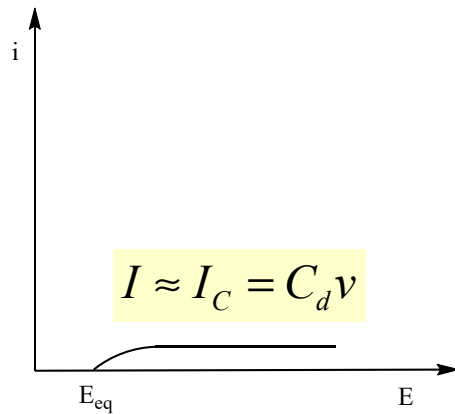
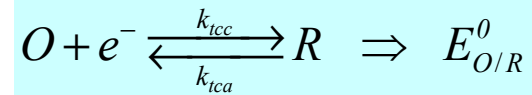
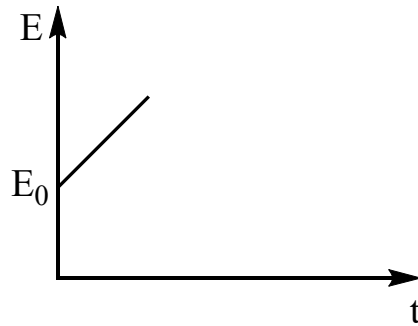
W : élément de Warburg

C_d : capacité de double couche

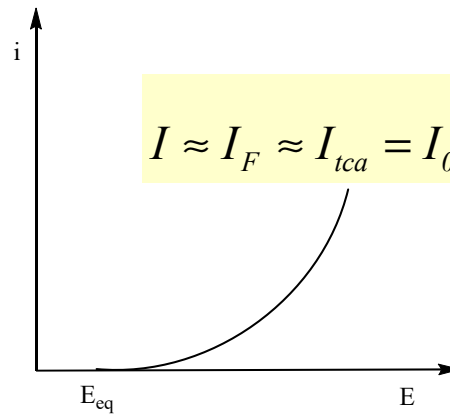
R_s : résistance de la solution

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

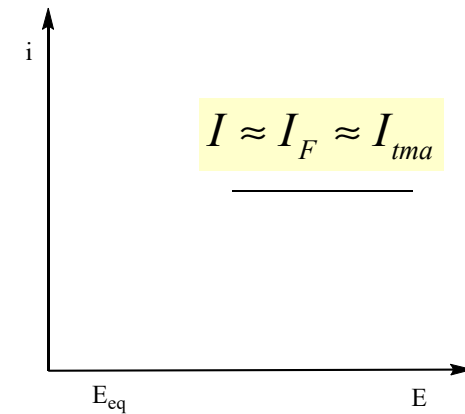
⇒ Considérons une séquence LSV, réalisée à une vitesse de balayage v comme celle décrite ci-dessous. Cette variation de potentiel induit un courant capacitif lié à la double couche électrochimique et un courant faradique lié au transfert d'électron(s): $I = I_C + I_F$



1



2

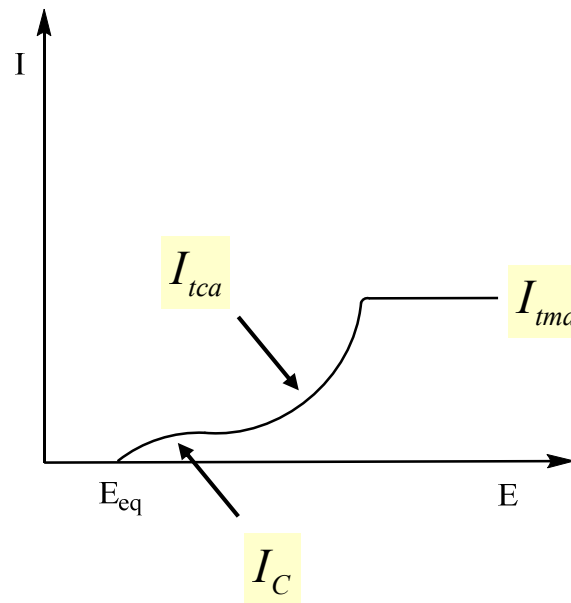


3

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ La transition dans le domaine faradique de **2** vers **3** s'explique par le fait que la cinétique du transfert d'électron(s) est limitée à un moment donné par l'apport de matière à l'électrode.

↪ La courbe $I = f(E)$ résulte de la superposition de ces 3 courbes:



Les caractéristiques des courbes
 $I = f(E)$

Introduction

⇒ Alors que la courbe relative au courant capacitif ne dépend que de la vitesse de balayage en potentiel, les courbes relatives au courant faradique dépendent de la cinétique du transfert d'électron(s) et de la nature de l'apport de matière à l'électrode.

Le transfert de masse stationnaire

Introduction

⇒ Nous avons vu dans le chapitre 2, concernant le transport de matière à l'interface électrode/solution, que lorsque la réaction électrochimique est contrôlée par la diffusion-convection, les courants anodiques et cathodiques sont:

$$I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0) \quad \text{et} \quad I_{tmc} = -nFAm_O (C_O^\infty - C_O^0)$$

⇒ Les coefficients de transfert de masse m_O et m_R sont proportionnels aux coefficients de diffusion D_O et D_R de O et de R ainsi qu'à l'épaisseur de la couche de diffusion δ . m_O et m_R sont des constantes de vitesse cinétiques:

$$m_O = \frac{D_O}{\delta} \quad \text{et} \quad m_R = \frac{D_R}{\delta}$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Dans le domaine de potentiels où le transfert de masse gouverne les processus d'électrode, le courant est constant. Lorsque la réaction électrochimique consommera instantanément la quantité totale d'espèce électro-active à la surface de l'électrode, le courant sera maximal, il est noté I_{tm}^{lim} :

$$I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0) \rightarrow I_{tma}^{lim} = nFAm_R C_R^\infty$$
$$I_{tmc} = -nFAm_O (C_O^\infty - C_O^0) \rightarrow I_{tmc}^{lim} = -nFAm_O C_O^\infty$$

Régime stationnaire généré par une agitation mécanique de la solution

⇒ Dans le cas d'une agitation mécanique de la solution par un barreau aimanté par exemple, il n'existe pas d'expression précise de δ et le courant de diffusion-convection sera:

$$I_{tm} = \pm nFA \frac{D}{\delta} (C^\infty - C^0) \rightarrow I_{tm}^{lim} = \pm nFAm C^\infty$$

⇒ Il est à noter que le champ magnétique de l'agitateur magnétique peut induire une oscillation du courant mesuré dont la fréquence est celle de la rotation du barreau aimanté.

Régime stationnaire généré par une agitation mécanique de la WE

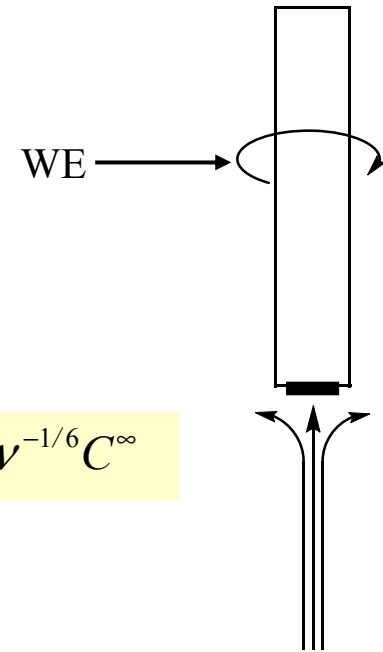
⇒ Il s'agit ici d'appliquer une vitesse de rotation à la WE qui impose alors un flux hydrodynamique de matière. Cette technique s'appelle la méthode de l'électrode tournante RDE.

⇒ L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion δ dépendant de la vitesse de rotation ω ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) de la WE, de la viscosité cinématique de la solution ν ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et du coefficient de diffusion D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) de l'espèce électro-active. Il s'agit de l'équation de Levich:

$$\delta = 1,61\omega^{-1/2}\nu^{1/6}D^{1/3}$$

⇒ Le courant de diffusion-convection s'exprime alors:

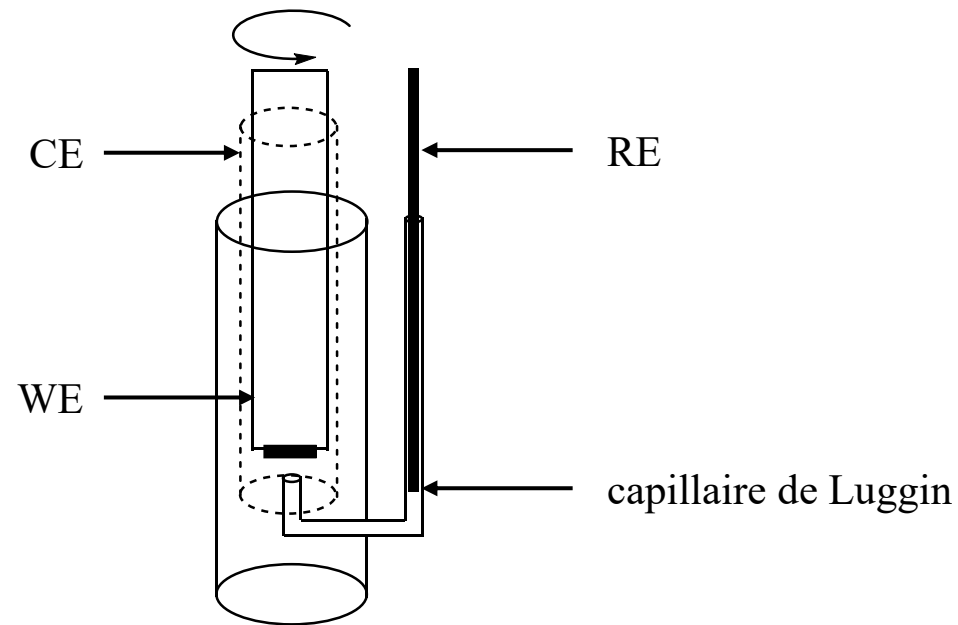
$$I_{tm} = \pm 0,62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(C^\infty - C^0) \rightarrow I_{tm}^{lim} = \pm 0,62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^\infty$$



apport de matière

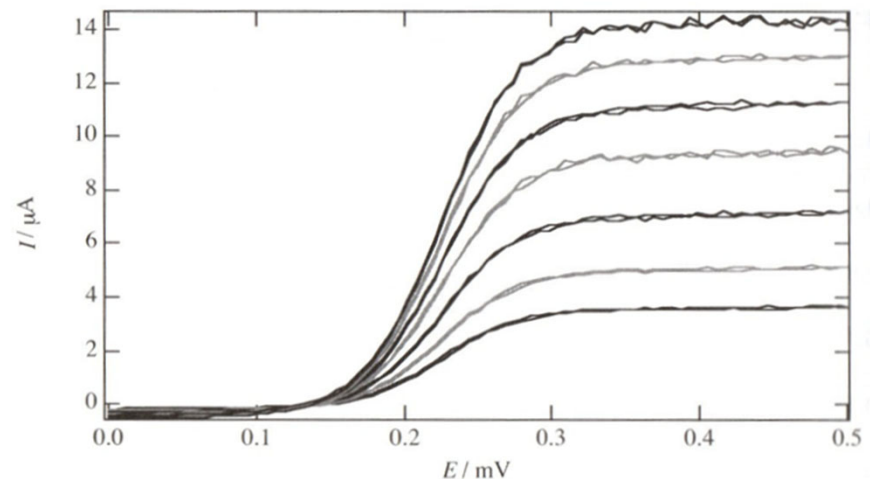
Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Une cellule électrochimique équipée d'un capillaire de Luggin est tout à fait adaptée pour ce genre d'ampérométrie stationnaire:



↪ Ci-contre l'étude de l'oxydation du ferrocène méthanol (oxydation à un électron) sur électrode tournante à disque d'or de 3 mm de diamètre [2].

↪ Méthode: LVS à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ avec de vitesses de rotation de: 200, 400, 800, 1400, 2600 et 3000 $\text{tours} \cdot \text{min}^{-1}$.



Régime stationnaire généré par une ultramicroélectrode

⇒ L'avantage des ultramicroélectrodes UME est de permettre l'obtention d'un régime de diffusion stationnaire en générant à la surface de l'électrode une couche de diffusion sphérique qui favorise un apport continu naturel de matière.

⇒ Le courant de diffusion-convection est mesuré comme étant:

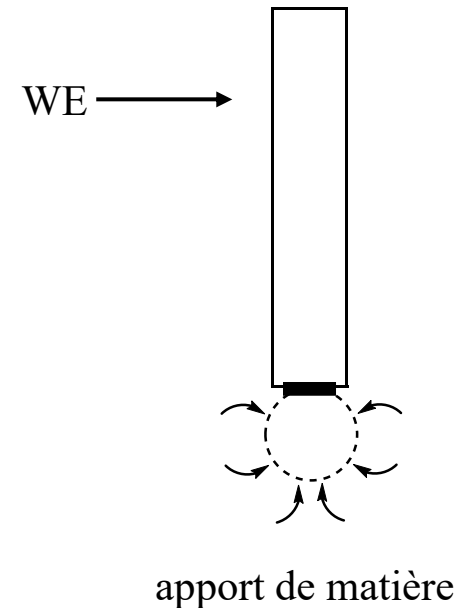
$$I_{tm} = \pm 2\pi n (r_0)^2 FD (C^\infty - C^0) \left[\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r_0} \right]$$

⇒ Lorsque $r_0 \ll (\pi Dt)^{1/2}$ alors, la contribution de diffusion semi-infinie qui dépend du temps devient négligeable:

$$I_{tm} = \pm 2\pi n r_0 FD (C^\infty - C^0) \rightarrow I_{tm}^{lim} = \pm 2\pi n r_0 FDC^\infty$$

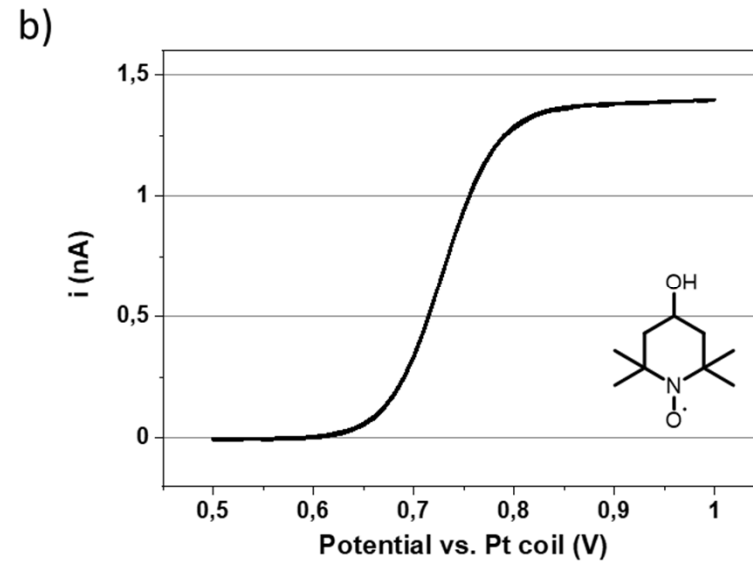
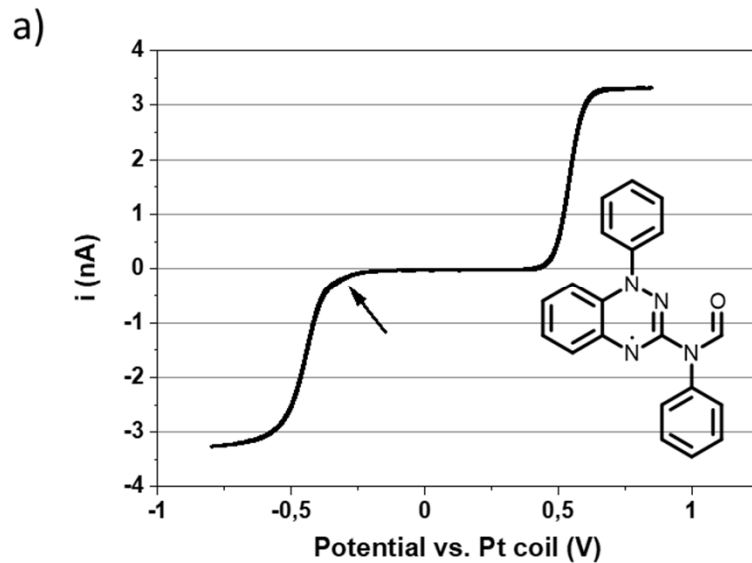
⇒ On se rend compte que l'on obtient:

$$m = \frac{D}{\delta} \Rightarrow \delta = r_0$$



Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

- ↪ La mesure du courant limite de diffusion-convection permet d'accéder directement au coefficient d'une espèce électro-active en solution à une concentration C^∞ .
- ↪ Ci-dessous, l'analyse en CV de radicaux Blatter (a) et TEMPOL (b) sur UME de Pt de 10 μm de diamètre à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration en espèce électro-active de 1 mM [3]:

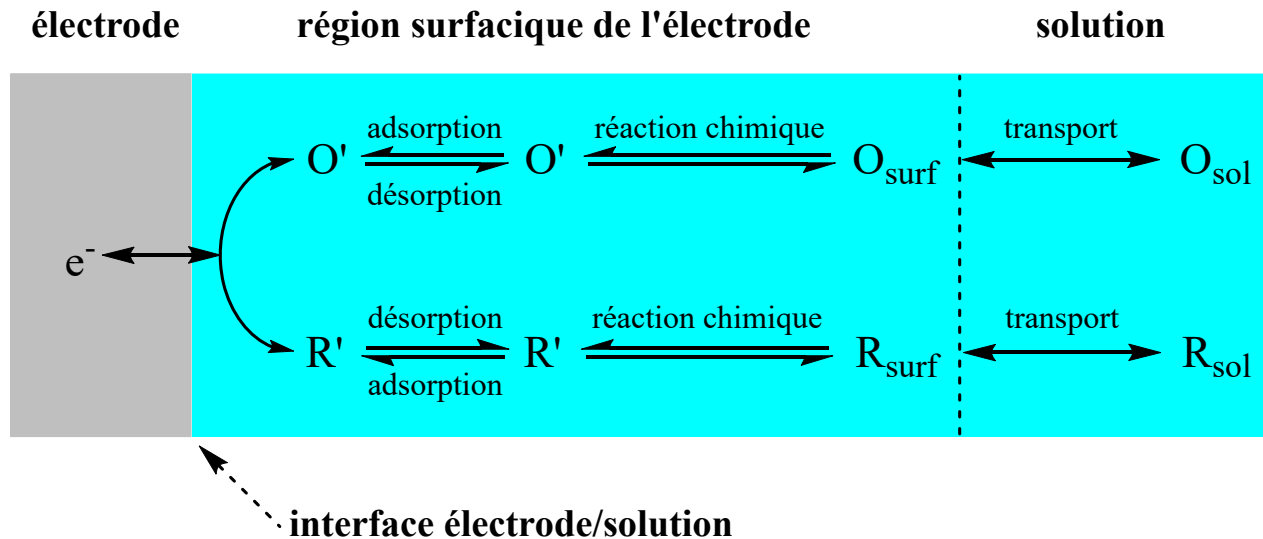


Influence de la cinétique du transfert d'électron(s) sur l'allure des courbes $I = f(E)$

Introduction

⇒ En général, la courbe $I = f(E)$ est influencée par le rapport des cinétiques du transfert électronique et du transfert de masse.

↪ En considérant le schéma ci-dessous, on voit que la cinétique à l'électrode dépend du transfert électronique à travers k_{tc} (i.e. k_{tca} ou k_{tcc}) mais dépend aussi du transfert de masse à travers la diffusion-convection décrite par la constante de vitesse $k_{dc} = m$.



O et O' = oxydants
R et R' = réducteurs
sol = solution
surf = surface

➡ Dès lors, la courbe $I = f(E)$ reflètera la contribution de m vis-à-vis de k_{tc} .

Système électrochimique réversible: $k_{tc} \gg m$

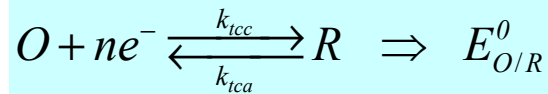
➡ Un système électrochimique est dit réversible lorsque $k_{tc} \gg m$.

➡ Ce cas correspond globalement à $k^0 > 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

➡ Comme le système électrochimique est rapide, la loi de Nernst s'applique quel que soit le potentiel E appliqué à la WE.

➡ Ce système réversible est encore appelé système Nernstien où O et R sont toujours à l'équilibre.

➡ Pour un couple O/R qui échangent n électrons, les courants sur les plateaux de diffusion-convection seront:



$$I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0) = I_{tma}^{lim} - nFAm_R C_R^0$$

$$I_{tmc} = -nFAm_O (C_O^\infty - C_O^0) = I_{tmc}^{lim} + nFAm_O C_O^0$$

➡ On peut alors exprimer les concentrations de O et R à l'électrode en fonction des expressions des courants I_{tma} et I_{tmc} .

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ On obtient alors:

$$C_R^0 = \frac{I_{tma}^{lim} - I_{tma}}{nFAm_R}$$
$$C_O^0 = \frac{I_{tmc} - I_{tmc}^{lim}}{nFAm_O}$$

⇒ En substituant dans le loi de Nernst ($O + ne^- \rightleftharpoons R$) on obtient:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O^0}{C_R^0} \right)$$

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\frac{I_{tmc} - I_{tmc}^{lim}}{nFAm_O}}{\frac{I_{tma}^{lim} - I_a}{nFAm_R}} \right)$$

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_R}{m_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{tmc} - I_{tmc}^{lim}}{I_{tma}^{lim} - I_{tma}} \right)$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ En considérant que si le potentiel E appliqué à la WE est supérieur à E_{eq} , on a $I_{Fa} \gg I_{Fc}$ d'où $I = I_F = I_{Fa}$ car $I_F = I_{Fa} + I_{Fc}$. Dans le cas contraire on aura $I = I_c$ alors:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_R}{m_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I - I_{tmc}^{lim}}{i_{tma}^{lim} - I} \right)$$

↪ Lorsque le courant I vaut $I = \frac{1}{2} (i_{tma}^{lim} + i_{tmc}^{lim})$, on obtient le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$:

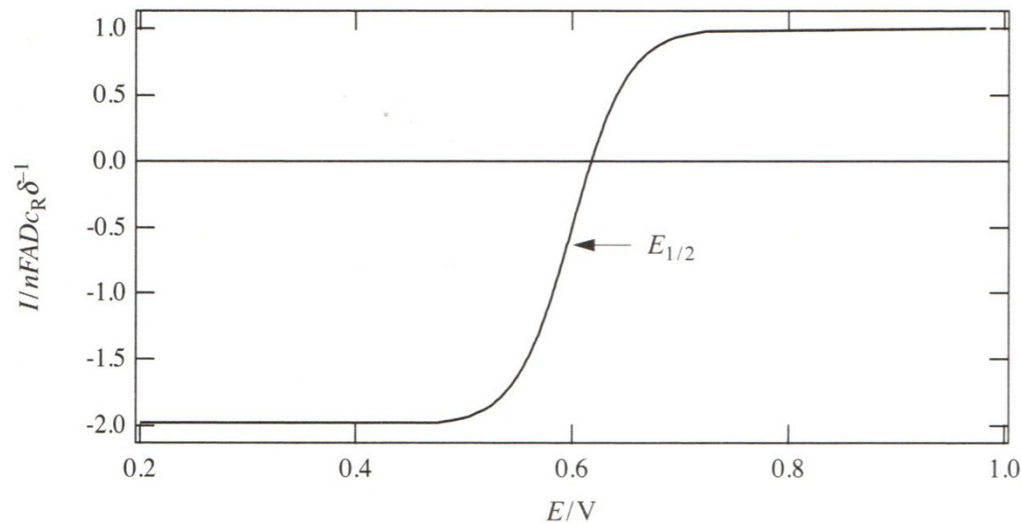
$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_R}{m_O} \right) = E_{1/2}$$

↪ Dans le cas où les coefficients de transfert de masse m_O et m_R sont identiques alors $E_{1/2}$ correspond au potentiel formel du couple O/R.

↪ La mesure du potentiel de demi-vague est une mesure *in-situ* du potentiel formel du couple O/R dans des conditions expérimentales déterminées *i.e.* sur une WE de nature définie en contact d'un solvant et d'un électrolyte support spécifiques.

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ En CV on observe la courbe suivante [2]:



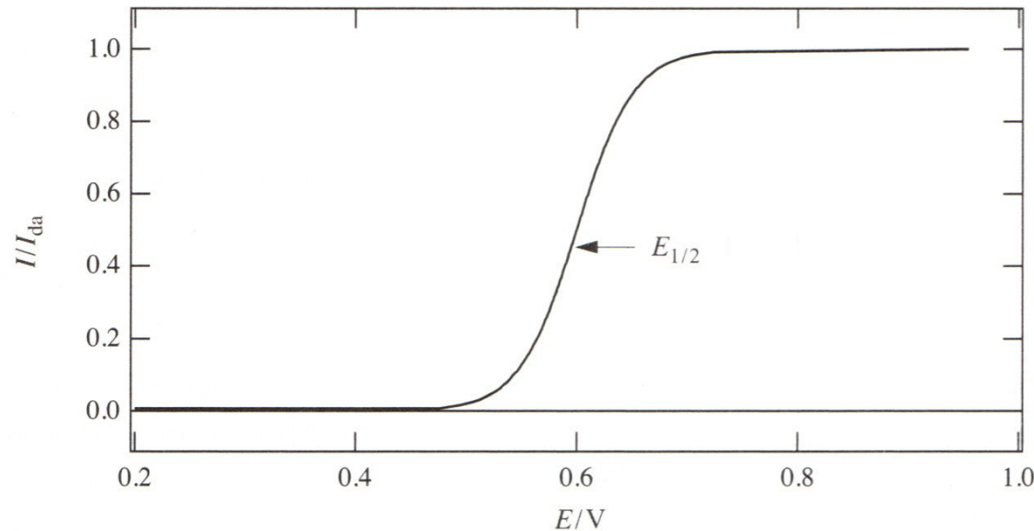
➡ En réarrangeant l'expression de Nernst et en négligeant le courant capacitif I_C , on peut trouver que $I = f(E)$ s'exprime comme:

$$I = \frac{I_{tma}^{lim} e^{\frac{RT}{nF}(E-E_{1/2})} + I_{tmc}^{lim}}{1 + e^{\frac{RT}{nF}(E-E_{1/2})}}$$

➡ Lorsque seul O ou R est présent en solution, la courbe $I = f(E)$ varie d'un courant nul jusqu'au courant limite de l'espèce O ou R. En oxydation où seul R est présent en solution, on observera:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I}{I_{tma}^{lim} - I} \right) \quad \text{et} \quad I = \frac{I_{tma}^{lim} e^{\frac{RT}{nF}(E-E_{1/2})}}{1 + e^{\frac{RT}{nF}(E-E_{1/2})}}$$

➡ En CV la courbe résultante aura l'allure suivante [2]:



➡ Dans le cas d'un système électrochimique réversible on ne peut pas accéder aux informations cinétiques du système.

➡ On pourra accéder à ces paramètres par spectroscopie d'impédance électrochimique (ESI) ou l'aide de méthodes voltammétriques exploratoires (voir chapitre élucidation des mécanismes électrochimiques).

Système électrochimique quasi-réversible: $k_{tc} \approx m$

⇒ Un système électrochimique est dit quasi-réversible lorsque k_{tc} est du même ordre de grandeur que m .

⇒ Ce cas correspond globalement à $5 \times 10^{-3} < k^0 < 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

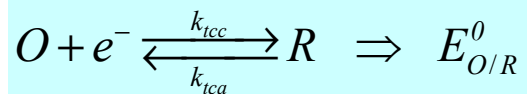
⇒ Ce système est gouverné à la fois par la cinétique de transfert électronique et par la diffusion-convection.

⇒ De ce fait, une certaine partie de la courbe $I = f(E)$ contiendra une information sur la cinétique de transfert électronique, ce qui n'est pas le cas pour un système réversible.

⇒ Pour obtenir des informations cinétiques sur le transfert électronique d'un système réversible, on peut jouer sur le transfert de masse avec une RDE par exemple:

► On peut passer d'un système réversible *i.e.* $k_{tc} \gg m$ à un système quasi-réversible *i.e.* $k_{tc} \approx m$ en augmentant le transfert de masse pour un potentiel appliqué donné.

⇒ On devra ici considérer les courants faradiques liés au transfert de masse et au transfert électronique:



$$I_{tm} = \pm nFAm(C^\infty - C^0) \text{ et } I_{tc} = nFA(k_{tca}C_R^0 - k_{tcc}C_O^0)$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ On aura à considérer les équations suivantes lorsque le courant faradique est gouverné par le transfert de masse:

$$I_F = -nFAm_O (C_O^\infty - C_O^0) \quad \text{et} \quad I_F = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0)$$

➡ On peut exprimer les concentrations de O et R à l'électrode comme suit:

$$C_O^0 = \frac{I_F}{nFAm_O} + C_O^\infty \quad \text{et} \quad C_R^0 = -\frac{I_F}{nFAm_R} + C_R^\infty$$

➡ On peut maintenant remplacer les concentrations de O et R à l'électrode dans l'équation où le courant faradique pour prendre en compte que le courant faradique est gouverné à la fois par la cinétique du transfert électronique et le transfert de masse:

$$I_F = nFA(k_{tca}C_R^0 - k_{tcc}C_O^0) \Rightarrow I = I_F = nFA\left(k_{tca}\left(-\frac{I_F}{nFAm_R} + C_R^\infty\right) - k_{tcc}\left(\frac{I_F}{nFAm_O} + C_O^\infty\right)\right)$$

➡ L'expression du courant qui convient pour des valeurs de η faibles est la suivante:

$$I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}} \Rightarrow \frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)} + \frac{k_{tca}(m_R)^{-1} + k_{tcc}(m_O)^{-1}}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ Pour des valeurs de η importantes, on obtiendra, comme en oxydation par exemple:

$$I = \frac{nFAk_{tca}C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow \frac{1}{I} = \frac{1}{nFAk_{tca}C_R^\infty} + \frac{1}{nFAm_RC_R^\infty}$$

➡ Si $k_{tca}/m_R \gg 1$, le courant est complètement contrôlé par la diffusion-convection (η grand):

$$I = \frac{nFAk_{tca}C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow I = nFAm_RC_R^\infty$$

➡ Si $k_{tca}/m_R \ll 1$, le courant est complètement contrôlé par la cinétique du transfert électronique (η petit):

$$I = \frac{nFAk_{tca}C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow I = nFAk_{tca}C_R^\infty$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ Pour trouver l'expression du potentiel, on doit exprimer la concentration de R à l'électrode lorsque le courant anodique est limité par la cinétique du transfert électronique:

$$I_{tca} = nFAk_{tca}C_R^0 \quad \text{et} \quad I_{tma} = nFAm_R(C_R^\infty - C_R^0)$$

➡ Comme le courant I est contrôlé par le transfert de charge et le transfert de masse:

$$I = nFAk_{tca}C_R^0 \quad \text{et} \quad C_R^0 = \frac{I_{tma}^{lim} - I}{nFAm_R}$$

$$I = nFAk_{tca}C_R^0 = nFAk_{tca}\left(\frac{I_{tma}^{lim} - I}{nFAm_R}\right) = k_{tca}\left(\frac{I_{tma}^{lim} - I}{m_R}\right) = k^0\left(\frac{I_{tma}^{lim} - I}{m_R}\right)e^{\frac{\alpha nF(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}}$$

➡ Pour exprimer la loi de Nernst, on procède de la sorte:

$$\ln I = \ln k^0\left(\frac{I_{tma}^{lim} - I}{m_R}\right) + \frac{\alpha nF(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}$$

➡ Pour le domaine anodique, on aura alors:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_R}{k^0}\right) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tma}^{lim} - I}\right) = E_{1/2a} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tma}^{lim} - I}\right)$$

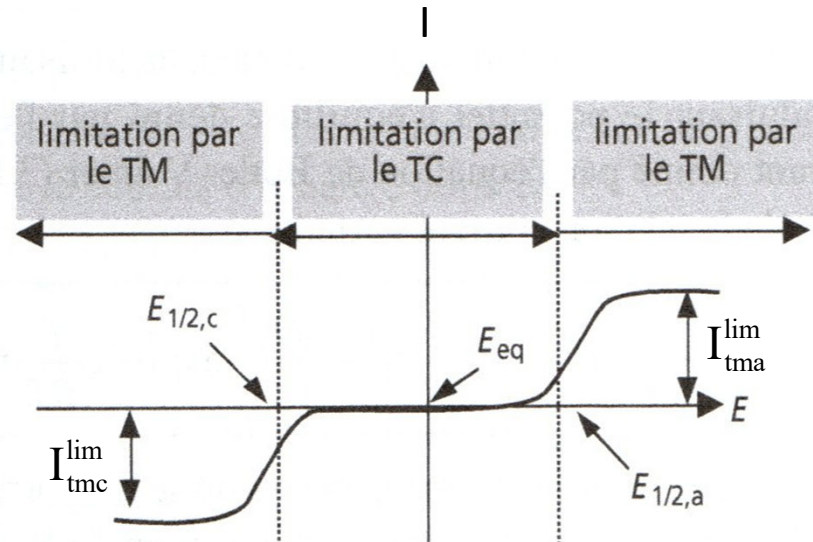
➡ Pour le domaine cathodique on aura:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_O}{k^0}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tmc}^{lim} - I}\right) = E_{1/2c} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tmc}^{lim} - I}\right)$$

➡ L'information cinétique se trouve dans le $E_{1/2}$:

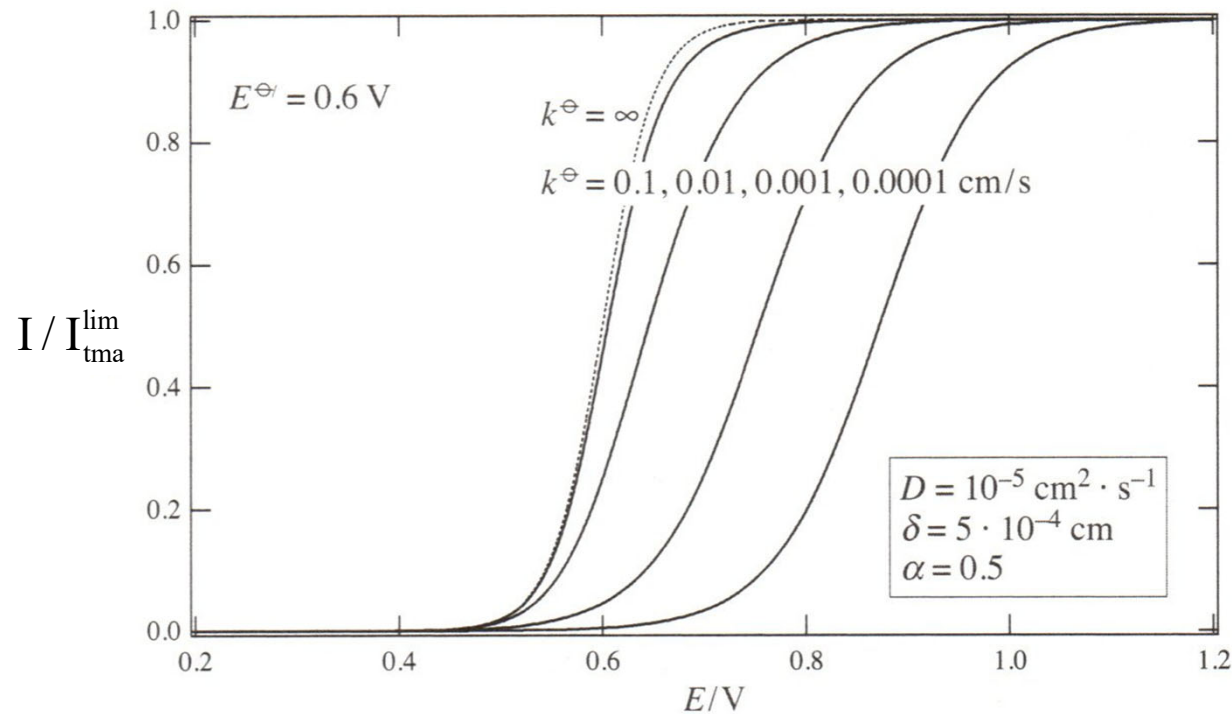
$$E_{1/2a} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_R}{k^0}\right)$$

$$E_{1/2c} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_O}{k^0}\right)$$



Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Ci-dessous l'influence de la cinétique du transfert électronique sur l'allure de la courbe $I = f(E)$ pour un système quasi-réversible [2]:



⇒ En oxydation, la diminution de k^0 déplace la courbe vers des potentiels plus positifs.

⇒ En réduction, la diminution de k^0 déplace la courbe vers des potentiels plus négatifs.

Système électrochimique irréversible: $k_{tc} \ll m$

⇒ Un système électrochimique est dit irréversible lorsque $k_{tc} \ll m$.

⇒ Ce cas correspond globalement à $k^0 < 5 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

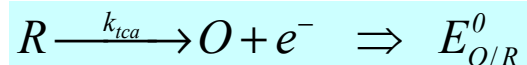
⇒ Ce système est gouverné à la fois par la cinétique de transfert électronique et par la diffusion-convection.

⇒ De ce fait, une certaine partie de la courbe $I = f(E)$ contiendra une information sur la cinétique de transfert électronique, ce qui n'est pas le cas pour un système réversible.

⇒ On devra ici considérer les courants faradiques liés au transfert de masse et au transfert électronique.

⇒ Par rapport à un système quasi-réversible, même pour de faibles valeurs de η , la réaction inverse n'a pas lieu. On doit considérer soit la réaction d'oxydation soit la réaction de réduction.

⇒ En considérant l'oxydation on peut écrire:



$$I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0) \quad \text{et} \quad I_{tca} = nFAk_a C_R^0$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ On aura à considérer l'équation de transfert de masse suivante:

$$I = I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0)$$

➡ On peut exprimer les concentration de O et R à l'électrode comme suit:

$$C_R^0 = -\frac{I}{nFAm_R} + C_R^\infty$$

➡ On peut maintenant remplacer les concentrations de O et R à l'électrode dans l'équation cinétique:

$$I = I_{tca} = nFAk_{tca} C_R^0 \Rightarrow I = nFA \left(k_{tca} \left(-\frac{I}{nFAm_R} + C_R^\infty \right) \right)$$

➡ L'expression du courant qui convient pour toutes les valeurs de η (*i.e.* anodiques) est la suivante:

$$I = \frac{nFAk_{tca} C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow \frac{1}{I} = \frac{1}{nFAk_{tca} C_R^\infty} + \frac{1}{nFAm_R C_R^\infty}$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ l'expression du courant est identique à celle trouvée pour un système quasi-réversible pour de grandes valeurs de η .

↪ Si $k_{tca}/m_R \gg 1$, le courant est complètement contrôlé par la diffusion-convection (η grand):

$$I = \frac{nFAk_{tca}C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow I = nFAm_R C_R^\infty$$

↪ Si $k_{tca}/m_R \ll 1$, le courant est complètement contrôlé par la cinétique du transfert électronique (η petit):

$$I = \frac{nFAk_{tca}C_R^\infty}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}} \Rightarrow I = nFAk_{tca}C_R^\infty$$

Ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ En procédant de la même manière que pour les systèmes quasi-réversibles, on peut établir l'expression des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ qui seront identiques à ceux de ces systèmes.

➡ Pour le domaine anodique, on obtient:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_R}{k^0}\right) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tma}^{lim} - I}\right) = E_{1/2a} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tma}^{lim} - I}\right)$$

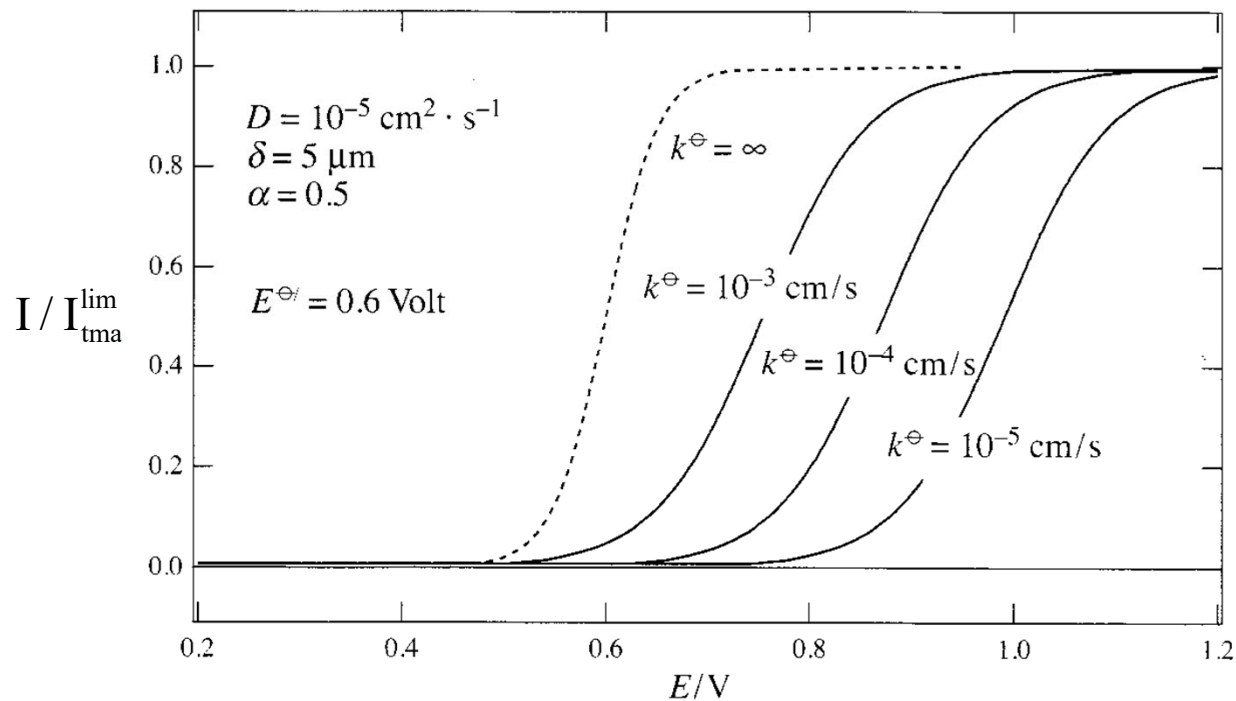
➡ Pour le domaine cathodique on aura:

$$E = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_O}{k^0}\right) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tmc}^{lim} - I}\right) = E_{1/2c} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{I}{I_{tmc}^{lim} - I}\right)$$

➡ L'information cinétique se trouve dans le $E_{1/2}$:

$$E_{1/2a} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{m_R}{k^0}\right) \quad \text{et} \quad E_{1/2c} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{m_O}{k^0}\right)$$

⇒ Ci-dessous l'influence de la cinétique du transfert électronique sur l'allure de la courbe $I = f(E)$ pour un système irréversible [2]:



⇒ En oxydation, la diminution de k^0 déplace la courbe vers des potentiels plus positifs.

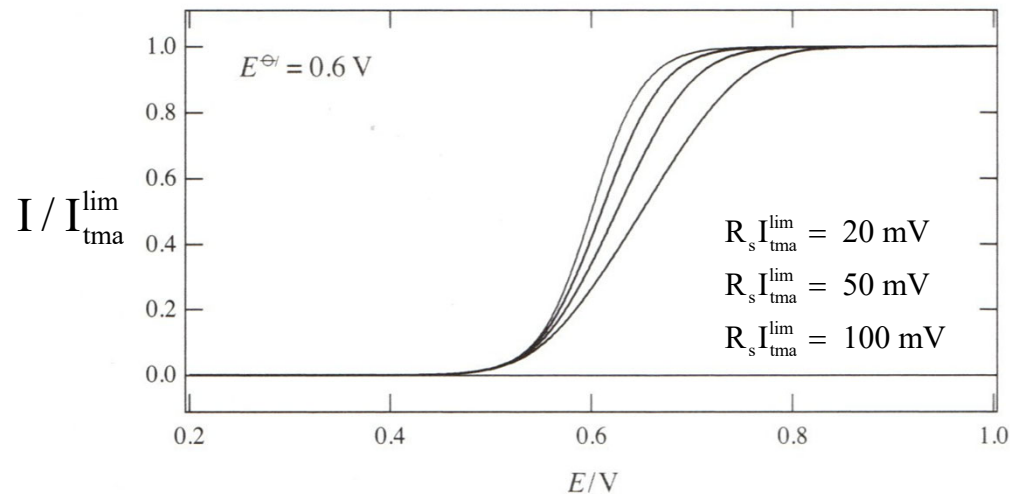
⇒ En réduction, la diminution de k^0 déplace la courbe vers des potentiels plus négatifs.

⇒ On retrouve les mêmes effets que pour les systèmes quasi-réversibles en plus prononcés.

Cinétique vs IRdrop

⇒ L'influence de la résistance de la solution est très proche de celle de la cinétique.

⇒ Ci-dessous l'influence de la résistance de la solution R_s sur l'allure de la courbe $I = f(E)$ pour un système réversible [2]:



⇒ Une grande résistance de solution montre un effet similaire à une cinétique de transfert électronique dominante, *i.e.* lente. Selon la valeur de R_s , la valeur mesurée du $E_{1/2}$ peut être très différente de sa valeur réelle et donc biaiser l'analyse cinétique (*i.e.* valeur de k^0 erronée).

⇒ Pour lever tout doute, il faut contrecarrer l'effet de la résistance de la solution.

Références bibliographiques

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.
- ➡ **3.** F. Saenz, M. Tamski, J. Milani, C. Roussel, H. Frauenrath and J-. P. Ansermet, Chemical communications, 2022, 58, 689.