

Electrochimie des solutions

Cinétique électrochimique: électrodes
conductrices

Introduction

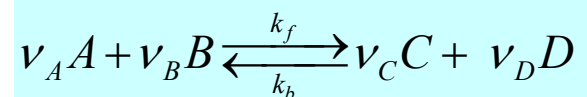
- ⇒ La cinétique électrochimique caractérise la vitesse du transfert d'électron(s).
- ⇒ C'est la vitesse du transfert d'électron(s) qui impose la valeur du courant obtenu lorsque l'on applique un potentiel donné à l'électrode étudiée.
- ⇒ Lorsque l'on applique un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre, on provoque l'oxydation caractérisée par un courant faradique $I_F > 0$.
- ⇒ Lorsque l'on applique un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre, on provoque la réduction caractérisée par un courant faradique $I_F < 0$.
- ⇒ Il existe différents modèles cinétiques du transfert électronique basés sur:
 - ▶ une approche macroscopique: modèle de Butler-Volmer
 - ▶ une approche microscopique: modèle de Marcus
 - ▶ une approche énergétique: modèle de Gerischer

Vitesse de la réaction électrochimique

Introduction

⇒ En guise d'introduction, nous allons faire un rappel sur la cinétique chimique.

⇒ Considérons la réaction globale suivante:



⇒ Rappelons par la même que $v_{\text{réactif}} < 0$ et $v_{\text{produit}} > 0$.

⇒ La vitesse de la réaction v_f selon la constante de vitesse k_f (forward) est la suivante:

$$v_f = -\frac{1}{|\nu_A|} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{|\nu_B|} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt}$$

⇒ La vitesse de la réaction v_f s'exprime en fonction de la constante de vitesse k_f comme:

$$v_f = k_f (C_A)^\alpha (C_B)^\beta$$

⇒ Dans cette équation α et β sont les ordres partiels par rapport à A et B. L'ordre global de la réaction s est: $s = \alpha + \beta$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

- ➡ Si $\alpha = \nu_A$ et $\beta = \nu_B$ alors la réaction est élémentaire, *i.e.* elle se produit en une étape.
- ➡ Si $\alpha \neq \nu_A$ et/ou $\beta \neq \nu_B$ alors la réaction n'est élémentaire, *i.e.* elle se produit en plusieurs étapes dont l'équation globale est celle considérée.
- ➡ La vitesse de la réaction v_b selon la direction backward (b), caractérisée par la constante de vitesse k_b est la suivante:

$$v_b = -\frac{I}{|\nu_C|} \frac{dC_C}{dt} = -\frac{I}{|\nu_D|} \frac{dC_D}{dt} = \frac{I}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = \frac{I}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt}$$

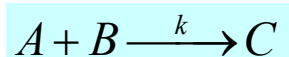
- ➡ La vitesse de la réaction v_b s'exprime en fonction de la constante de vitesse k_b comme:

$$v_b = k_b (C_C)^\gamma (C_D)^\delta$$

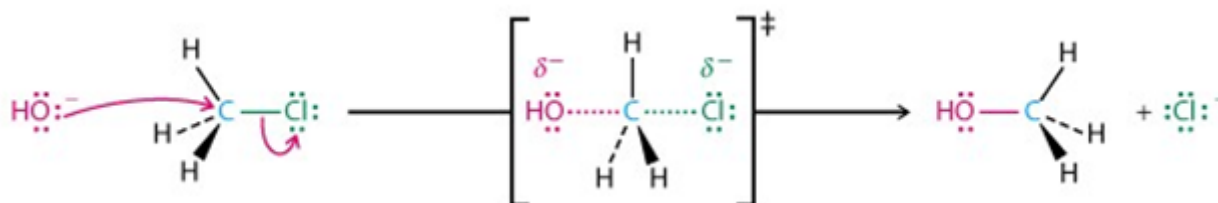
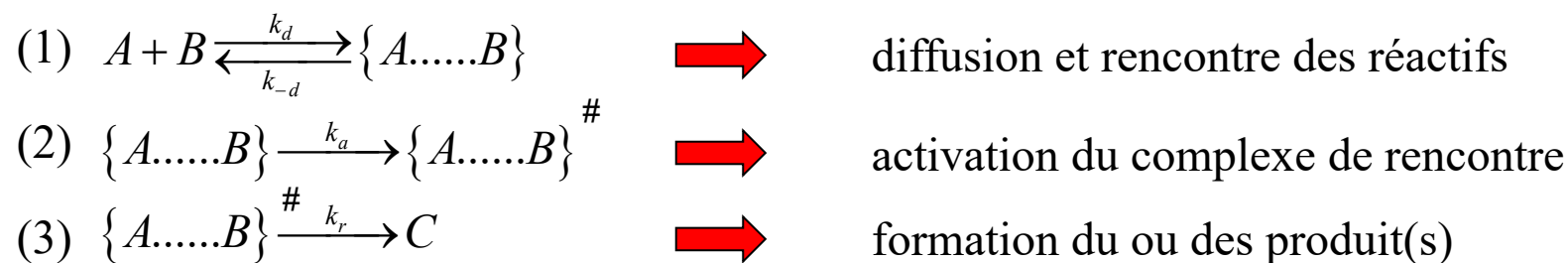
- ➡ Les définitions et caractéristiques de γ et δ sont les mêmes que celles de α et β .

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

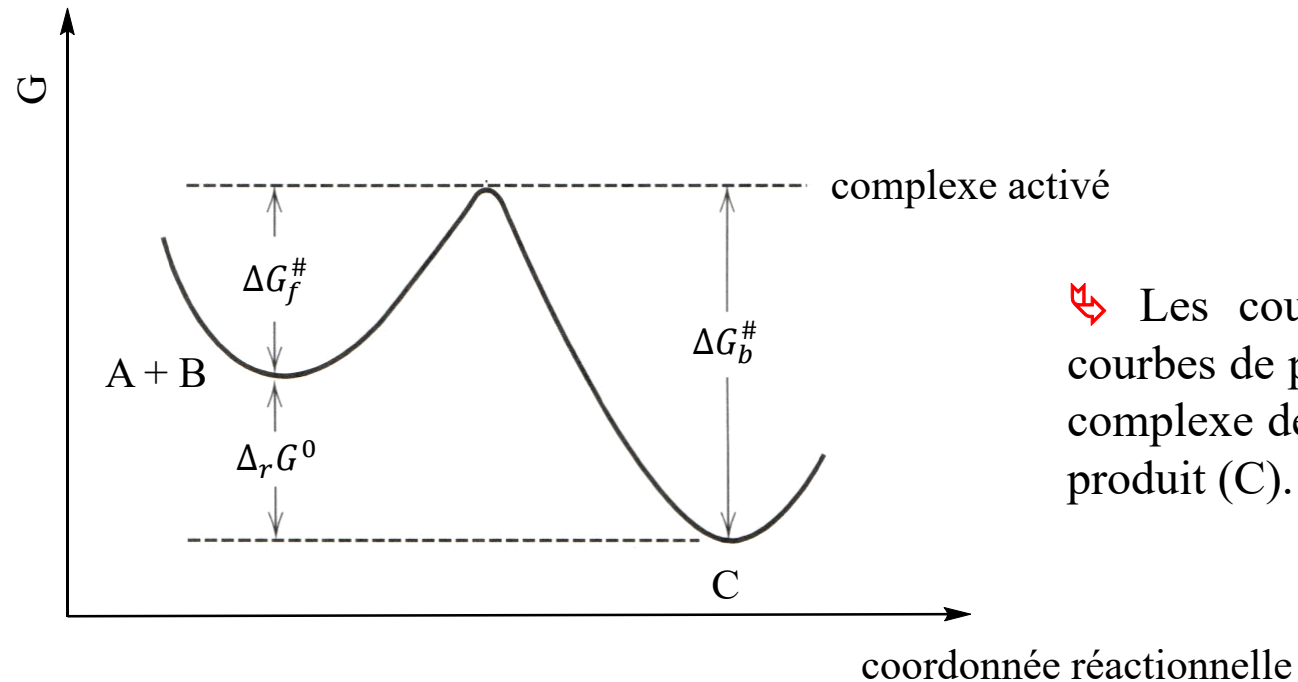
➡ Pour une réaction élémentaire, la constante de vitesse k est en général exprimée à l'aide de l'équation de Eyring qui se base sur la notion de complexe activé. Soit la réaction totale élémentaire suivante:



➡ Cette réaction découle d'une série d'évènements: rencontre des réactifs – activation du complexe de rencontre – formation du ou des produits



➡ Le profile énergétique de la réaction est:



➡ Les courbes ci-contre sont les courbes de potentiels vibrationnel du complexe de rencontre ($A + B$) et du produit (C).

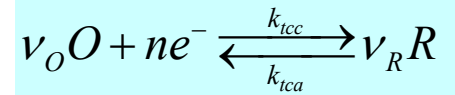
➡ La constante de vitesse k est donnée par l'équation de Eyring:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}}$$

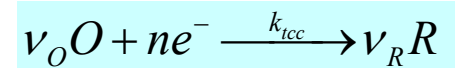
➡ Dans cette équation, κ représente le coefficient de transmission, k_B est la constante de Boltzmann, T représente la température absolue, h est la constante de Planck et $\Delta G^\#$ est l'enthalpie libre d'activation de la réaction.

Vitesse de réaction électrochimique et courant

⇒ Soit la réaction électrochimique générique suivante:



↪ La vitesse de la réaction de réduction ν_R (réduction), caractérisée par la constante de vitesse k_{tcc} (*i.e.* transfert de charge cathodique) est la suivante:



$$\nu_R = -\frac{1}{|\nu_O|} \frac{dC_O}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dC_{e^-}}{dt} = \frac{1}{\nu_R} \frac{dC_R}{dt}$$

↪ En travaillant à volume constant, on peut écrire l'équation de vitesse en nombre de mole et en se focalisant sur la variation du nombre de moles d'électrons:

$$\nu_R = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

➡ Comme les réactions de transfert d'électron(s) s'effectuent à l'interface électrode/solution, on définit la vitesse la réaction par unité de surface active d'électrode A. La vitesse de réduction v_R devient la vitesse de transfert de charge cathodique v_{tcc} :

$$v_{tcc} = -\frac{1}{nA} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

➡ Comme la réaction de transfert d'électron(s) est une réaction faradique, alors la variation du nombre de mole d'électron(s) transféré(s) obéit à la loi de faraday:

$$Q_{tcc} = nzF \Rightarrow Q_{tcc} = n_{e^-} F \quad \text{donc} \quad v_{tcc} = -\frac{1}{nFA} \frac{dQ_{tcc}}{dt}$$

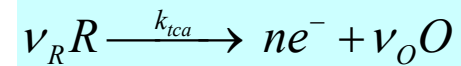
➡ On peut alors faire apparaître le courant cathodique de transfert de charge I_{tcc} à partir de la variation de la charge cathodique Q_{tcc} :

$$\frac{dQ_{tcc}}{dt} = I_{tcc} \Rightarrow v_{tcc} = -\frac{I_{tcc}}{nFA}$$

➡ Comme $v_{tcc} > 0$ alors $I_{tcc} < 0$, ce qui est logique car Q_{tcc} diminue au cours du temps.

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ La vitesse de la réaction d'oxydation, caractérisée par la constante de vitesse k_{tca} (*i.e.* transfert de charge anodique) est la suivante:



$$v_O = -\frac{I}{|v_R|} \frac{dC_R}{dt} = \frac{I}{n} \frac{dC_{e^-}}{dt} = \frac{I}{v_O} \frac{dC_O}{dt}$$

↪ En appliquant de façon identique la loi de Faraday, la vitesse de transfert de charge anodique v_{tca} est:

$$v_{tca} = \frac{I}{nFA} \frac{dQ_{tca}}{dt}$$

$$\frac{dQ_{tca}}{dt} = I_{tca} \Rightarrow v_{tca} = \frac{I_{tca}}{nFA}$$

↪ Comme $v_{tca} > 0$ alors $I_{tca} > 0$, ce qui est logique car Q_{tca} augmente au cours du temps.

⇒ Le courant total qui circule et qui est dû au transfert de charge est I_{tc} :

$$I_{tc} = I_{tca} + I_{tcc} = nFAv_{tca} - nFAv_{tcc} = nFA(v_{tca} - v_{tcc})$$

⇒ Dans le cas où le courant faradique est gouverné par le transfert de charge, on peut écrire que $I_F = I_{tc}$.

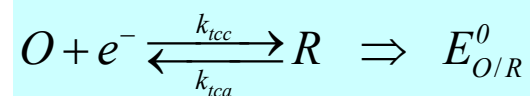
⇒ Comme $v = I_F(nFA)^{-1}$, la vitesse globale v ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) de la réaction électrochimique est:

$$nFAv = nFA(v_{tca} - v_{tcc}) \Rightarrow v = v_{tca} - v_{tcc}$$

Cinétique de Butler-Volmer à une
électrode conductrice: transfert
mono-électronique

Etablissement de la loi de Butler-Volmer

⇒ Considérons l'équilibre qui régit le transfert mono-électronique entre un oxydant O et un réducteur R qui est une réaction élémentaire. De ce fait les coefficients stœchiométriques ν_O et ν_R sont égaux à l'unité:



⇒ Les vitesses relatives à l'oxydation selon k_{tca} et à la réduction selon k_{tcc} dépendent des concentrations de O et R à la surface de l'électrode C_O^0 et C_R^0 :

$$v_{tca} = k_{tca} (C_R^0)^\alpha \quad \text{et} \quad v_{tcc} = k_{tcc} (C_O^0)^\beta$$

⇒ Comme la réaction est élémentaire alors les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels sont égaux:

$$v_{tca} = k_{tca} C_R^0 \quad \text{et} \quad v_{tcc} = k_{tcc} C_O^0$$

$$I_{tc} = FA(v_{tca} - v_{tcc}) = FA(k_{tca} C_R^0 - k_{tcc} C_O^0)$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ Sans appliquer de potentiel à l'électrode conductrice, on est à l'équilibre régi par l'équation de Nernst basée sur les concentrations de O et R en solution C_O^∞ et C_R^∞ :

$$E_{eq} = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) = E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right)$$

↪ Si la solution préparée est constituée d'une quantité équivalente de O et de R, il vient:

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'}$$

↪ Les constantes de vitesses k_{tca} et k_{tcc} à l'équilibre sont exprimées à partir de la loi de Eyring en fonction de l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta G^{\#0}$:

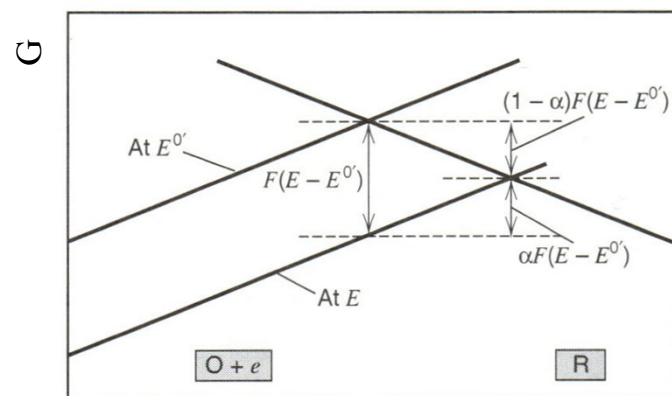
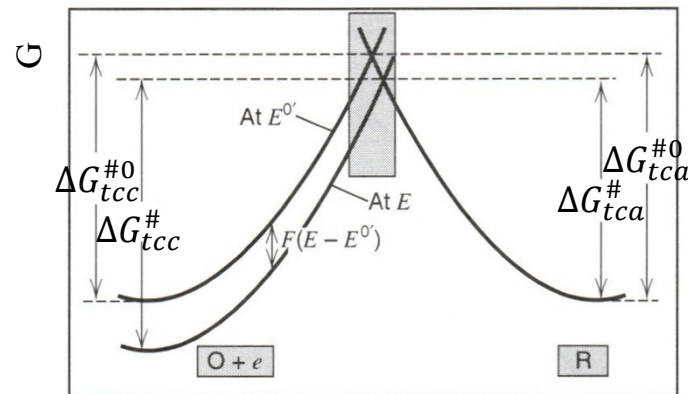
$$(k_{tca})_{eq} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{tca}^{\#0}}{RT}} \quad \text{et} \quad (k_{tcc})_{eq} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{tcc}^{\#0}}{RT}}$$

↪ Dans ces équations, κ représente le coefficient de transmission, k_B est la constante de Boltzmann, T représente la température absolue et h est la constante de Planck.

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

➡ Si on applique un potentiel supérieur à celui d'équilibre, on va déplacer l'équilibre vers la production de O, *i.e.* on provoque l'oxydation de R: $E > E_{O/R}^{0'}$.

➡ On fournit une énergie équivalente à $F(E - E_{O/R}^{0'})$ pour favoriser l'oxydation qui se traduit par un abaissement de l'énergie de Fermi des électrons dans le cas d'une électrode métallique.



coordonnée réactionnelle

➡ Il s'en suit un abaissement de l'énergie d'activation d'oxydation d'une fraction α ($0 < \alpha < 1$) de cette énergie, soit: $\alpha F(E - E_{O/R}^{0'})$. Dès lors l'énergie d'activation de la réaction anodique devient:

$$\Delta G_{tca}^{\#} = \Delta G_{tca}^{\#0} - \alpha F(E - E_{O/R}^{0'})$$

➡ l'énergie d'activation pour la réaction cathodique augmente alors de la fraction complémentaire de α , *i.e.* $(1-\alpha)$:

$$\Delta G_{tcc}^{\#} = \Delta G_{tcc}^{\#0} + (1 - \alpha) F(E - E_{O/R}^{0'})$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ Les constantes de vitesse k_{tca} et k_{tcc} deviennent:

$$k_{tca} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tca}^{\#0} + \alpha F (E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} \quad \text{et} \quad k_{tcc} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tcc}^{\#0} - (1-\alpha) F (E - E_{O/R}^{0'})}{RT}}$$

↪ Lorsque l'on n'applique pas de potentiel ($E = E_{O/R}^{0'}$), la vitesse de la réaction de transfert d'électron (s) est:

$$v_{tca} = v_{tcc} \Rightarrow k_{tca} C_R^0 = k_{tcc} C_O^0$$

↪ Comme les concentrations en solutions de O et R sont identiques, alors c'est aussi le cas pour les concentrations à l'électrode soit:

$$k_{tca} = k_{tcc} = k^0$$

↪ k^0 représente la constante de vitesse standard ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

➡ Les constantes de vitesse k_{tca} et k_{tcc} deviennent:

$$k_{tca} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tca}^{\#0} + \alpha F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tca}^{\#0}}{RT}} e^{\frac{\alpha F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} = k^0 e^{\frac{\alpha F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}}$$

$$k_{tcc} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tcc}^{\#0} - (1-\alpha)F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G_{tcc}^{\#0}}{RT}} e^{\frac{-(1-\alpha)F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} = k^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}}$$

➡ La vitesse du transfert d'électron(s) devient:

$$v = v_{tca} - v_{tcc} = k^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} \right)$$

➡ Comme on s'intéresse à un transfert mono-électronique, le courant I_{tc} est alors:

$$I_{tc} = FAv = FAk^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E - E_{O/R}^{0'})}{RT}} \right)$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

➡ Pour prendre en compte que le potentiel E_{eq} peut être différent du potentiel formel, on utilise la loi de Nernst à l'équilibre:

$$E_{eq} = E_{O/R}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right) \Rightarrow E_{O/R}^{0'} = E_{eq} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right)$$

➡ La vitesse du transfert d'électron(s) devient:

$$I_{tc} = F A k^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F \left(E - E_{eq} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right) \right)}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha) F \left(E - E_{eq} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right) \right)}{RT}} \right)$$

➡ En définissant la surtension η comme $\eta = E - E_{eq}$, on obtient:

$$I_{tc} = F A k^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F \left(\eta + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right) \right)}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha) F \left(\eta + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \right) \right)}{RT}} \right)$$

↪ En réarrangeant les termes exponentiels, on obtient:

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

↪ En introduisant le courant d'échange I_0 , on obtient:

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

↪ Lorsque le courant à l'électrode est suffisamment petit pour que les concentrations de O et de R à l'électrode et en solution soient identiques, on obtient l'équation de Butler-Volmer:

$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right)$$

↪ Ce cas correspond à l'état d'équilibre où les réactions d'oxydation et de réduction se produisent avec la même cinétique qui engendre un courant très faible, le courant d'échange I_0 .

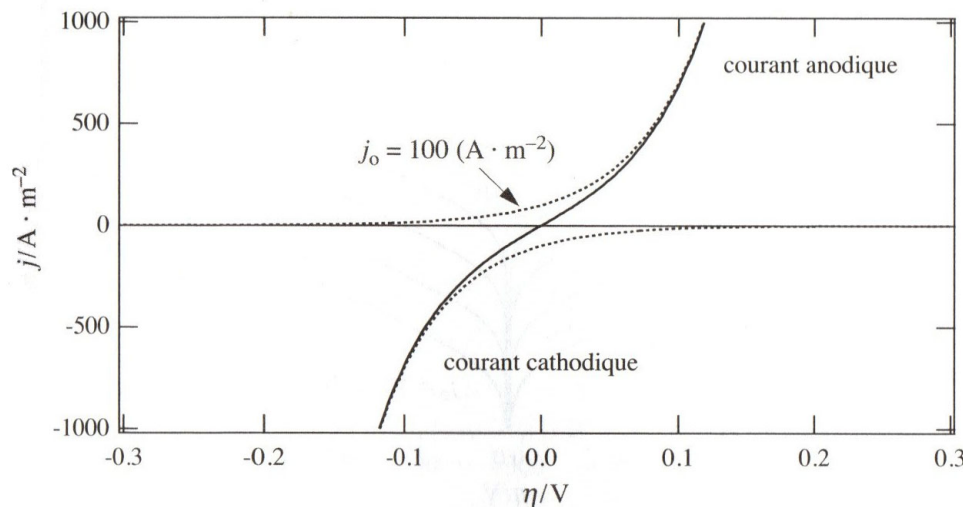
Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ L'équation de Butler-Volmer pour un transfert mono-électronique peut aussi écrire en densité de courant j comme:

$$j_{tc} = j_0 \left(\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } j_0 = F k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)}$$

↪ Lorsque le courant à l'électrode est suffisamment petit pour les concentrations de O et de R à l'électrode et en solution soient identiques:

$$j_{tc} = j_0 \left(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right)$$



↪ La courbe ci-contre est relative à la densité de courant obtenue pour un transfert mono-électronique avec un coefficient $\alpha = 0,5$.

↪ Dans ce domaine de η , $j = j_{tc}$

Les paramètres de la loi de Butler-Volmer

Constante de vitesse standard k^0

⇒ La constante de vitesse standard k^0 représente la vitesse intrinsèque du transfert électronique.

⇒ Un couple redox avec une grande constante k^0 va atteindre l'équilibre en un temps très court, c'est un système électrochimique rapide.

⇒ Un couple redox avec une petite constante k^0 va atteindre l'équilibre en un temps plus long, c'est un système électrochimique lent.

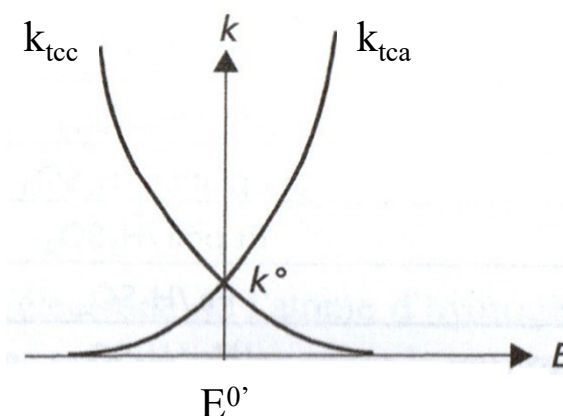
⇒ Il est possible d'activer la réaction de transfert électronique à travers l'application à l'électrode d'une surtension η qui peut accélérer soit la réaction d'oxydation soit la réaction de réduction du couple en question en fonction du signe de η :

⇒ Pour un système électrochimique lent, il faudra imposer un fort η pour obtenir un courant notable. C'est le contraire pour un système électrochimique rapide.

$$k_{tca} = k^0 e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}}$$

et

$$k_{tcc} = k^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F\eta}{RT}}$$



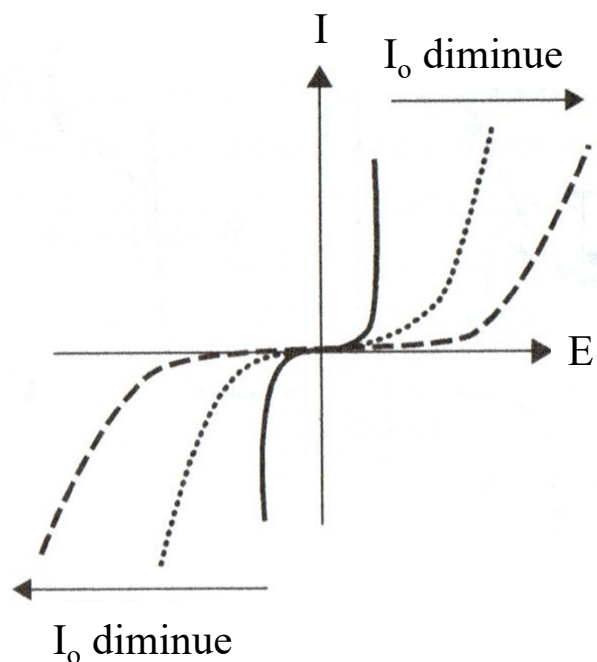
Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

➡ Il est possible d'obtenir la valeur de k^0 à travers la mesure du courant d'échange:

$$I_0 = F A k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)}$$

➡ La valeur de k^0 dépend du couple redox considéré mais aussi de la nature et de l'état de surface de l'électrode considérée.

➡ La valeur du courant d'échange conditionne l'allure de la polarisation, c'est-à-dire la courbe $I = f(E)$ dans le domaine de E pour lequel $I = I_{tc}$.



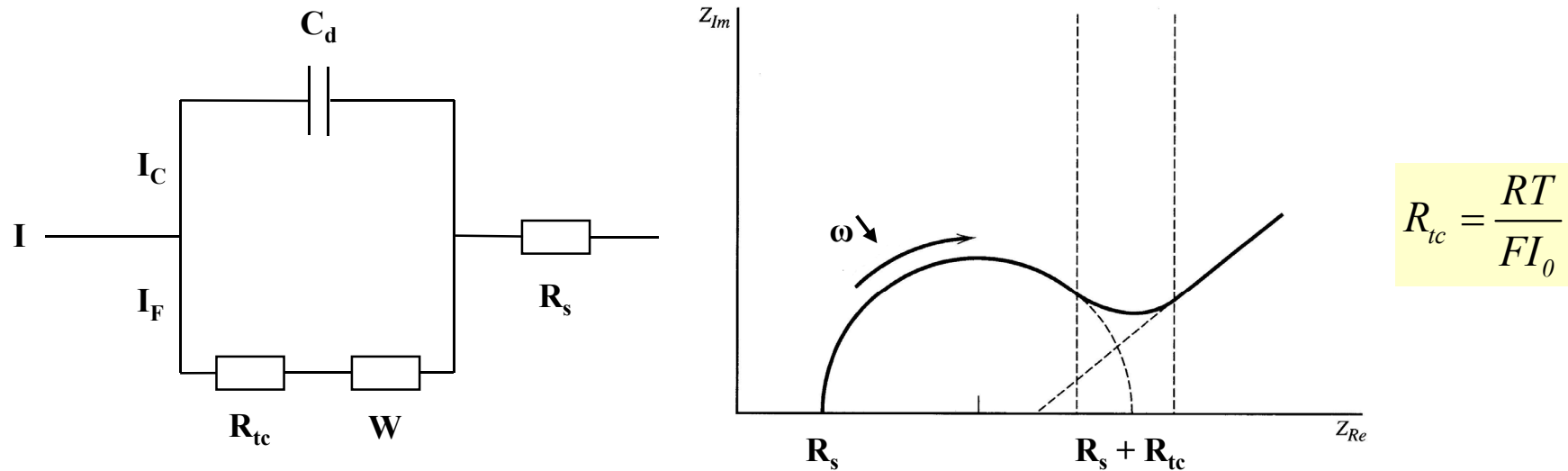
➡ Les courbes ci-contre sont relatives à un transfert mono-électronique avec un coefficient $\alpha = 0,5$.

▶ système rapide dit réversible (-): $k^0 > 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

▶ système médiant dit quasi-réversible (...): $5 \times 10^{-3} < k^0 < 2 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

▶ système lent dit irréversible (---): $k^0 < 5 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

↪ Le courant d'échange est lié à la résistance de transfert de charge du circuit électrique équivalent de l'électrode qui peut être déterminée par spectroscopie d'impédance (schéma de droite):



Le coefficient de transfert α

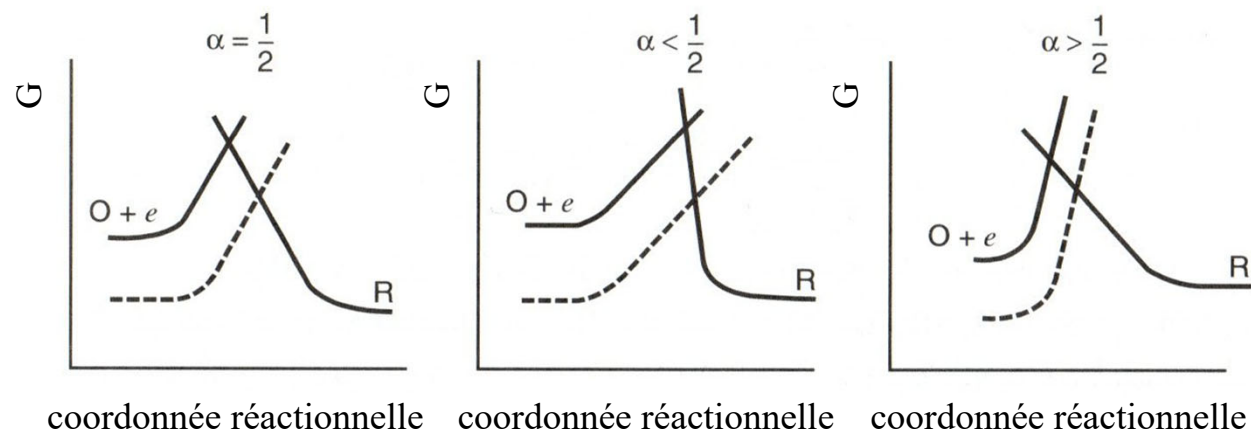
⇒ Le coefficient de transfert α de la loi de Butler-Volmer quantifie la symétrie de l'état de transition vis-à-vis du sens du transfert d'électron(s).

↪ Lorsque α est proche de 1, l'état de transition a une coordonnée réactionnelle proche de celle des réactifs. L'effet du potentiel est sensible sur la réaction de réduction $O \rightarrow R$.

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

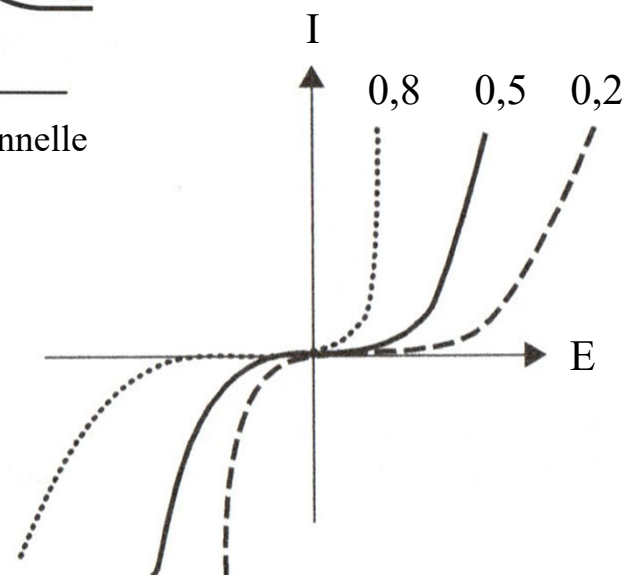
↳ Lorsque α est proche de 0, l'état de transition a une coordonnée réactionnelle proche de celle du produit. L'effet du potentiel est sensible sur la réaction d'oxydation $R \rightarrow O$.

↳ Dans de nombreux cas, α est proche de 0,5. Ainsi, la variation de E affecte symétriquement la barrière d'activation de la réaction d'oxydation et de réduction.



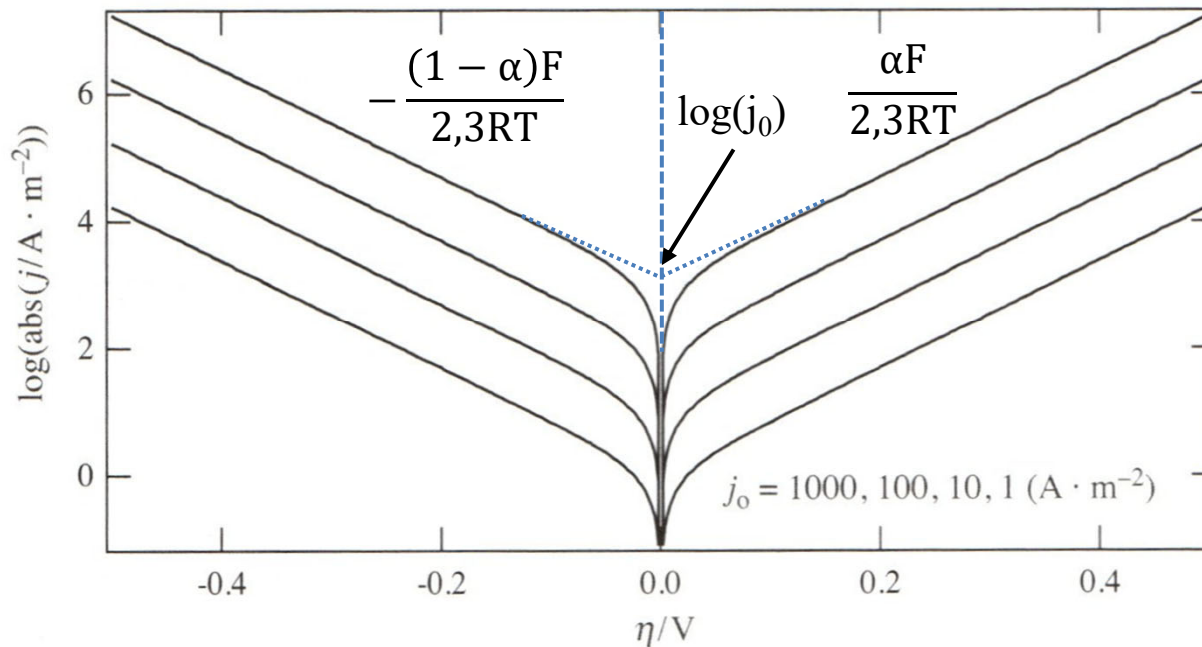
↳ Les courbes de polarisation $I = f(E)$ ci-contre montrent l'influence de la valeur de α pour un transfert mono-électronique.

↳ Le domaine de E étudié correspond à $I = I_{tc}$.



Détermination simultanée de α et de I_0

⇒ On peut accéder à la détermination de α et I_0 à travers un graphe de Tafel qui consiste à tracer le log du courant ou de la densité de courant en fonction du coefficient de surtension η pour lequel $j = j_{tc}$:



⇒ $\eta > 0$: $I = I_{tca} = I_0 e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}}$

$$\log(I) = \log(I_0) + \frac{\alpha F \eta}{2,3RT}$$

$$\log(j) = \log(j_0) + \frac{\alpha F \eta}{2,3RT}$$

⇒ $\eta < 0$: $I = I_{tcc} = -I_0 e^{\frac{-(1-\alpha)F \eta}{RT}}$

$$\log(|I|) = \log(I_0) - \frac{(1-\alpha)F \eta}{2,3RT}$$

$$\log(|j|) = \log(j_0) - \frac{(1-\alpha)F \eta}{2,3RT}$$

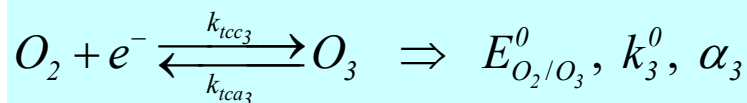
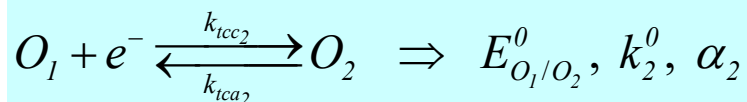
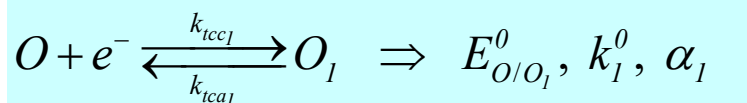
Cinétique de Butler-Volmer à une
électrode conductrice: transfert
multi-électronique

Introduction

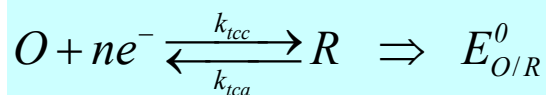
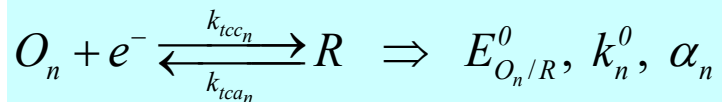
⇒ Dans le cas où l'on considère un transfert d'électrons supérieur à un, on doit alors appréhender ce transfert comme une succession d'étapes élémentaires mono-électroniques.

⇒ Chaque étape possède son propre potentiel formel $E^{0'}$ et sa propre constante de vitesse standard k^0 ainsi que son propre coefficient de transfert α .

Transfert multi-électronique



·
·
·



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

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

⇒ On doit déterminer l'étape cinétiquement limitante car c'est elle qui gouverne la cinétique globale du transfert électronique.

⇒ En considérant la règle "l'appétit vient en mangeant", on peut prédire que le premier transfert électronique est le plus difficile, celui qui possède la barrière de potentiel la plus haute et donc le plus lent. Dès lors, la cinétique électrochimique globale sera gouvernée par cette première étape.

⇒ L'équation de Butler-Volmer associée s'écrit en fonction de la constante de vitesse standard de cette première étape. Le coefficient de transfert α est celui qui est observé sur la courbe $I = f(E)$ et qui doit correspondre à α_1 :

$$I_{tc} = nFAk_1^0 \left(C_{O_1}^0 e^{\frac{\alpha F(E-E_{O_1/O_1}^0)}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E-E_{O_1/O_1}^0)}{RT}} \right)$$

⇒ Comme toutes les réactions sont élémentaires et que les réactions successives sont favorisées aussi par la thermodynamique, on peut considérer que tous les intermédiaires réactionnels auront disparus pour donner uniquement R:

$$I_{tc} = nFAk_1^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E-E_{O_1/O_1}^0)}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E-E_{O_1/O_1}^0)}{RT}} \right) \text{ et } I_{tc} = nFA(v_{tca} - v_{tcc}) = nFA(k_{tca_1} C_R^0 - k_{tcc_1} C_O^0)$$

⇒ En faisant apparaître la surtension η , on obtient:

$$I_{tc} = nFAk_l^0 \left(C_R^0 e^{\frac{\alpha F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} - C_O^0 e^{\frac{-(1-\alpha)F(E-E_{O/R}^{0'})}{RT}} \right)$$

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

⇒ Lorsque le courant à l'électrode est suffisamment petit pour les concentrations de O et de R à l'électrode et en solution soient identiques:

$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha F\eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)F\eta}{RT}} \right)$$

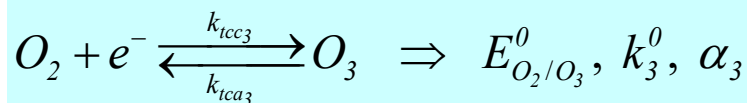
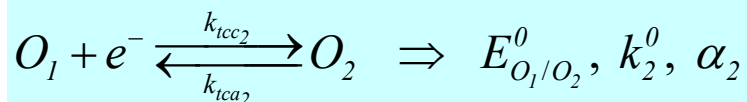
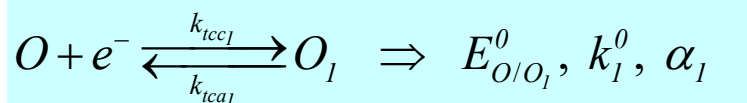
⇒ Pour un tel système, la résistance de transfert de charge R_{tc} est toujours:

$$R_{tc} = \frac{RT}{FI_0}$$

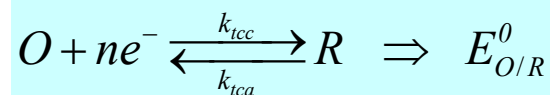
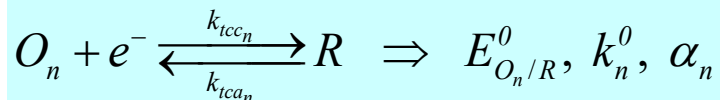
Transfert multi-électronique avec des cinétiques comparables

⇒ Dans le cas où l'on considère un transfert d'électrons supérieur à un, on doit comme précédemment appréhender ce transfert comme une succession d'étapes élémentaires mono-électroniques où chaque étape possède son propre potentiel formel $E^{0'}$ et sa propre constante de vitesse standard k^0 ainsi que son propre coefficient de transfert α .

↪ Dans le cas où toutes ces étapes ont une cinétique comparable alors on doit considérer un transfert multi-électronique simultané.



·
·
·



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

↪ L'équation de Butler-Volmer associée s'écrit en fonction de la constante de vitesse standard qui prends en compte l'ensemble des transfert électroniques. Le coefficient de transfert α est celui qui est observé sur la courbe $I = f(E)$ et qui prends en compte l'ensemble des transfert électroniques:

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

$$I_{tc} = n F A (v_{tca} - v_{tcc}) = n F A (k_{tca} C_R^0 - k_{tcc} C_O^0)$$

↪ $E_{O/R}^0$, k^0 et α sont accessibles expérimentalement.

↪ Pour un tel système, la résistance de transfert de charge R_{tc} est:

$$R_{tc} = \frac{RT}{n F I_0}$$

Cinétique de Marcus à une électrode
conductrice: transfert mono-
électronique

Introduction

⇒ La cinétique électrochimique caractérisée par la loi de Butler-Volmer est basée sur approche macroscopique pour laquelle la vitesse de réaction électrochimique est relative aux paramètres phénoménologiques k^0 et α .

⇒ Bien que cette théorie soit très utile pour analyser des résultats expérimentaux et pour fournir des informations sur les mécanismes réactionnels du transfert d'électron(s), elle souffre de lacunes:

▶ L'approche de Butler-Volmer ne peut prédire comment la cinétique du transfert d'électron(s) est affectée par la structure et la nature des espèces réactives (O et R) et du solvant.

▶ L'approche de Butler-Volmer ne peut prédire comment la cinétique du transfert d'électron(s) est affecté par la nature et l'état de surface du matériaux d'électrode (rugosité, espèces adsorbées à la surface de l'électrode...)

⇒ Pour pallier ces lacunes, nous avons besoin d'une théorie basée sur une approche microscopique de la cinétique du transfert d'électron(s).

Approche microscopique de la cinétique électrochimique

⇒ Lorsque l'on parle de l'approche microscopique de la cinétique électrochimique, il faut considérer que l'électrode étudiée n'est pas forcément inerte par rapport aux réactifs (O et/ou R).

⇒ De ce fait, le transfert d'électron(s) ne s'effectue pas forcément au PEH c'est-à-dire dans la couche diffuse.

⇒ Dès lors, lorsque l'on étudie un transfert d'électron(s) sur des réactifs adsorbés à la surface de l'électrode, il faut considérer que ce transfert électronique s'effectue au PIH.

⇒ Dans cette approche, on doit distinguer deux cas:

▶ le transfert d'électron(s) par sphère externe lorsque les réactifs n'ont pas d'interaction forte avec l'électrode (transfert électronique au PEH, à la distance d'une couche de solvant adsorbé).

▶ le transfert d'électron(s) par sphère interne lorsque les réactifs ont une interaction forte ou spécifique avec l'électrode (transfert électronique au PIH).

⇒ Les termes sphère externe et sphère interne sont empruntés aux transferts d'électron(s) qui s'effectuent entre des composés de coordination.

Modèle de Marcus

- ⇒ Une première approche du modèle de Marcus concerne le transfert d'électron(s) par sphère externe.
- ↪ Le traitement du transfert d'électron(s) par sphère interne nécessite de considérer aussi des processus chimiques spécifiques qui s'établissent entre les réactifs et l'électrode, ce qui conduit à traiter la cinétique électrochimique au cas par cas.
- ↪ Dans la suite, il ne sera question que du modèle de Marcus dédié au transfert électronique par sphère externe.

Modèle de Marcus pour le transfert d'électron(s) par sphère externe

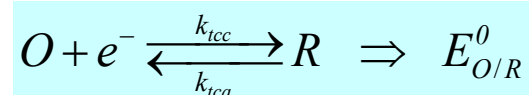
- ⇒ Considérons un transfert d'électron(s) qui n'est pas consécutif à une excitation radiative comme c'est le cas en photochimie ou en photo-électrochimie, ce qui est en adéquation avec l'utilisation d'une électrode conductrice métallique comme accepteur ou donneur d'électron(s).

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ Dans ce cas, un électron doit se déplacer d'un état initial vers un état final de même énergie, ce qui impose un transfert électronique isoénergétique.

↪ Un autre aspect de l'approche microscopique du transfert d'électron réside dans l'application du principe de Franck-Condon, ce qui signifie que O et R partagent la même configuration nucléaire au moment du transfert d'un électron.

⇒ Considérons l'équilibre qui régit le transfert mono-électronique entre un oxydant O et un réducteur R selon une réaction élémentaire. De ce fait les coefficients stœchiométriques ν_O et ν_R sont égaux à l'unité:



↪ Dans une approche microscopique, la constante de vitesse k s'écrit en fonction de la constante d'équilibre du précurseur $K_{O/R}$, de la fréquence nucléaire ν_n (s^{-1}) et du coefficient de transmission électronique $\kappa_{el}(x)$ qui est relatif à la probabilité de transfert électronique par effet tunnel en fonction de la distance x entre l'électrode et le réactif:

$$k = K_{O/R} \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

⇒ En considérant la réaction de réduction, il vient:

$$k_{icc} = \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\Delta G_{icc}^\#}{RT}}$$

⇒ Lorsque le transfert d'électron est considéré comme adiabatique alors $\kappa_{el}(x) \rightarrow 1$.

⇒ Nous devons à présent considérer que la réaction de transfert électronique se déroule sur une surface multidimensionnelle qui définit l'enthalpie standard du système en terme de coordonnées nucléaires des réactifs, produit et solvant.

⇒ Les changements des coordonnées nucléaires proviennent de la vibration et de la rotation de O et R et des fluctuations de la position et de l'orientation des molécules de solvant.

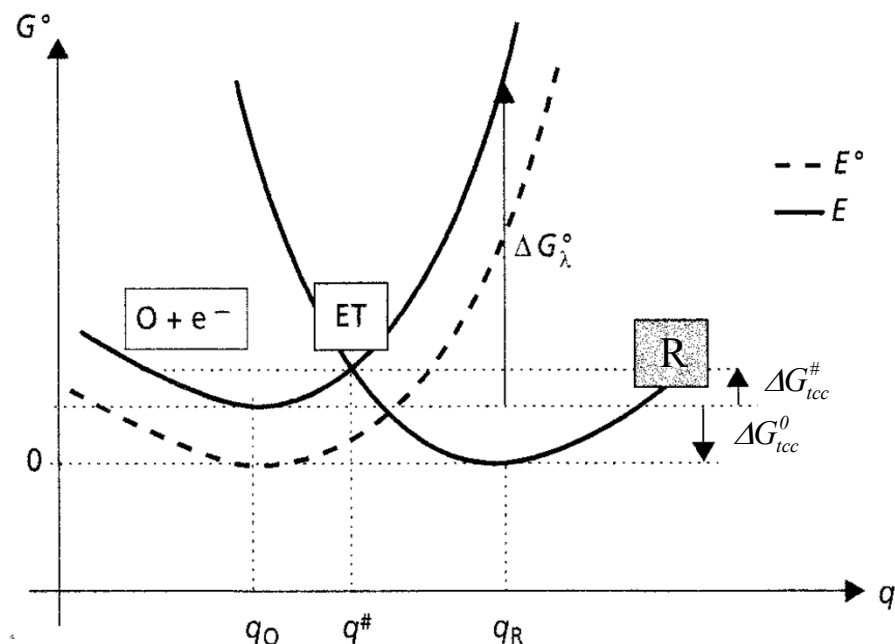
⇒ En général, on s'intéresse au chemin énergétiquement favorisé des réactifs et produits et l'on mesure l'avancement de la réaction en terme de coordonnée de réaction q.

⇒ Dès lors on doit assumer que:

▶ le réactif est centré sur une position fixe par rapport à l'électrode.

▶ les enthalpies libres standards ΔG_O^0 de O et ΔG_R^0 de R dépendent de la coordonnée de réaction q.

↳ Lorsque l'on polarise l'électrode, on décale les paraboles et on obtient:



$$G_O^0(q) = \left(\frac{k}{2}\right) (q - q_O)^2$$

$$G_R^0(q) = \left(\frac{k}{2}\right) (q - q_R)^2 + \Delta G_{tcc}^0$$

$$G_O^0(q^\#) = \left(\frac{k}{2}\right) (q^\# - q_O)^2$$

$$G_R^0(q^\#) = \left(\frac{k}{2}\right) (q^\# - q_R)^2 + \Delta G_{tcc}^0$$

↳ Dans ces équations, k représente une constante de force liée au changement de longueur de liaison car il s'agit de deux oscillateurs harmoniques:

$$V(q) = V_0 + \frac{1}{2}k(q - q(0))^2 + \frac{1}{6}k'(q - q(0))^3 + \dots$$

↳ L'état de transition est la position pour laquelle O et R ont la même configuration, repérée par la coordonnée de réaction $q^\#$, en accord avec le principe de Franck-Condon.

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

➡ Pour trouver l'enthalpie libre de réaction, il faut trouver la valeur $q^\#$ qui satisfait: $G_O^0(q^\#) = G_R^0(q^\#)$, alors:

$$q^\# = \frac{q_R + q_O}{2} + \frac{\Delta G_{tcc}^0}{k(q_R - q_O)}$$

➡ L'enthalpie libre d'activation de O lors de sa réduction est:

$$\Delta G_{tcc}^\# = G_O^0(q^\#) - G_O^0(q_O) \text{ avec } G_O^0(q) = \left(\frac{k}{2}\right) (q - q_O)^2$$

➡ Comme $G_O^0(q_O) = \left(\frac{k}{2}\right) (q_O - q_O)^2 = 0$, on obtient :

$$\Delta G_{tcc}^\# = \left(\frac{k}{2}\right) (q^\# - q_O)^2$$

➡ En remplaçant $q^\#$ par sa valeur il vient:

$$\Delta G_{tcc}^\# = \left(\frac{k(q_R - q_O)^2}{8}\right) \left(1 + \frac{2\Delta G_{tcc}^0}{k(q_R - q_O)^2}\right)^2$$

↪ En posant: $\lambda = \left(\frac{k}{2}\right) (q_R - q_O)^2$, alors:

$$\Delta G_{tcc}^{\#} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{tcc}^0}{\lambda} \right)^2$$

↪ Le coefficient λ est l'énergie de réorganisation.

↪ En considérant le terme quadratique comme petit lorsque $\lambda \gg \Delta G_{tcc}^0$:

$$\Delta G_{tcc}^{\#} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2\Delta G_{tcc}^0}{\lambda} + \left(\frac{\Delta G_{tcc}^0}{\lambda} \right)^2 \right) \approx \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2\Delta G_{tcc}^0}{\lambda} \right) \approx \frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2} \Delta G_{tcc}^0$$

↪ De façon symétrique, on aura pour la réaction d'oxydation:

$$\Delta G_{tca}^{\#} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2\Delta G_{tca}^0}{\lambda} + \left(\frac{\Delta G_{tca}^0}{\lambda} \right)^2 \right) \approx \frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2} \Delta G_{tca}^0$$

↪ Les constantes de vitesses k_{tca} et k_{tcc} sont:

$$k_{tcc} = \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\Delta G_{tcc}^\#}{RT}} = \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{1}{RT} \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2} \Delta G_{tcc}^0 \right)}$$
$$k_{tca} = \left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\Delta G_{tca}^\#}{RT}} = \left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{1}{RT} \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2} \Delta G_{tca}^0 \right)}$$

↪ Lorsque les deux paraboles sont symétriques, cela traduit la relation d'échange pour laquelle on a $\Delta G_{tca}^0 = \Delta G_{tcc}^0 = 0$. Les enthalpies libres d'activation deviennent:

$$\Delta G_{tca}^\# = \Delta G_{tcc}^\# = \frac{\lambda}{4}$$

↪ Dans ces conditions, comme les vitesses d'oxydation et de réduction sont équivalentes, les constantes k_{tca} et k_{tcc} sont équivalente à la constante de vitesse standard k^0 (voir loi de Buttlar-Volmer):

$$\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\lambda}{4RT}} = \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) \nu_n \kappa_{el}(x) e^{-\frac{\lambda}{4RT}} \Rightarrow k_{tca} = k_{tcc} = k^0$$

➡ On aura en finalité:

$$k_{tca} = k^0 e^{-\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{2} \Delta G_{tca}^0 \right)}$$
$$k_{tcc} = k^0 e^{-\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{2} \Delta G_{tcc}^0 \right)}$$

➡ En considérant que la valeur de ΔG_{tca}^0 et ΔG_{tcc}^0 provient de l'application d'un potentiel E par rapport au potentiel standard $E_{O/R}^0$, le système échangera une énergie pour un transfert mono-électronique de $F(E - E_{O/R}^0)$.

➡ Si l'on considère un abaissement d'énergie pour la réaction de réduction, cela veut dire que le système diminue son énergie, la variation $\Delta G_{tcc}^0 < 0$. Comme $E < E_{O/R}^0$, alors on doit compter $F(E - E_{O/R}^0)$ comme positif donc: $\Delta G_{tcc}^0 = F(E - E_{O/R}^0)$.

➡ Pour la réaction d'oxydation, on aura: $\Delta G_{tca}^0 = -F(E - E_{O/R}^0)$.

$$k_{tca} = k^0 e^{+\frac{F}{RT} \left(\frac{1}{2} (E - E_{O/R}^0) \right)}$$
$$k_{tcc} = k^0 e^{-\frac{F}{RT} \left(\frac{1}{2} (E - E_{O/R}^0) \right)}$$

⇒ On peut comparer ces lois avec celles de Butler-Volmer:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{tca} = k^0 e^{+\frac{F}{RT}(\alpha(E-E_{O/R}^0))} \\ k_{tcc} = k^0 e^{-\frac{F}{RT}((1-\alpha)(E-E_{O/R}^0))} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} k_{tca} = k^0 e^{+\frac{F}{RT}\left(\frac{1}{2}(E-E_{O/R}^0)\right)} \\ k_{tcc} = k^0 e^{-\frac{F}{RT}\left(\frac{1}{2}(E-E_{O/R}^0)\right)} \end{array} \right.$$

⇒ En regardant précisément ces lois, on peut voir que la théorie de Marcus correspond à une loi de Butler-Volmer pour laquelle $\alpha = 0,5$.

Conséquences du modèle de Marcus

⇒ Dans la théorie de Marcus et en considérant un système symétrique, on voit que le coefficient de transfert $\alpha = 0,5$.

⇒ En se basant sur la loi de Butler-Volmer, on peut montrer que:

$$\alpha = \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln k_{tca}}{\partial E} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{(E - E_{O/R}^0)}{\lambda} \text{ avec } \Delta G_{tca}^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2\Delta G_{tca}^0}{\lambda} + \left(\frac{\Delta G_{tca}^0}{\lambda} \right)^2 \right)$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ Au contraire de loi de Butler-Volmer pour laquelle α est constante, dans la loi de Marcus α varie avec le potentiel E appliqué à l'électrode et avec l'énergie de réorganisation λ .

↪ En comparant les deux lois on obtient:

$$k_{tca} = k^0 e^{+\frac{\alpha F}{RT}(E-E_{O/R}^0)} \Rightarrow \ln k_{tca} = \ln k^0 + \frac{\alpha F}{RT}(E-E_{O/R}^0)$$
$$k_{tca} = k^0 e^{-\left(\frac{F(E-E_{O/R}^0)}{2RT} + \frac{F(E-E_{O/R}^0)^2}{4\lambda RT}\right)} \Rightarrow \ln k_{tca} = \ln k^0 - \frac{F}{2RT} \left((E-E_{O/R}^0) + \frac{(E-E_{O/R}^0)^2}{2\lambda} \right)$$

↪ L'énergie de réorganisation contient deux termes, l'énergie de réorganisation des espèces O et R λ_i et l'énergie de réorganisation du solvant λ_0 .

↪ λ_i est associé aux coordonnées réactionnelles de O et R:

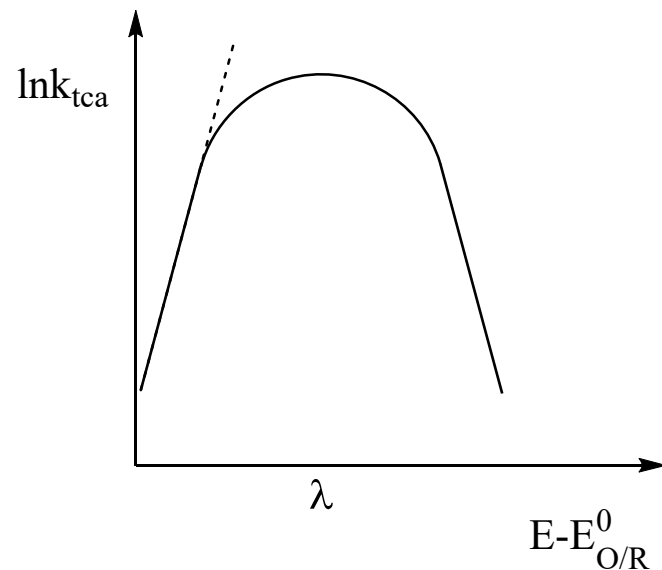
$$\lambda_i = \sum_j \frac{1}{2} k_j (q_{O,j} - q_{R,j})^2$$

Cinétique électrochimique: électrodes conductrices

↪ λ_o dépend du rayon r_O de O, du double de la distance entre O et l'électrode R, des constantes diélectriques du vide ϵ_0 , optique ϵ_{op} et statique ϵ_s :

$$\lambda_o = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_O} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right)$$

↪ On peut comparer les lois de Butler-Volmer (--) et de Marcus (-) graphiquement:



↪ Le domaine pour lequel $\ln k_{tca}$ croît est appelé: région normale de Marcus.

↪ Le domaine pour lequel $\ln k_{tca}$ diminue est appelé: région inverse de Marcus.

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.