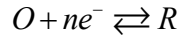


Electrochimie des solutions

série 8

Exercice n°1

Soit le système électrochimique suivant :



La loi de Butler-Volmer générale est la suivante :

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

En considérant que les concentrations à l'électrode par rapport à celles en solution sont contrôlées par le transfert de masse (mécanisme contrôlé par le diffusion-convection et par la cinétique électrochimique), montrer que cette équation s'écrit :

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

Comme la réaction d'électrode est gouvernée à la fois par la cinétique du transfert électronique et par le transfert de masse, alors on doit introduire les cinétiques de transfert de masse dans l'équation de Butler-Volmer :

$$I_{tc} = I_0 \left[\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) e^{\alpha n F \eta / RT} - \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right] \Rightarrow \forall \eta$$

$$I_{tma} = n F A m_R (C_R^\infty - C_R^0) \Rightarrow \eta \gg 0$$

$$I_{tmc} = -n F A m_O (C_O^\infty - C_O^0) \Rightarrow \eta \ll 0$$

A travers le transfert de masse, lorsque le courant $I_F = I_{tma}$ et $I_F = I_{tmc}$, on obtient :

$$C_O^0 = C_O^\infty + \frac{I_F}{n F A m_O}$$

$$\left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) = \frac{C_O^\infty + \frac{I_F}{n F A m_O}}{C_O^\infty} = 1 + \frac{I_F}{n F A m_O C_O^\infty} = 1 + \frac{I_F}{-I_{tmc}^{lim}} = 1 - \frac{I_F}{I_{tmc}^{lim}}$$

$$C_R^0 = C_R^\infty - \frac{I_F}{n F A m_R}$$

$$\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) = \frac{C_R^\infty - \frac{I_F}{n F A m_R}}{C_R^\infty} = 1 - \frac{I_F}{n F A m_R C_R^\infty} = 1 - \frac{I_F}{I_{tma}^{lim}}$$

En réinjectant dans l'équation de Butler-Volmer on obtient :

$$I_F = I_0 \left[\left(\frac{C_R^0}{C_R^\infty} \right) e^{\alpha n F \eta / RT} - \left(\frac{C_O^0}{C_O^\infty} \right) e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right] = I_0 \left[\left(1 - \frac{I_F}{I_{tma}^{lim}} \right) e^{\alpha n F \eta / RT} - \left(1 - \frac{I_F}{I_{tmc}^{lim}} \right) e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]$$

$$I_F = I_0 e^{\alpha n F \eta / RT} - \frac{I_0 I_F}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha n F \eta / RT} - I_0 e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} + \frac{I_0 I_F}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT}$$

$$I_F = I_0 \left[e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right] + I_0 I \left[\frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} - \frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha n F \eta / RT} \right]$$

$$I_F \left(1 - I_0 \left[\frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} - \frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha n F \eta / RT} \right] \right) = I_0 \left[e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]$$

$$I_F = \frac{I_0 \left[e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]}{1 + I_0 \left[\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha n F \eta / RT} - \frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]}$$

Que devient cette équation lorsque $k^0 \rightarrow 0$ et lorsque $k^0 \rightarrow \infty$? On s'occupera séparément des domaines d'oxydation et de réduction.

Pour simplifier l'expression, on pose $nF/RT = z$:

$$I_F = \frac{I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]}{1 + I_0 \left[\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]}$$

Si $k^0 \rightarrow 0$ alors $I_0 \rightarrow 0$:

$$\lim_{I_0 \rightarrow 0} (I_F) = \lim_{I_0 \rightarrow 0} \left(\frac{I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]}{1 + I_0 \left[\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]} \right) = I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} (I_F) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left(I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right] \right) = I_0 e^{\alpha z \eta}$$

$$\lim_{\eta \rightarrow -\infty} (I_F) = \lim_{\eta \rightarrow -\infty} \left(I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right] \right) = -I_0 e^{-(1-\alpha)z \eta}$$

Si $k^0 \rightarrow \infty$ alors $I_0 \rightarrow \infty$:

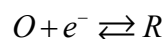
$$\lim_{I_0 \rightarrow \infty} (I_F) = \lim_{I_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{I_0 \left[e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]}{1 + I_0 \left[\frac{1}{I_a^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_c^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta} \right]} \right) = \frac{e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta}}{\frac{1}{I_a^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_c^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta}}$$

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} (I_F) = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \left(\frac{e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta}}{\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta}} \right) = \frac{e^{\alpha z \eta}}{\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha z \eta}} = I_{tma}^{lim}$$

$$\lim_{\eta \rightarrow -\infty} (I_F) = \lim_{\eta \rightarrow -\infty} \left(\frac{e^{\alpha z \eta} - e^{-(1-\alpha)z \eta}}{\frac{1}{I_{tma}^{lim}} e^{\alpha z \eta} - \frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta}} \right) = \frac{-e^{-(1-\alpha)z \eta}}{-\frac{1}{I_{tmc}^{lim}} e^{-(1-\alpha)z \eta}} = I_{tmc}^{lim}$$

Exercice n°2

On étudie la réduction suivante :



La solution est composée à 0,01 M de O et 0,01 M de R et la réaction électrochimique est étudiée sous agitation mécanique à l'aide d'une WE en platine de 0,1 cm², d'une CE en platine et une électrode Ag/AgCl comme RE. Les données collectées sont les suivantes :

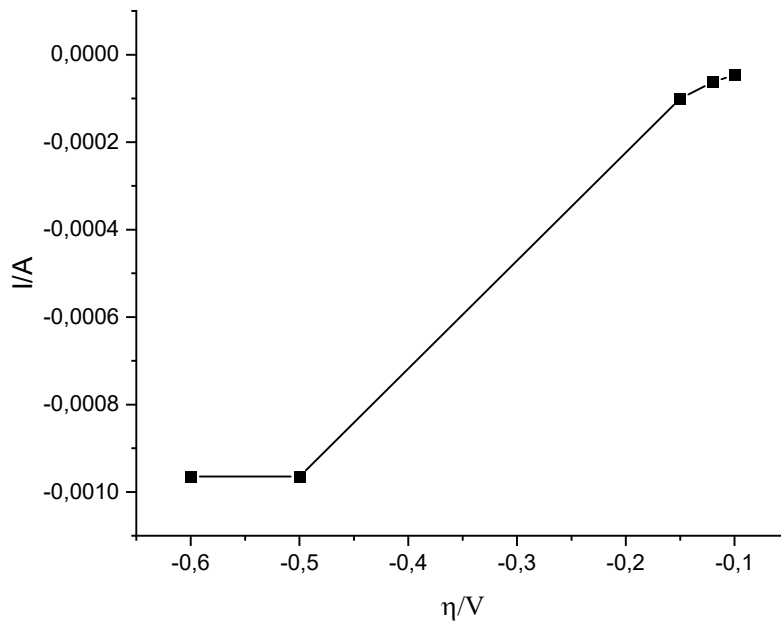
η (mV vs Ag/AgCl)	- 100	- 120	- 150	- 500	- 600
I (μA)	- 45,9	- 62,6	- 100	- 965	- 965

S'agit-il d'une étude du domaine anodique ou cathodique ?

Comme η et I sont tous deux négatifs, il s'agit du domaine cathodique.

Calculer : I^0 , α , k^0 , R_{tc}

On trace la courbe $I = f(\eta)$ pour avoir une idée des différents domaines rencontrés :



Comme le transfert de masse n'est pas limitant (agitation mécanique), la réaction d'électrode est pleinement gouvernée par la cinétique du transfert électronique. En négligeant l'influence du courant capacitif I_C , on peut écrire :

$$I = I_F = I_0 \left[e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) F \eta / RT} \right]$$

Comme on se trouve dans le domaine cathodique, on peut négliger le domaine anodique soit :

$$I = -I_0 e^{-(1-\alpha) F \eta / RT}$$

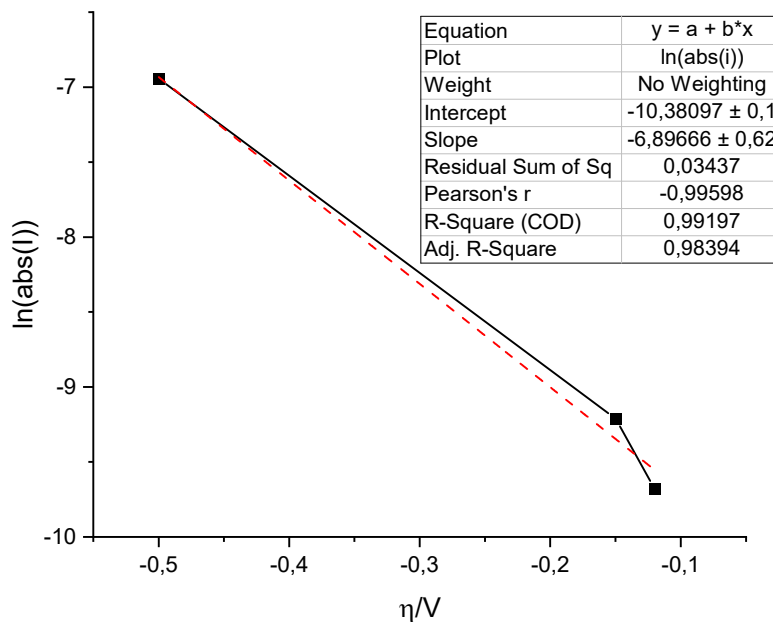
Pour trouver I^0 , α et k^0 , on aura recours à la méthode de Tafel, c'est-à-dire, on linéariser les données entre -120 et -500 mV.

$$\ln |I| = \ln I_0 - (1-\alpha) F \eta / RT$$

On consigne les résultats de la linéarisation dans un tableau :

η (V vs Ag/AgCl)	- 0,12	- 0,15	- 0,50
$ I $ (A)	$6,26 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,65 \times 10^{-4}$
$\ln I $	- 9,678	- 9,210	- 6,943

Si on trace le courbe $\ln |I| = f(\eta)$, on obtient :



On peut dès lors effectuer une régression linéaire : $y = a + bx$

$$b = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-6,943 - (-9,678)}{-0,50 - (-0,12)} = -7,197 = \frac{-(1-\alpha)F}{RT} \Rightarrow \alpha = 1 + \frac{bRT}{F}$$

$$\alpha = 1 + \frac{-7,197 \times 8,314 \times 298,15}{96485} = 0,82$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = -8,61 - (-7,197 \times (-0,257)) = -10,46$$

$$\ln|I_0| = -10,46 \Rightarrow |I_0| = I_0 = e^{-10,46} = 2,867 \times 10^{-5} \text{ A}$$

On peut à présent calculer k^0 :

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

$$k^0 = \frac{2,867 \times 10^{-5}}{96485 \times 0,1 (0,01 \times 10^{-3})^{1-\alpha} (0,01 \times 10^{-3})^\alpha} = \frac{2,867 \times 10^{-5}}{96485 \times 0,1 \times 0,01 \times 10^{-3}} = 2,97 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur de R_{tc} est :

$$R_{tc} = \frac{RT}{F I_0} = \frac{8,314 \times 298,15}{96485 \times 2,867 \times 10^{-5}} = 896 \text{ } \Omega$$

Donner la formule et la valeur du courant limite, calculer le coefficient m.

Pour obtenir le courant limite cathodique, il faut s'intéresser à la partie de la courbe où le plateau de courant est observé soit :

$$I_{tmc}^{lim} = -9,65 \times 10^{-4} \text{ A}$$

$$I_{tmc}^{lim} = -F A m_o C_O^\infty \Rightarrow m_o = \frac{-I_c^{lim}}{F A C_O^\infty} = \frac{-(-9,65 \times 10^{-4})}{96485 \times 0,1 \times 0,01 \times 10^{-3}} = 1 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si l'on compare k^0 et m_o , on voit bien que la réaction d'électrode est pleinement gouvernée par la cinétique du transfert électronique, ce que l'on avait assumé et qui justifie pleinement l'utilisation de la méthode de Tafel.

S'agit-il de m_O ou de m_R ?

Il s'agit de m_O .

Le système électrochimique est-il réversible, quasi-réversible ou irréversible ?

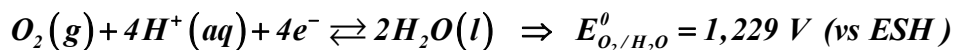
Le système électrochimique est irréversible (E_i).

Exercice n°3

Lors de conception du générateur électrochimique $\text{Cu(s)} \mid \text{CuSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{AgNO}_3(\text{aq}) \mid \text{Ag(s)}$, on suspecte que l'oxygène contenu dans la phase aqueuse à $\text{pH} = 7$, si il n'est pas totalement éliminé, peut provoquer la corrosion de la lame de cuivre, ce qui constitue une réaction d'autodécharge du générateur proposé.

Comparer les potentiels apparents à $\text{pH} = 7$ de Cu^{2+}/Cu ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,340 \text{ V (vs ESH)}$) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V (vs ESH)}$) pour prédire la réaction redox qui peut se produire.

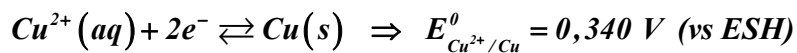
Pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ on devra utiliser le potentiel standard apparent $E_{O/R}^{0''}$:



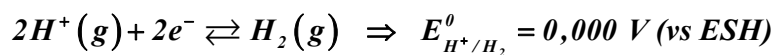
$$E_{eq} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{(a_{\text{H}^+(\text{aq})})^4 (a_{\text{O}_2(\text{g})})}{(a_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})})^2} \right) = \underbrace{E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0,059 \text{ pH}}_{E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{0''}} + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{O}_2(\text{g})})$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{0''} = 0,816 \text{ V (vs ESH)}$$

Pour Cu^{2+}/Cu on a :



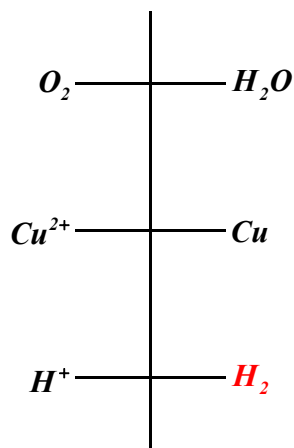
Pour H^+/H_2 on devra utiliser le potentiel standard apparent $E_{\text{O/R}}^{0''}$:



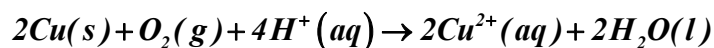
$$E_{eq} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(a_{\text{H}^+(\text{aq})})^2}{(a_{\text{H}_2(\text{g})})} \right) = \underbrace{E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0}_{E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{0''}} - 0,059 \text{ pH} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}_2(\text{g})})$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{0''} = -0,413 \text{ V (vs ESH)}$$

On doit classer les potentiel standards et standards apparents par ordre croissant en enlevant les espèces qui ne sont pas présentes (en rouge) :

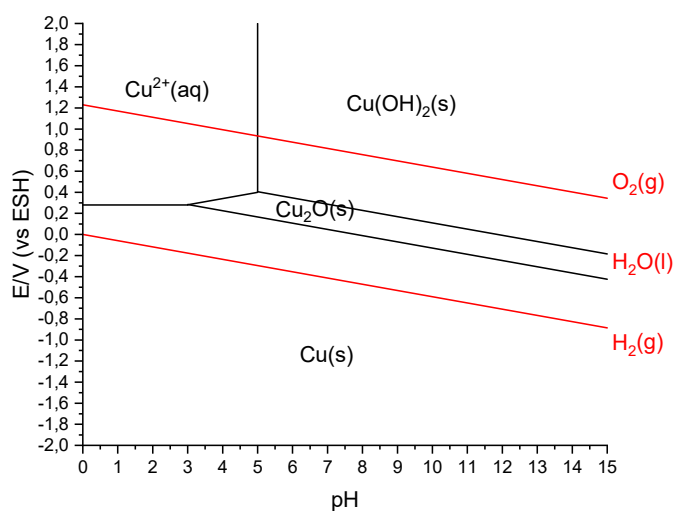


D'après ce diagramme, on a une réaction redox entre Cu et O_2 pour donner Cu^{2+} et H_2O .

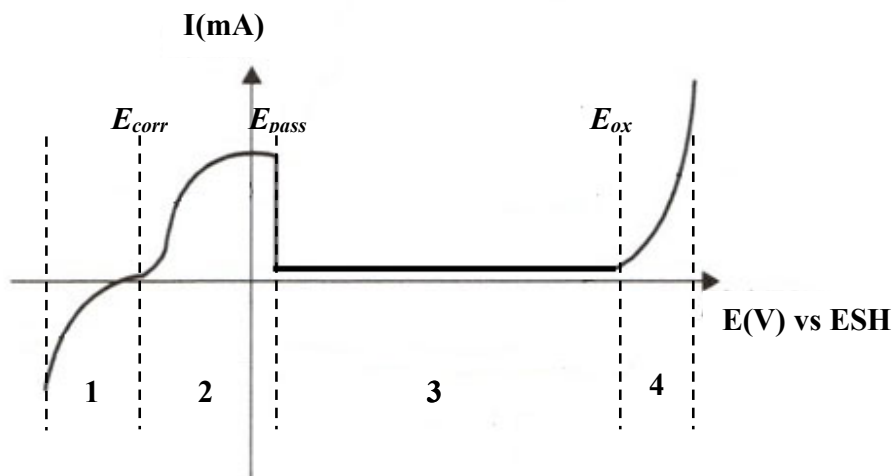


Le cuivre est-il stable en solution aqueuse à $\text{pH} = 7$ en milieu aérobie ?

En milieu aérobie, le cuivre n'est pas stable, il s'oxyde au contact de $\text{O}_2(\text{g})$ dissous dans l'eau pour donner $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. En observant le diagramme de Pourbaix donné ci-dessous, on devine que $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ se transformera rapidement en $\text{CuOH}_2(\text{s})$.



Ci-dessous est représenté la courbe de polarisation simplifiée d'une lame de cuivre. La polarisation est réalisée en LSV à $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une solution non dégazée de Na_2SO_4 à $0,01 \text{ M}$ sous agitation mécanique. La surface de la lame de cuivre en contact avec la solution est de 4 cm^2 . Cette courbe de polarisation représente une extraction du domaine de potentiels du diagramme de Pourbaix du cuivre à $\text{pH} = 7$.



Placer sur la courbe de polarisation les potentiels E_{corr} (potentiel de corrosion), E_{pass} (potentiel de passivation) et E_{ox} (potentiel d'oxydation de la solution).

Compléter le tableau suivant en mettant une croix à l'endroit qui convient :

Domaine	Dégagement H_2	Dégagement O_2	Corrosion	Passivation
1	✗			
2			✗	
3				✗
4		✗		

Le domaine de corrosion du cuivre est caractérisé par l'équation de Butler-Volmer car la réaction d'électrode est gouvernée par la cinétique du transfert électronique. Cette équation en densité de courant pour un transfert de n électrons s'écrit :

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

Réécrire cette équation en fonction de j_{corr} et des coefficients de Tafel β_a et β_c

$$j_{tc} = j_{corr} \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{\frac{-\eta}{\beta_c}} \right)$$

Le domaine de corrosion est caractérisé par les grandeurs suivantes : $E_{corr} = 0,025 \text{ V}$ (vs ESH), $j_{corr} = 2,45 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $\beta_a = 0,03 \text{ V}$. Calculer α en considérant la transformation : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Est-ce que la valeur de α est en adéquation avec les valeurs $\eta_a = 0,02 \text{ V}$ et $\eta_c = -0,01 \text{ V}$ du couple Cu^{2+}/Cu ?

Attendu que la vitesse de balayage est faible ($1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), le courant mesuré est purement faradique et contrôlé par la cinétique du transfert électronique, on peut écrire :

$$j = j_{corr} e^{\frac{\eta}{\beta_a}} \quad \text{ou} \quad I = I_{corr} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \quad \text{ou} \quad j = j_{corr} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$$

$$\ln|j| = \ln|j_{corr}| + \frac{\eta}{\beta_a} \quad \text{ou} \quad \log|j| = \log|j_{corr}| + \frac{2,3\eta}{\beta_a} \quad \text{ou} \quad \ln|I| = \ln|I_{corr}| + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad \text{ou}$$

$$\log|I| = \log|I_{corr}| + \frac{2,3\alpha n F}{RT} \eta \quad \text{ou} \quad \ln|j| = \ln|j_{corr}| + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad \text{ou} \quad \log|j| = \log|j_{corr}| + \frac{2,3\alpha n F}{RT} \eta$$

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \Rightarrow \alpha = \frac{RT}{n \beta_a F} = \frac{8,314 \times 298,15}{2 \times 0,03 \times 96485} = 0,43$$

α est proche de 0,5, ce qui confirme que la transformation $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ est rapide, ce qui est en adéquation avec des faibles coefficients de surtension pour le couple Cu^{2+}/Cu : $\eta_a = 0,02 \text{ V}$ et $\eta_c = -0,01 \text{ V}$.

A partir de j_{corr} , calculer la vitesse de corrosion v_{corr} pour la transformation $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

$$v_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} = \frac{j_{corr}}{nF} = \frac{2,45 \times 10^{-6}}{2 \times 96485} = 1,27 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Ou

$$v_{corr} = \frac{2,45 \times 10^{-6} \times 4}{2 \times 96485} = 5,08 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sachant que le cuivre a une masse molaire de $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une densité de $8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, calculer la masse de cuivre en contact avec la solution aqueuse : surface = 4 cm^2 et épaisseur = 2 mm .

La masse de cuivre en contact avec la solution est :

$$m = S \times e \times \mu = 4 \times 0,2 \times 8,96 = 7,168 \text{ g}$$

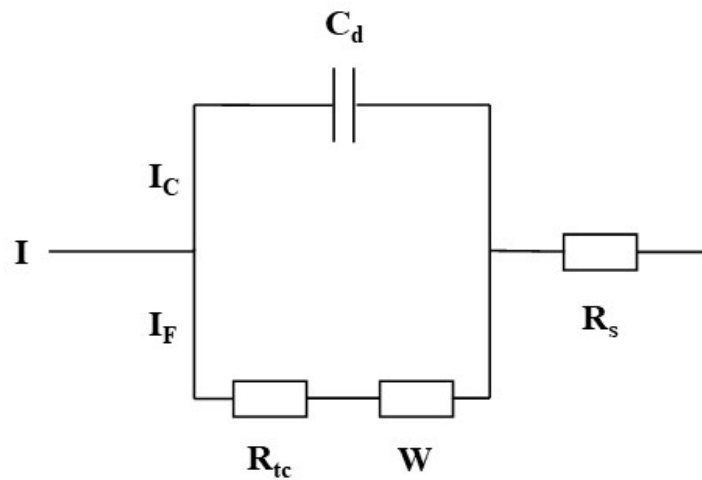
A partir de la vitesse de corrosion et de la masse de cuivre en contact avec la solution, estimer la perte de masse en % de la lame de cuivre au bout de 24 h. Que pensez-vous de l'autodécharge du générateur électrochimique à base de cuivre lorsque la solution de CuSO_4 n'est pas correctement dégazée ?

$$v_{corr} = 1,27 \times 10^{-11} \times 4 \times 63,5 = 3,23 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \text{perte de masse} = 2,79 \times 10^{-4} \text{ g en 24 heures}$$

$$\text{perte de masse} = \frac{2,79 \times 10^{-4}}{7,17} \times 100 = 0,004 \%$$

En se basant sur la masse perdue de cuivre par auto-oxydation en 24 heures, il n'y a pas d'autodécharge notable de la pile en 24 heures.

Quelle est la nature du courant dans le domaine de passivation ? Construire votre explication en vous aidant du circuit électrique équivalent de l'interface électrode/solution.



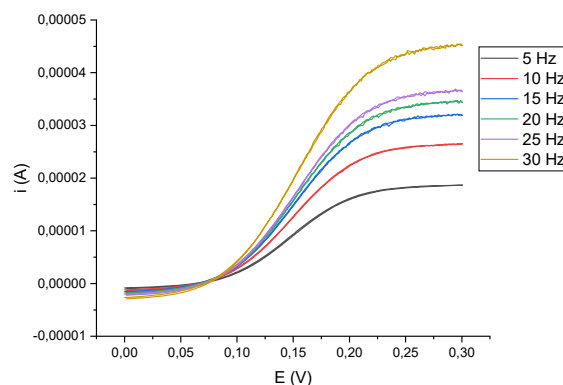
Le courant faradique étant bloqué par la passivation, le courant est purement capacitif car la couche de passivation agit comme un isolant à la surface de l'électrode, ce qui conduit à l'établissement d'un condensateur.

Exercice n°4

Soit l'étude du ferrocène-méthanol ($E^{0'} = 0,200 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl)) à 1mM dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M sur une WE en carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre utilisée comme RDE.

Les voltammogrammes sont enregistrés à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'aide d'une RE Ag(s)/AgCl(s).

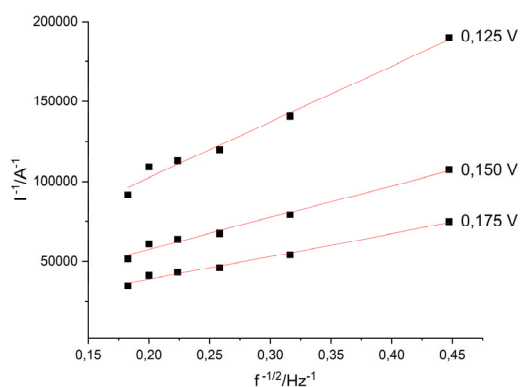
Les voltammogrammes ont été obtenus à différentes fréquences de rotation d'électrode f ($f = \omega/2\pi$) :



Le tableau ci-dessous représente le courant mesuré à trois potentiels sélectionnés dans le domaine de la courbe contrôlé par la cinétique du transfert électronique et par le transfert de masse :

	5 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$5,27039 \times 10^{-6}$	$9,32007 \times 10^{-6}$	$1,34003 \times 10^{-5}$
	10 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$7,11365 \times 10^{-6}$	$1,26282 \times 10^{-5}$	$1,84326 \times 10^{-5}$
	15 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$8,34656 \times 10^{-6}$	$1,48163 \times 10^{-5}$	$2,17468 \times 10^{-5}$
	20 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$8,85925 \times 10^{-6}$	$1,56403 \times 10^{-5}$	$2,31628 \times 10^{-5}$
	25 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$9,17664 \times 10^{-6}$	$1,63635 \times 10^{-5}$	$2,4292 \times 10^{-5}$
	30 Hz		
E (V)	0,12512	0,14954	0,17548
I (A)	$1,09131 \times 10^{-5}$	$1,94031 \times 10^{-5}$	$2,88452 \times 10^{-5}$

Le graphe $1/I = f(f^{-1/2})$ pour chaque potentiel sélectionné est le suivant :



Les données de régression sont les suivantes :

Potentiel / V	ordonnée à l'origine	pente
0,12512	32819,00853	348129,09098
0,14954	18094,48105	197808,65572
0,17548	10321,28218	142484,4728

En déduire la constante k_{tca} pour chaque potentiel sélectionné ainsi que le coefficient de diffusion du ferrocéneméthanol ($v = 0,884 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour un système contrôlé par la cinétique du transfert électronique et le transfert de matière, le courant s'écrit :

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

Comme dans le cadre de notre étude nous nous intéressons uniquement au domaine d'oxydation du ferrocéneméthanol, l'équation du courant se simplifie en :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFAk_{tca}C_R^\infty} + \frac{1}{nFAm_RC_R^\infty} = \frac{1}{nFAk_{tca}C_R^\infty} + \frac{1}{I_{tca}^{lim}}$$

Comme le ferrocéneméthanol échange un électron et travaillant en RDE, il vient :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{FAk_{tca}C_R^\infty} + \frac{1}{0,62FAD_R^{2/3}(2\pi f)^{1/2}v^{-1/6}C_R^\infty}$$

Pour obtenir k_{tca} , il faut donc s'intéresser à l'ordonnée à l'origine de la droite de régression $y = a + bx$:

$$a = \frac{I}{FAk_{tca}C_R^\infty} \Rightarrow k_{tca} = \frac{I}{aFAC_R^\infty} = \frac{I}{a \times 96485 \times \left(\pi(0,3/2)^2\right) 1 \times 10^{-6}} = \frac{I}{6,820 \times 10^{-3} a}$$

Pour obtenir le coefficient de diffusion du ferrocène-méthanol, on s'intéresse à la pente de la régression linéaire :

$$b = \frac{I}{0,62FA(D_R)^{2/3}(2\pi)^{1/2}v^{-1/6}C_R^\infty} \Rightarrow D_R = \left(\frac{I}{b \times 0,62FA(2\pi)^{1/2}v^{-1/6}C_R^\infty} \right)^{3/2}$$

$$D_R = \left(\frac{I}{b \times 0,62 \times 96485 \times \left(\pi(0,3/2)^2\right)(2\pi)^{1/2} \times (0,884 \times 10^{-4})^{-1/6} 1 \times 10^{-6}} \right)^{3/2} = \left(\frac{I}{0,05b} \right)^{3/2}$$

On consigne les résultats dans le tableau suivant :

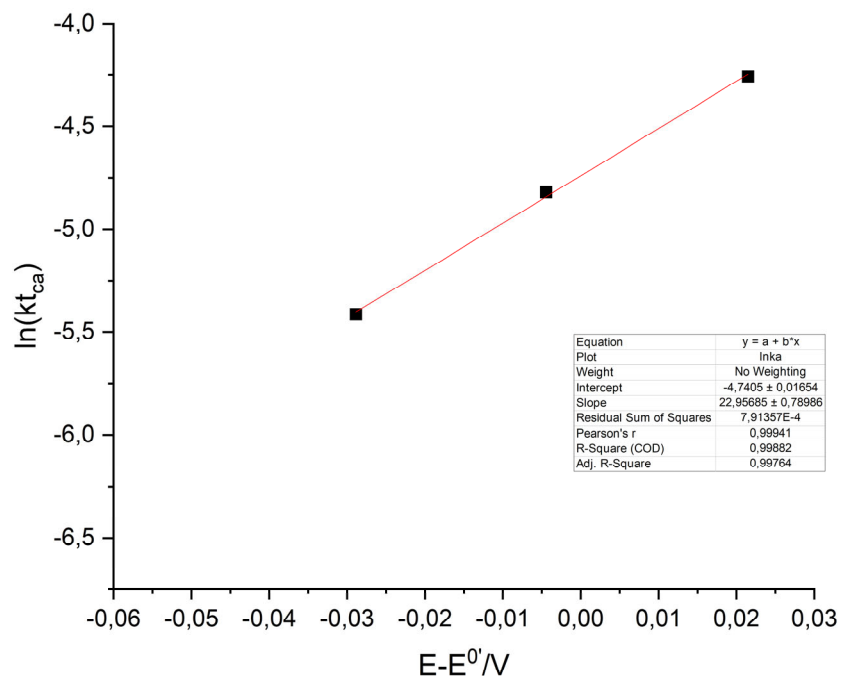
E / V (vs Ag/AgCl)	0,12512	0,14954	0,17548
$k_{tca} / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$4,468 \times 10^{-3}$	$8,103 \times 10^{-3}$	$1,421 \times 10^{-2}$
$D_R / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4,354 \times 10^{-7}$	$1,016 \times 10^{-6}$	$1,663 \times 10^{-6}$

En ne considérant que les deux dernières valeurs issues de deux droites quasi parallèles et en faisant la moyenne, on obtient : $D_R \approx 1,340 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour obtenir une valeur plus précise, il faut se baser sur une régression linéaire du courant de plateau en fonction de $\omega^{1/2}$.

Exprimer k_{tca} en fonction de k^0 .

$$k_{tca} = k^0 e^{\alpha F(E-E^0)/RT}$$

Le tracé de $\ln(k_{tca})$ en fonction de $E-E^0$ est le suivant :



Les données de régression sont les suivantes :

ordonnée à l'origine	pente
-4,7405	22,9569

En déduire k^0 et α .

$$k_{tca} = k^0 e^{\alpha F(E-E^0)/RT} \Rightarrow \ln k_{tca} = \ln k^0 + \alpha F(E-E^0)/RT$$

L'ordonnée à l'origine correspond à $\ln k^0$ et α est donné par la pente :

$$\ln k^0 = -4,7405 \Rightarrow k^0 = e^{-4,7405} = 8,734 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

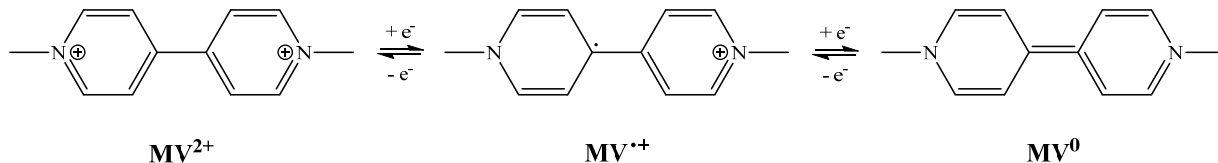
$$\frac{\alpha F}{RT} = 22,95685 \Rightarrow \alpha = \frac{22,95685 RT}{F} = \frac{22,95685 \times 8,314 \times 298,15}{96485} = 0,59$$

A quel type de système électrochimique a-t-on à faire ?

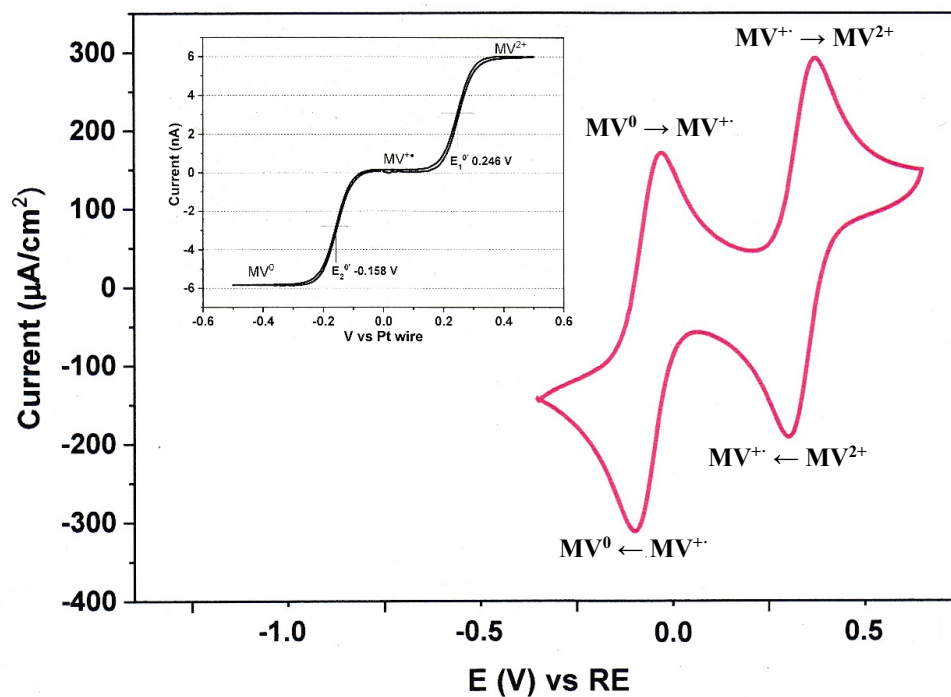
Il s'agit d'un système quasi-réversible car α est proche de 0,5.

Exercice n°5

Le méthylviologène est une molécule organique qui possède trois états d'oxydation :



Ci-dessous est représenté les voltammogrammes obtenus sur une électrode d'or de 3 mm de diamètre (courbe en rouge) et sur une ultramicroélectrode d'or de 10 μm de diamètre (courbe en noir) d'une solution de méthylviologène $\text{MV}^{\bullet+}$ à 2mM dans de l'acétonitrile à 0,2 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP). Les deux expériences ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 50 mV/s avec une CE de platine et un RE de platine



Indiquer sur chaque pic voltammétrique de la courbe en rouge, la transformation correspondante : MV^0 , $\text{MV}^{+\cdot}$ ou MV^{2+} .

Voir voltammogramme.

L'analyse de la courbe voltammétrique donnent les résultats suivants :

$$E_{pa1} = -0,130 \text{ V}, E_{pa2} = 0,275 \text{ V}, E_{pc1} = -0,190 \text{ V}, E_{pc2} = 0,215 \text{ V}$$

A partir de ces données, confirmer que le transfert électronique est réversible et calculer les potentiels formels des couples $\text{MV}^{+\cdot}/\text{MV}^0$ et $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{+\cdot}$.

Pour décrire la cinétique de transfert électronique, on se base sur la différence $E_{pa} - E_{pc}$.

$$\Delta E_{p1} = E_{pa1} - E_{pc1} = -0,130 - (-0,190) = 0,06 \text{ V}$$

$$\Delta E_{p2} = E_{pa2} - E_{pc2} = 0,275 - 0,215 = 0,06 \text{ V}$$

Comme les deux transferts électroniques sont réversibles alors les potentiels formels sont donnés par :

$$E_{MV^0/MV^{+}}^{0'} = \frac{1}{2}(E_{pa2} + E_{pc2}) = \frac{1}{2}(-0,130 - 0,190) = -0,160 \text{ V (vs Pt)}$$

$$E_{MV^{+}/MV^{2+}}^{0'} = \frac{1}{2}(E_{pa1} + E_{pc1}) = \frac{1}{2}(0,275 + 0,215) = 0,245 \text{ V (vs Pt)}$$

Donner les expressions des courants limites anodique et cathodique dans le cas d'une ultramicroélectrode.

$$I_{lma}^{lim} = 2\pi r_0 FDC_R^{\infty} \quad \text{et} \quad I_{lmc}^{lim} = -2\pi r_0 FDC_O^{\infty}$$

Donner l'expression du $E_{1/2}$ pour le transfert électronique considéré.

Comme on travaille sur UME et au vu de l'allure de courbe voltammétrique, il s'agit d'ampérométrie stationnaire sur UME. Attendu que le transfert électronique est réversible alors $E_{1/2}$ vaut :

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

Le $E_{1/2}$ permet-il d'obtenir les potentiels formels des couples MV^{+}/MV^0 et MV^{2+}/MV^{+} ? Justifier votre réponse.

En regard des structures des molécules considérées, on peut imaginer que $m_R (D_R/\delta)$ et $m_O (D_R/\delta)$ sont quasiment identiques. Dès lors, on aurait :

$$E_{1/2} = E_{O/R}^{0'}$$

Ceci est tout à fait valide car les potentiels formels obtenus en voltammétrie cyclique stationnaire et non-stationnaire sont équivalents ($E_{1/2} = E^{0'} - 0,158 \text{ V}$ (vs Pt) contre $E^{0'} = - 0,160 \text{ V}$ (vs Pt) et $E_{1/2} = E^{0'} + 0,246 \text{ V}$ (vs Pt) contre $E^{0'} = 0,245 \text{ V}$ (vs Pt) voir figure insérée). Sur la détermination du potentiel de pic E_p , la voltammétrie cyclique à balayage non-stationnaire est précise à $\pm 5 \text{ mV}$