

Électrochimie des solutions

Cours N°10

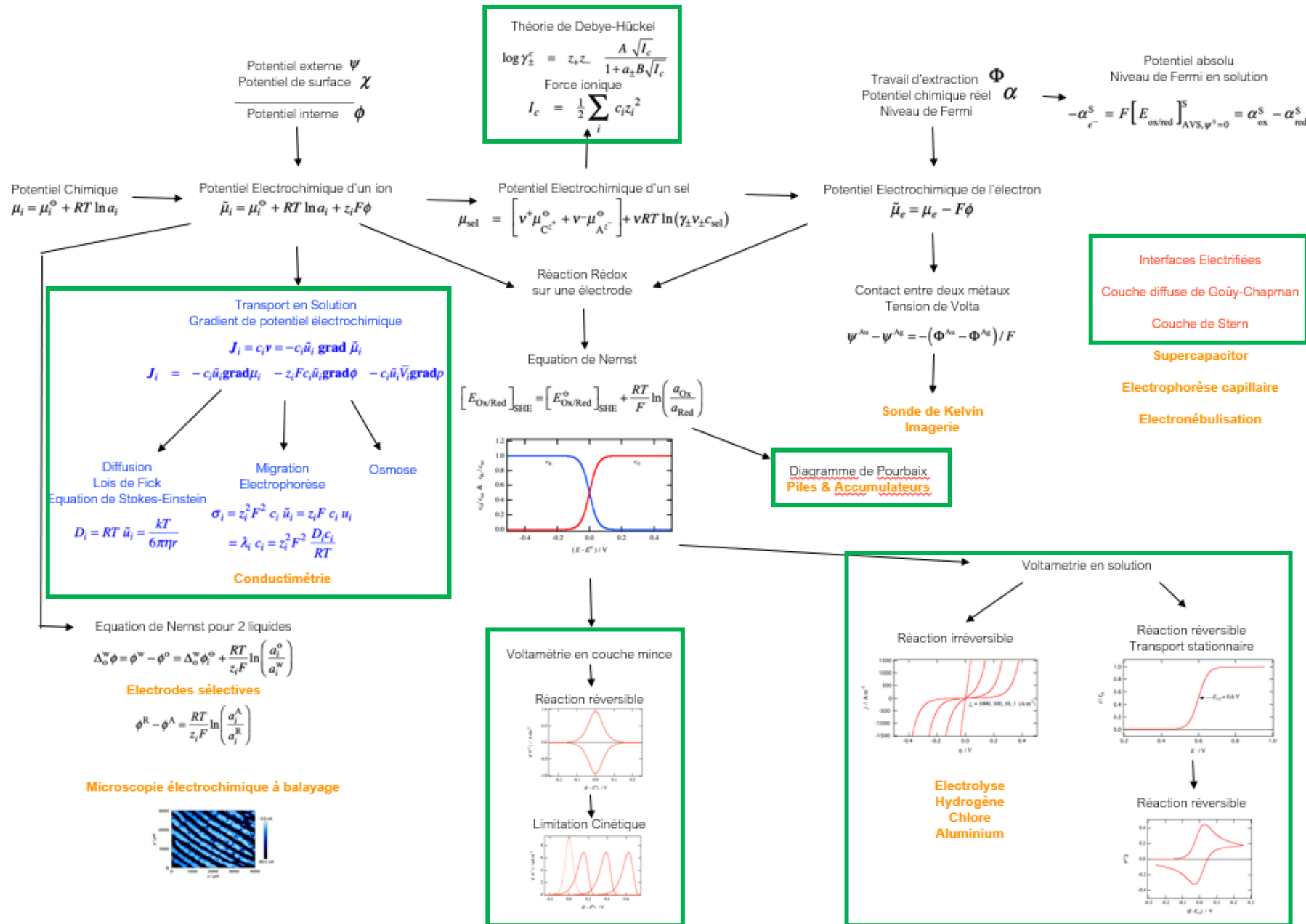
18.11.2025

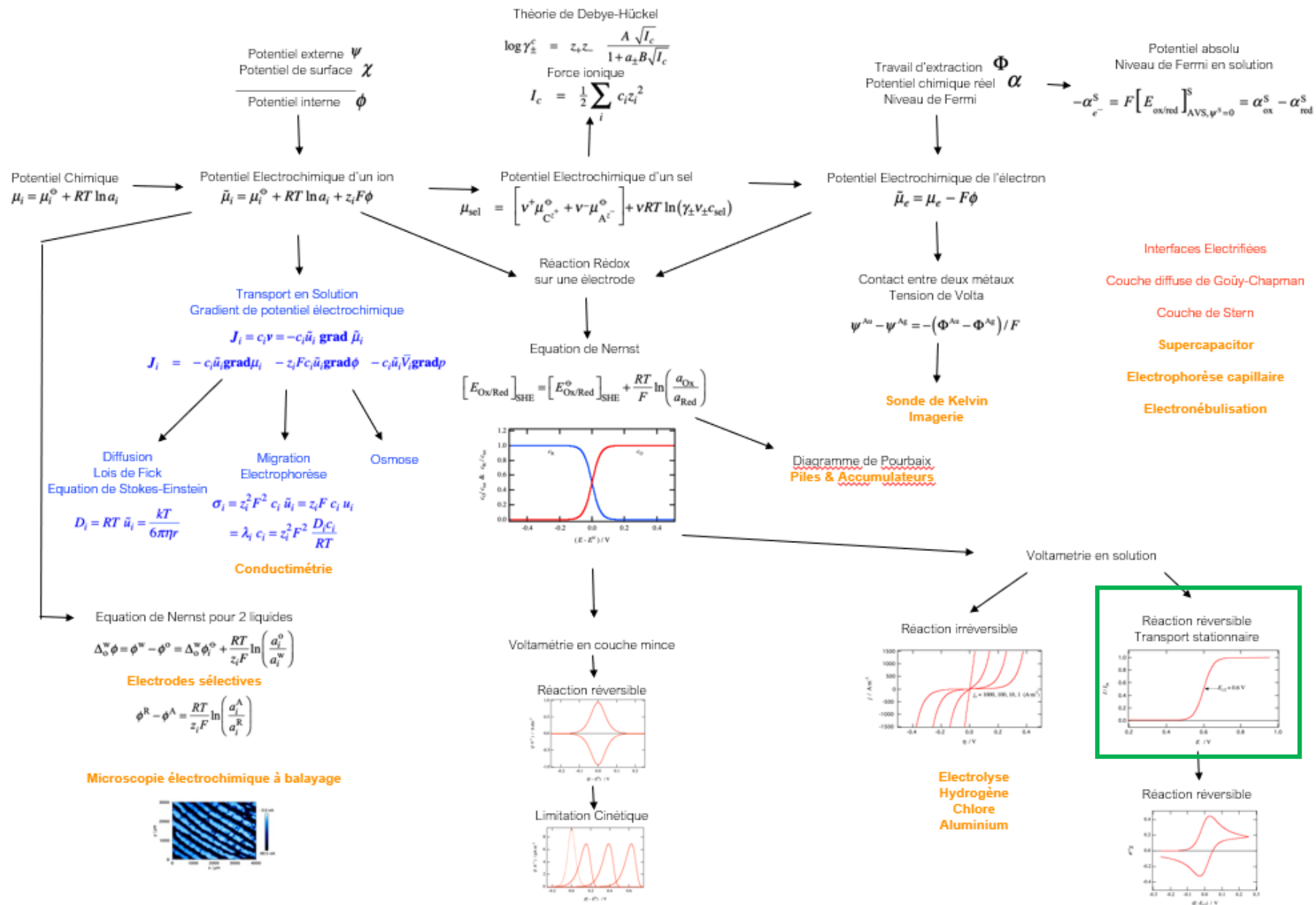
Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

paradis.naderasli@epfl.ch

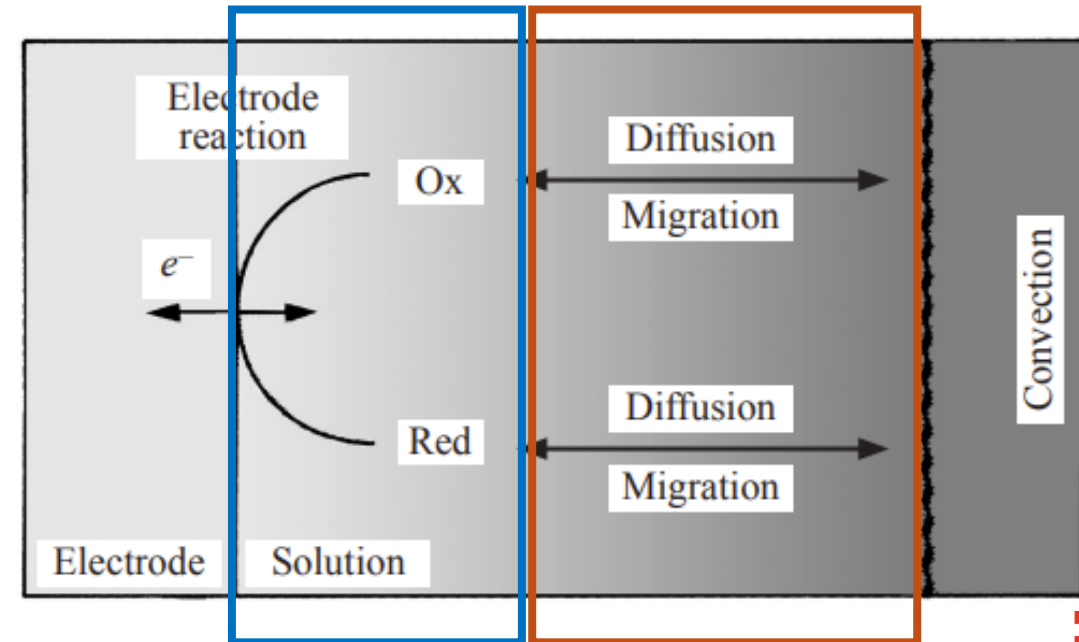
li.jiajun@epfl.ch





Cinétique électrochimique:

- Dans le cours précédent nous avons introduit l'équation de Butler-Volmer, qui est l'équation principale de la cinétique électrochimique.
- Les hypothèses qui sous-tendent la dérivation de cette équation sont notamment:
 - Les concentrations des espèces oxydées ou réduites c_O et c_R à la surface de l'électrode sont égales aux concentrations en solution.
 - Le courant lié à la réaction électrochimique ne modifie pas significativement les concentrations des espèces à l'interface.
- En réalité, **ces hypothèses ne sont pas toujours vérifiées.**
- Le courant mesuré à l'électrode est la résultante de deux contributions potentiellement limitantes:
 - **Le transfert de charge à l'interface**
 - **Le transfert de matière dans la couche de diffusion.**
- Si l'on consomme rapidement des espèces à l'interface, leurs concentrations ne seront plus égales à celles en solution.
- L'équation **de Butler-Volmer ne traite que du transfert de charge à l'interface.**



Cinétique électrochimique:

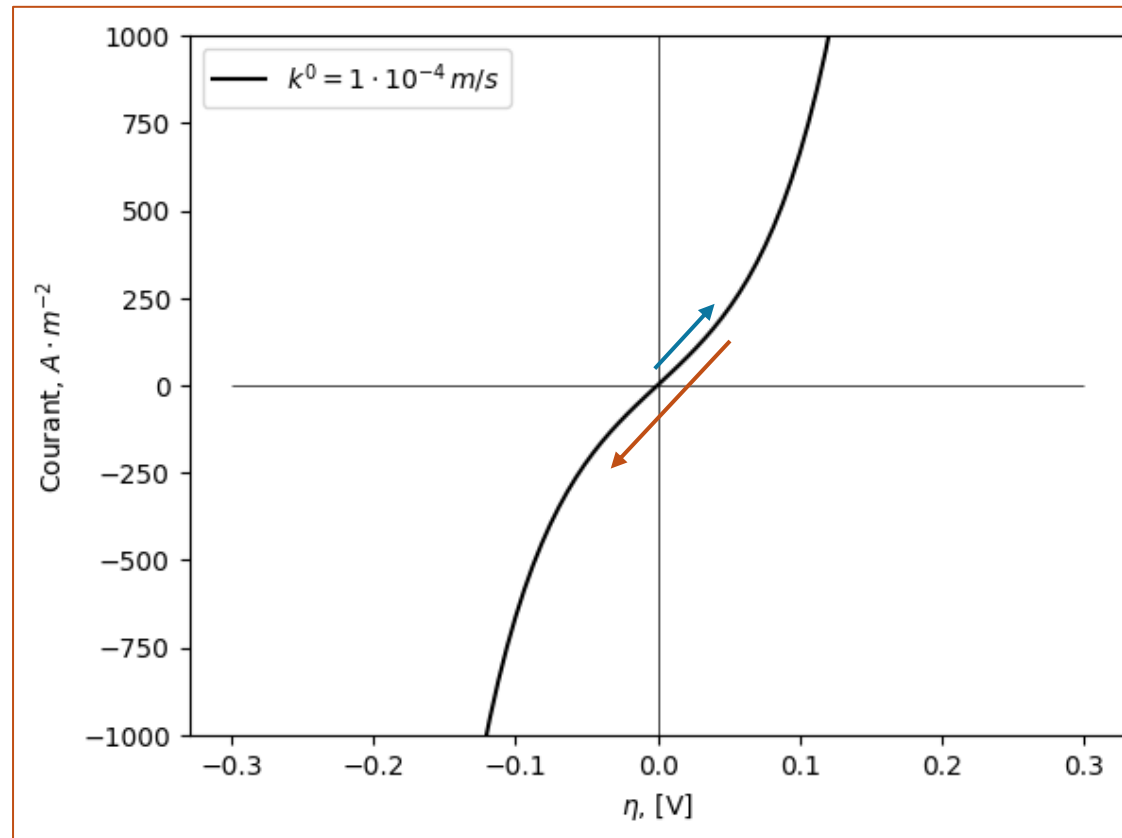
Cas limites

- En analysant les facteurs qui peuvent limiter le courant mesuré on peut distinguer trois cas:
 - Le transfert de matière de la solution vers l'électrode est lent par rapport au transfert de charge (cinétique rapide, courant limité par la diffusion). On parle alors de réaction «**réversible**».
 - Le transfert de matière de la solution vers l'électrode est rapide par rapport au transfert de charge (cinétique lente, courant limité par la cinétique). On parle alors de réaction «**irréversible**».
 - Le transfert de matière et le transfert de charge se produisent sur des échelles de temps comparables. On parle alors de réaction «**quasi-réversible**»
 - En électrochimie, la notion de réversibilité n'a rien à voir avec la réversibilité thermodynamique ou avec le fait que la réaction inverse ne pourrait pas exister.

Cinétique électrochimique:

Réversibilité/irréversibilité

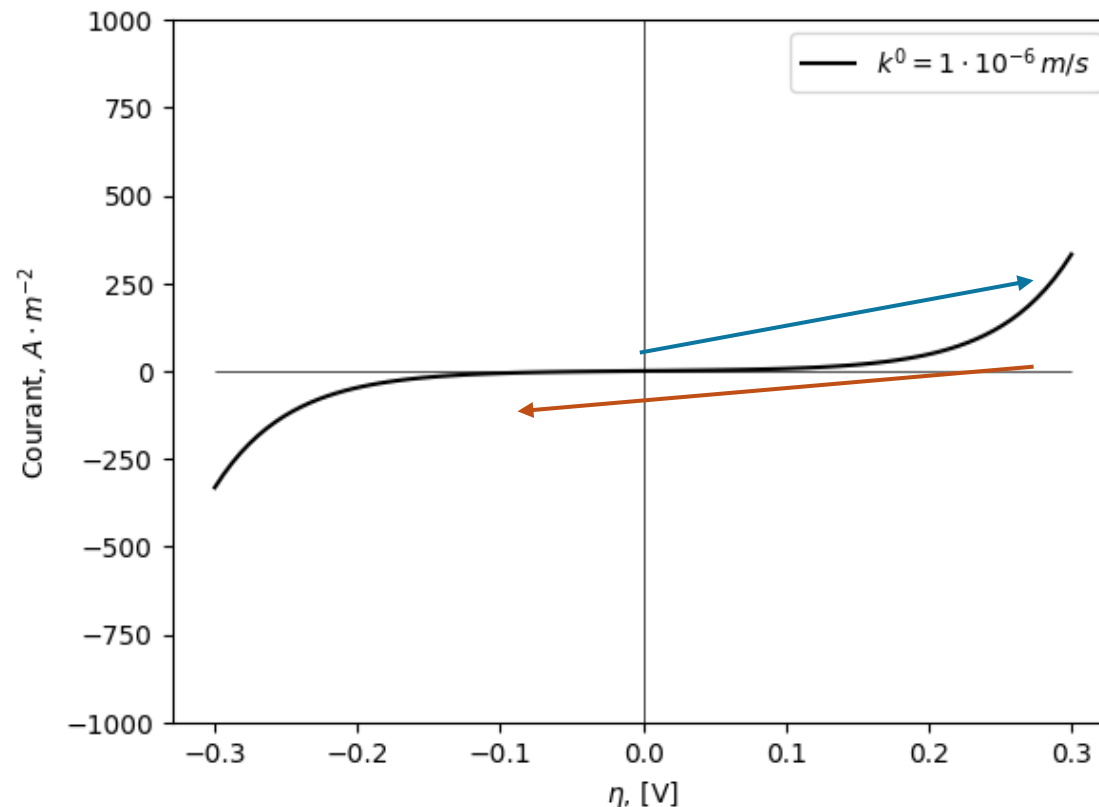
- L'équation de Butler-Volmer permet d'expliquer l'origine de ce jargon:
- Pour une réaction à la cinétique rapide ($k^0 \geq 10^{-4}$ m/s), **une petite surtension η mènera à l'apparition d'un courant.**
- En appliquant **une surtension inverse, on mesurera immédiatement un courant de signe opposé.**



Cinétique électrochimique:

Réversibilité/irréversibilité

- L'équation de Butler-Volmer permet d'expliquer l'origine de ce jargon:
- Pour une réaction à la cinétique lente ($k^0 \leq 10^{-6}$ m/s), **il faudra une grande surtension pour voir apparaître un courant.**
- Si l'on n'applique **pas une surtension inverse suffisamment élevée**, on **peut croire que la réaction inverse ne se produit pas**, ce qui donne l'impression que la réaction est «irréversible».

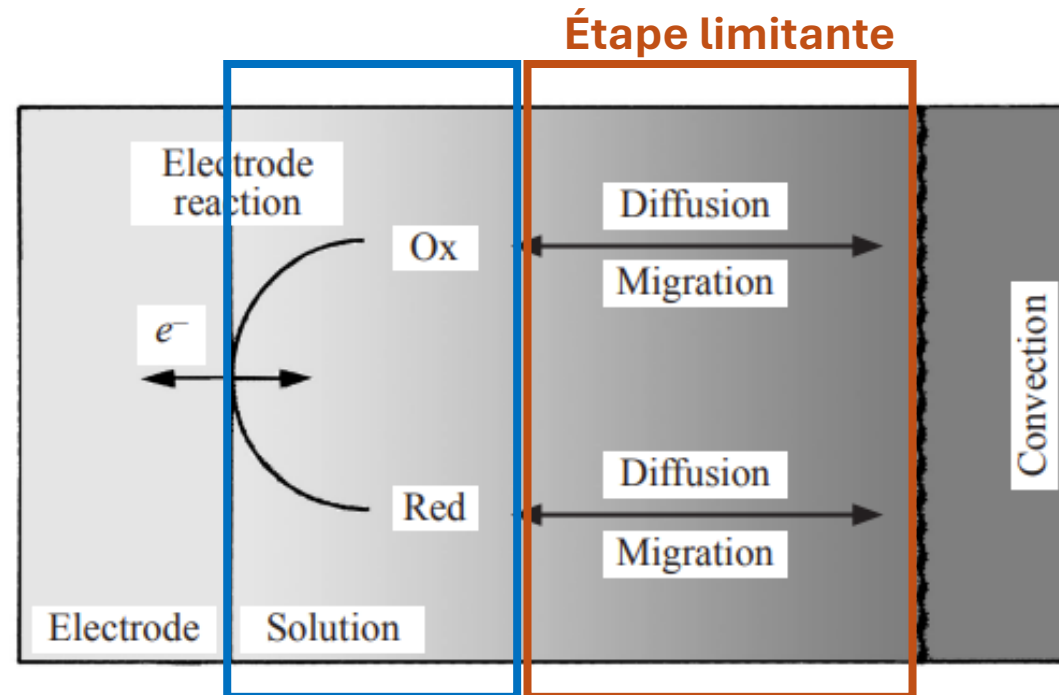


Cinétique électrochimique:

Réactions réversibles

- Dans le cours précédent nous avons parlé des **réactions irréversibles** (contrôlées par la cinétique, et donc par l'équation de Butler-Volmer).
- Nous allons maintenant considérer le cas **des réactions réversibles**.
- Comme nous l'avons dit précédemment, **ces réactions ont une cinétique rapide**, elles seront donc **potentiellement limitées par la diffusion des espèces** de la solution vers l'interface.

Réactions réversibles:



Cinétique électrochimique:

Diffusion et migration

- Par définition, **une réaction réversible est limitée par le transport des espèces vers l'interface.**
- Comme vu dans le cours sur le transport en solution, le flux des espèces proche de l'interface est contrôlé par la diffusion et la migration (Nernst-Planck); **on peut négliger la convection.**
- Si, de plus, la concentration du couple O/R est très inférieure à la concentration d'électrolyte support, **on peut aussi négliger le transport lié à la migration.** En effet:

$$\begin{aligned}j &= j_+ + j_- = -(\sigma_+ + \sigma_-)\text{grad}(\phi) = -(\sigma_{+,sup} + \sigma_{+,O} + \sigma_{-,sup} + \sigma_{+,R})\text{grad}(\phi) \\ &= -(\lambda_{+,sup}c_{sup} + \lambda_{+,O}c_{O/R} + \lambda_{-,sup}c_{sup} + \lambda_{-,R}c_{O/R})\text{grad}(\phi) \\ &= -(\lambda_{+,sup}c_{sup} + \lambda_{-,sup}c_{sup})\text{grad}(\phi) + (\lambda_{+,O}c_{O/R} + \lambda_{+,R}c_{O/R})\text{grad}(\phi) \\ &= j_{sup} + j_{O/R} \quad \rightarrow\end{aligned}$$

Le courant total lié à la migration est donc **la somme du courant porté par l'électrolyte support et du courant porté par l'espèce active.** Comme chacun de ces courants est proportionnel à la concentration des espèces, si la concentration en électrolyte support est grande, on peut négliger l'autre terme.

- Le courant à l'électrode sera donc **majoritairement un courant lié à la diffusion** des espèces électroactives.

Cinétique électrochimique:

Courant de diffusion

- Dans le cours sur le transport, nous avons vu que le flux de diffusion J_i (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), suivait la loi de Fick, à savoir:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

- Le courant d'une réaction d'oxydation I_a limité par la diffusion d'une espèce réductrice c_R sera donc:

$$I_a = nFAJ_R = nFAD_R \left(\frac{\partial c_R(x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

- Où l'on a multiplié le flux par la surface de l'électrode A et la constante de Faraday F pour transformer les unités du flux en unités de courant électrique ($\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$). La disparition du signe négatif est liée à la convention qu'un courant anodique doit être positif.
- La conservation de la masse implique que le flux de l'espèce réduite de la solution vers l'interface est égal au flux de l'espèce oxydée de l'interface vers la solution. Soit:

$$I_a = nFAJ_R = nFAD_R \left(\frac{\partial c_R(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = -nFAD_O \left(\frac{\partial c_O(x)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Cinétique électrochimique:

Courant de diffusion, régime stationnaire

- Si l'on considère que l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée à une valeur δ on peut décrire les courants de diffusion en linéarisant les gradients de concentration (**approximation de Nernst**):

$$\frac{\partial c_R(x)}{\partial x} \cong \frac{c_R(\infty) - c_R(0)}{\delta} \text{ et } \frac{\partial c_O(x)}{\partial x} \cong \frac{c_O(\infty) - c_O(0)}{\delta}$$

- Et donc:

$$I_a = nFAJ_R = nFAD_R \frac{c_R(\infty) - c_R(0)}{\delta} = -nFAD_O \frac{c_O(\infty) - c_O(0)}{\delta}$$

- Cette approximation nous permet de représenter les concentrations dans toute la couche de diffusion. En effet, **les concentrations à l'interface sont fixées par le potentiel de l'électrode (et donc par l'équation de Nernst)** alors que **les concentrations en solution sont constantes**, par hypothèse.

Cinétique électrochimique:

Courant de diffusion, régime stationnaire

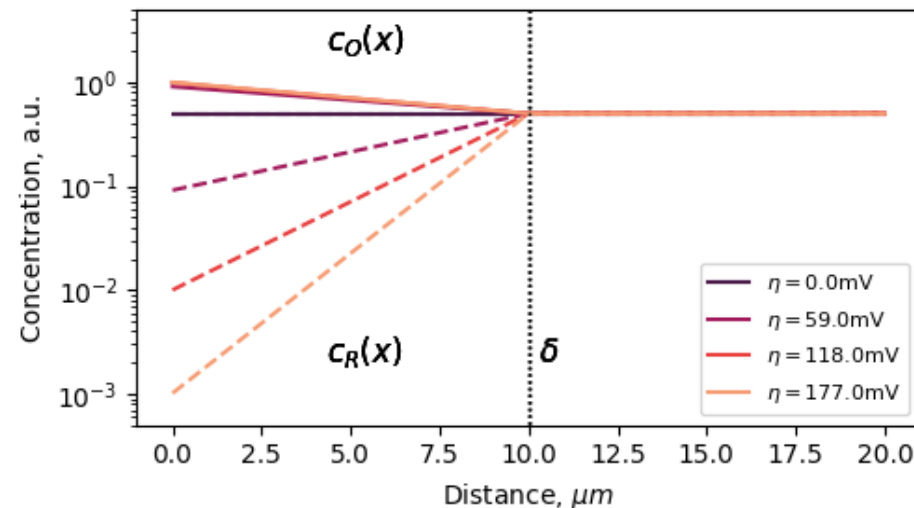
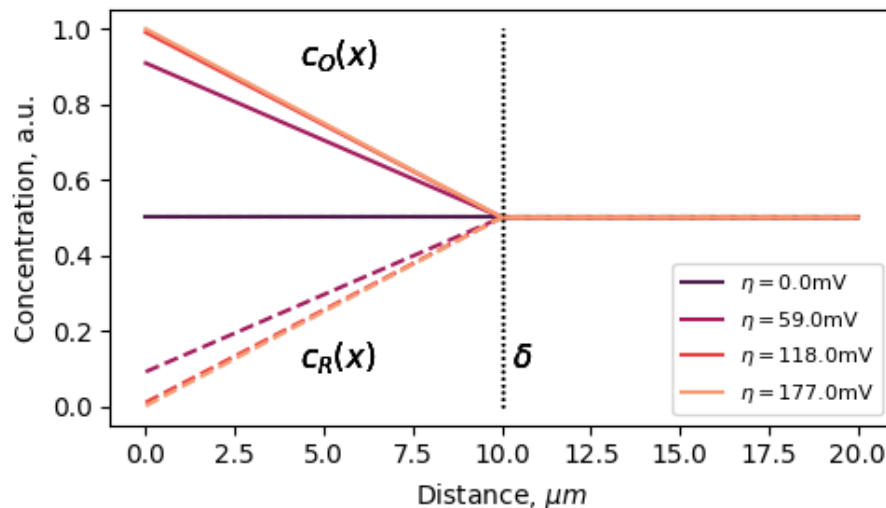
- L'équation de Nernst à l'interface donne:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O(0)}{c_R(0)} \right)$$

- Pour une surtension $\eta = E - E^{0'}$ on a:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O(0)}{c_R(0)} \right) \Rightarrow \frac{c_O(0)}{c_R(0)} = \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) \Rightarrow c_O(0) = c_R(0) \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right)$$

- Les concentrations de c_O et c_R **décroissent ensuite linéairement sur l'épaisseur de la couche de diffusion** (par hypothèse de l'approximation de Nernst) jusqu'à atteindre leurs valeurs en solution. Les profils de concentration sont représentés sur la figure ci-dessous pour plusieurs valeurs de surtension:



On voit que $c_R(0)$ devient rapidement très faible pour des surtensions modérées; une décade par 59 mV.

Cinétique électrochimique:

Courant limite de diffusion

- Nous avons vu que dans le cadre de l'approximation de Nernst, le courant était donné par:

$$I_a = nFAD_R \frac{c_R(\infty) - c_R(0)}{\delta} = -nFAD_O \frac{c_O(\infty) - c_O(0)}{\delta}$$

- Ainsi, le seul paramètre qui puisse faire varier la grandeur du courant est **la différence de concentration** entre la surface de l'électrode et la solution.
- Cependant, comme nous l'avons vu sur la slide précédente, les valeurs des concentrations à la surface de l'électrode deviennent vite soit très faibles pour $c_R(0)$ ou proche de 1 pour $c_O(0)$. Ainsi, la valeur des différences de concentrations tendront rapidement vers une valeur constante. En posant $c_R(0) = 0$, on voit que le courant atteint une valeur maximale appelée «**courant limite de diffusion**», noté I_{da} ou I_{dc} .

$$I_{da} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\delta}$$

$$I_{dc} = -nFAD_O \frac{c_O(\infty)}{\delta}$$

Cinétique électrochimique:

Coefficient de transfert de matière

- Les expressions des courants limites de diffusion peuvent être réécrites en introduisant le «**coefficient de transfert de matière**» m_R ou m_O défini comme:

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

- On aura donc:

$$I_{da} = nFAm_R c_R(\infty)$$

$$I_{dc} = -nFAm_O c_O(\infty)$$

- En comparant ces expressions à l'équation du courant d'échange vu dans le cours précédent:

$$I_0 = nFAk^0 c_R^{\infty 1-\alpha} c_O^{\infty \alpha}$$

On voit que le coefficient de transfert de matière est **similaire à la constante de vitesse** k^0 . Ainsi, m_R et m_O peuvent être vus comme des constantes de vitesse pour une réaction limitée par la diffusion.

- Il est intéressant de remarquer que les unités de m_R , m_O ou k^0 sont des m/s . Ainsi, les constantes de vitesses en électrochimie peuvent être réellement vues comme étant **les vitesses** des flux de matière à l'interface solution-électrode.

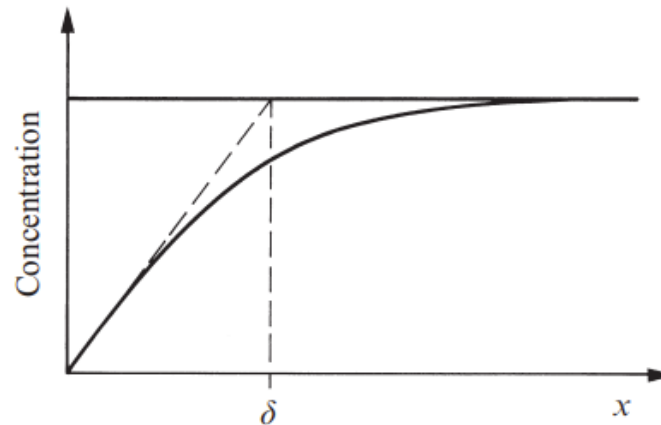
Cinétique électrochimique:

Épaisseur de la couche de diffusion

- L'expression du courant limite de diffusion permet d'estimer la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion.

$$I_{da} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\delta} \Rightarrow \delta = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{I_{da}}$$

- En effet, même si le concept de couche de diffusion est bien défini du point de vue théorique c'est une grandeur difficilement mesurable expérimentalement. On va donc généralement l'estimer à partir d'une valeur de courant limite de diffusion – elle facilement mesurable – plutôt que l'inverse. On utilisera dans ce cas l'équation ci-dessus.
- À noter que le courant limite de diffusion n'impose que la valeur du gradient de concentration à **la surface de l'électrode**, l'allure du profile de concentration sur toute l'épaisseur de la couche de diffusion peut continuer à évoluer au cours du temps même lorsque le courant limite a été atteint.



Représentation schématisée de la concentration dans la couche de diffusion et du gradient à l'interface.

Cinétique électrochimique:

Courbes courant tension

- De la même manière que l'équation de Butler-Volmer donnait une relation entre le courant et la surtension à l'électrode de travail pour une équation irréversible, il est aussi possible de trouver une telle relation pour le cas des réactions réversibles.
- Comme nous l'avons vu slide 12, les concentrations à la surface de l'électrode sont données par l'équation de Nernst.
- De plus, nous avons pour l'expression du courant :

$$\begin{aligned} I &= nFAD_R \frac{c_R(\infty) - c_R(0)}{\delta} \Rightarrow c_R(0) = c_R(\infty) - \frac{\delta I}{nFAD_R} \\ &= \frac{nFAD_R c_R(\infty) - \delta I}{nFAD_R} \\ &= \frac{\delta I_{da} - \delta I}{nFAD_R} \\ c_R(0) &= \frac{\delta}{nFAD_R} (I_{da} - I) \end{aligned}$$

De la même manière on trouve que:



$$c_O(0) = \frac{\delta}{nFAD_O} (I - I_{dc})$$

Cinétique électrochimique:

Courbes courant tension

- En remplaçant ces expressions dans l'équation de Nernst à l'interface électrode-solution on trouve:

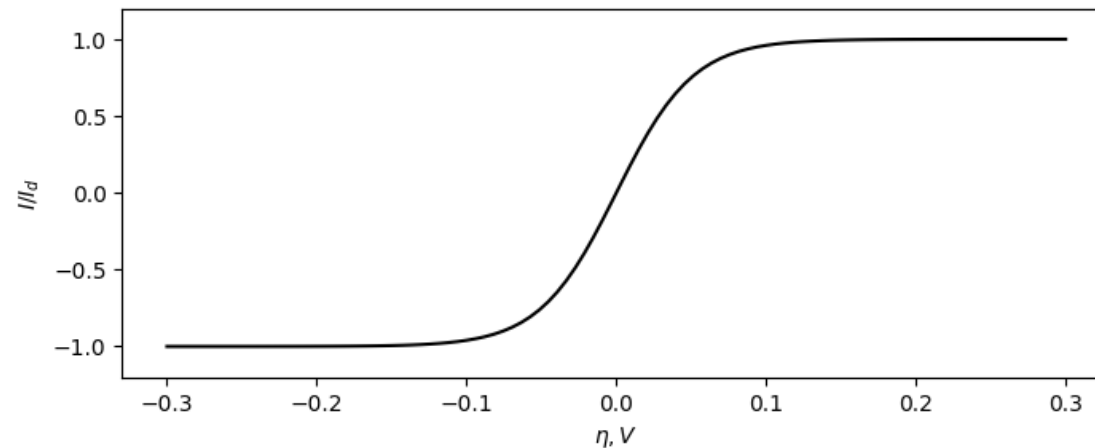
$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_O(0)}{c_R(0)} \right) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\frac{\delta}{nFAD_O} (I - I_{dc})}{\frac{\delta}{nFAD_R} (I_{da} - I)} \right) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R(I - I_{dc})}{D_O(I_{da} - I)} \right)$$
$$= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I - I_{dc}}{I_{da} - I} \right)$$

- En inversant cette relation, on peut exprimer le courant en fonction de la tension comme:

$$I = \frac{\frac{D_O}{D_R} \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) I_{da} + I_{dc}}{1 + \frac{D_O}{D_R} \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right)} \xrightarrow{D_O=D_R \text{ et } c_R(\infty)=c_O(\infty)} I = I_d \frac{\left(\exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) - 1 \right)}{1 + \exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right)}$$



Courant normalisé, exprimé en fonction de la surtension. Le courant atteint une valeur limite pour $\eta \cong 0.15$



Cinétique électrochimique:

Potentiel de demi-vague

- Dans le cas où l'on aurait que l'espèce réduite en solution, c'est-à-dire si $c_O(\infty) \cong 0$ on aura:

$$I_{da} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\delta} \text{ et } I_{dc} \cong 0$$

- Par conséquent:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I}{I_{da} - I} \right)$$

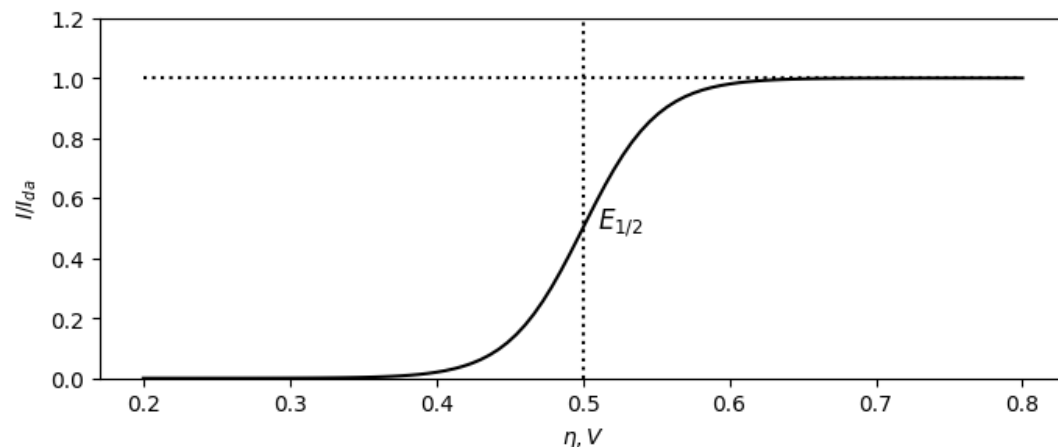
- Si $I = I_{da}/2$ alors:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\frac{I_{da}}{2}}{I_{da} - \frac{I_{da}}{2}} \right) = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)$$

- Ainsi, dans ces conditions, le potentiel auquel la valeur du courant est la moitié du courant limite de diffusion donne le potentiel rédox formel, voire standard, du couple O/R. Ce potentiel s'appelle le «**potentiel de demi-vague**».



Le potentiel de demi-vague est un moyen de mesurer le potentiel rédox d'une espèce.



Cinétique électrochimique:

Contrôle de la couche de diffusion

- Nous avons vu que pour les réactions réversibles le courant mesuré atteint nécessairement une valeur maximale, limitée par la diffusion des espèce vers l'électrode, appelée courant limite de diffusion.
- La valeur du courant limite de diffusion est directement proportionnelle au gradient de concentration dans la couche de diffusion. Ainsi, pour changer la valeur du courant limite, il faut agir sur le gradient de concentration. Pour ce faire, on peut soit contrôler **la concentration en solution**, soit contrôler **l'épaisseur de la couche de diffusion**.

$$I_{da} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\delta}$$

- Il existe différentes façon de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion:
 - **Utiliser une électrode à disque tournant (RDE, «rotating disk electrode»).**
 - **Utiliser des microélectrodes.**
 - **Utiliser des membranes.**

Cinétique électrochimique:

Électrode à disque tournant

- Une électrode à disque tournant, inventée par le chimiste russe Veniamin Levich, est une électrode cylindrique tournant autour de son axe principal à une vitesse angulaire contrôlée.
- La force centrifuge liée à la rotation du cylindre expulse la solution parallèlement à l'interface, ce qui *in fine* induit un flux de solution perpendiculaire à l'interface.
- On peut montrer que dans ce cas, l'épaisseur de la couche de diffusion est fonction de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode ω :

$$\delta = 1.61 \frac{D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}}}{\omega^{\frac{1}{2}}}$$



Équation de Levich. D est le coefficient de diffusion de l'espèce active et ν est la viscosité cinématique du solvant (ν est le rapport de la viscosité dynamique η sur la masse volumique ρ).

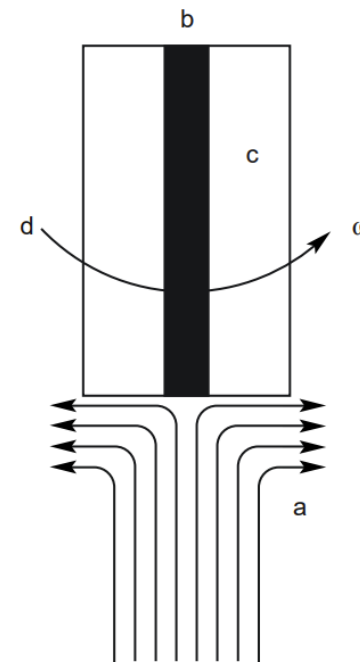


Figure 1. Solution movement caused by rotation of an RDE. a: flow of electrolyte solution; b: vitreous carbon electrode; c: RDE body; d: direction of electrode rotation.

Nikolic et al., *Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode*, *Journal of Chemical Education*, 2000, vol 77, 9

Cinétique électrochimique:

Électrode à disque tournant

- À l'aide de l'équation de Levich, on peut exprimer le courant limite de diffusion anodique comme:

$$I_{da} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\delta} = nFAD_R \frac{c_R(\infty)\omega^{\frac{1}{2}}}{1.61D_R^{\frac{1}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}} = \frac{0.62 nFAD_R^{\frac{2}{3}}}{\nu^{\frac{1}{6}}} c_R(\infty)\omega^{\frac{1}{2}}$$

- L'équation ci-dessus montre que le courant limite de diffusion est directement proportionnel à **la concentration de l'espèce active** en solution et à **la racine carrée de la vitesse angulaire**.

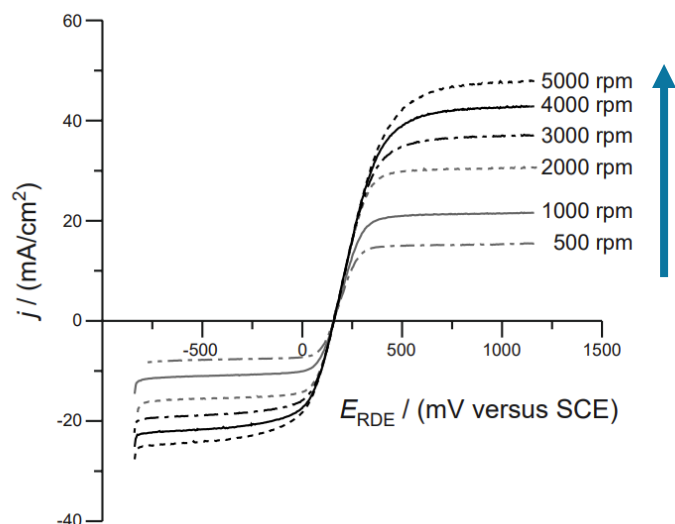


Figure 4. Current density vs potential curves as a function of rotation rate for a solution of $K_3Fe(CN)_6$ (10 mM) + $K_4Fe(CN)_6$ (20 mM) in Na_2SO_4 (0.1 M) at a vitreous carbon RDE. Sweep rate: 5 mV s^{-1} .

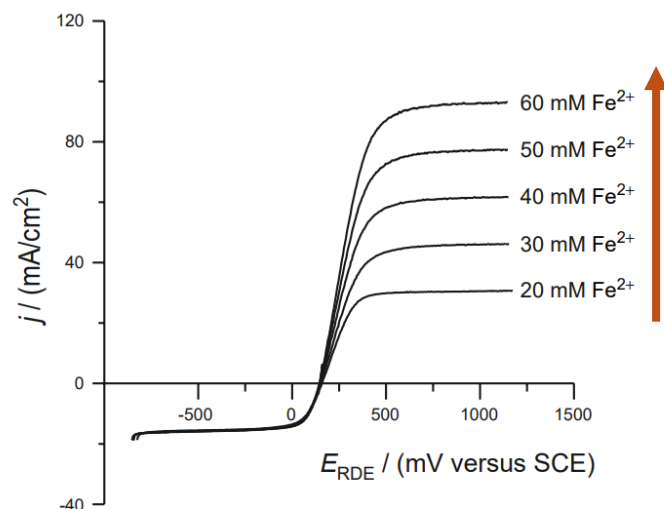


Figure 5. Current density vs potential curves as a function of $K_4Fe(CN)_6$ concentration at a vitreous carbon RDE. Solution composition: $K_3Fe(CN)_6$ (10 mM) + $K_4Fe(CN)_6$ (20–60 mM) in Na_2SO_4 (0.1 M). Rotation rate: 2000 rpm. Sweep rate: 5 mV s^{-1} .

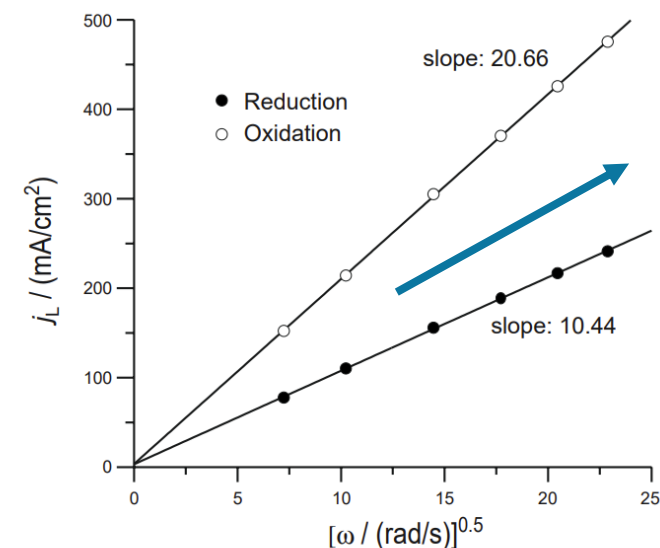


Figure 6. Plots of j_L vs $\omega^{0.5}$ from the curves in Fig. 4. Working solution: $K_3Fe(CN)_6$ (10 mM) + $K_4Fe(CN)_6$ (20 mM) in Na_2SO_4 (0.1 M) at a vitreous carbon RDE.

Cinétique électrochimique:

Électrode à géométrie contrôlée

- Une autre façon de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion est d'utiliser une électrode de travail à la géométrie contrôlée. En effet, dans certains cas particuliers, on peut montrer que la couche de diffusion est dépendante de paramètres géométriques caractéristiques de l'électrode. C'est le cas notamment des **microélectrodes hémisphériques et circulaires**.
- Pour les électrodes hémisphériques, le flux de diffusion vers la surface de l'électrode est donné par l'équation de Fick en coordonnées sphériques:

$$J = 2\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \Rightarrow \frac{dc}{dr} = \frac{J}{2\pi r^2 D}$$

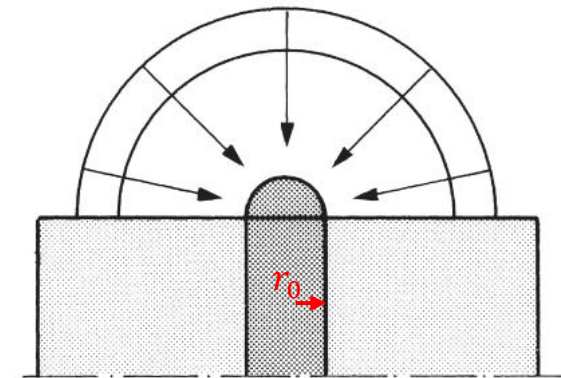
- L'intégration de cette équation donne:

$$\int_{r_0}^{r_\infty} \frac{dc}{dr} dr = \int_{r_0}^{r_\infty} \frac{J}{2\pi r^2 D} dr \Rightarrow c(r_\infty) - c(r_0) = -\frac{J}{2\pi r_\infty D} + \frac{J}{2\pi r_0 D}$$

- Quand le courant est limité par la diffusion, $c(r_0) = 0$ on a donc:

$$c(r_\infty) = \frac{J}{2\pi r_0 D} \Rightarrow J = 2\pi r_0 D c(r_\infty)$$

- Le courant limite est donc directement proportionnel à r_0 . On peut donc dire que **l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée par le rayon de l'électrode hémisphérique**.



Représentation schématique d'une microélectrode hémisphérique.

Cinétique électrochimique:

Électrode à géométrie contrôlée

- Dans le cadre d'une microélectrode circulaire, on peut montrer que l'épaisseur de la couche de diffusion est donnée par:

$$\delta = \frac{\pi r_0}{4}$$

- Dans ces conditions, le courant limite de diffusion est:

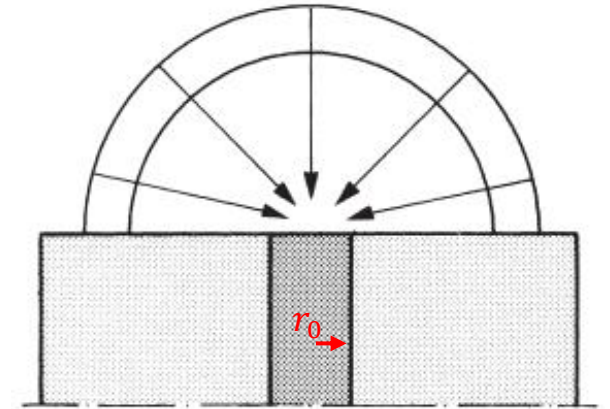
$$I_d = 4nFAD_R \frac{c_R(\infty)}{\pi r_0}$$

- Comme par construction l'aire de l'électrode est $A = \pi r_0^2$, on aura:

$$I_d = 4nF\pi r_0^2 D_R \frac{c_R(\infty)}{\pi r_0}$$

$$= 4nF D_R c_R(\infty) r_0$$

- Là encore, le courant limite est directement proportionnel à r_0 . On peut dire que **l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée par le rayon de l'électrode circulaire.**



Représentation schématique d'une microélectrode circulaire.

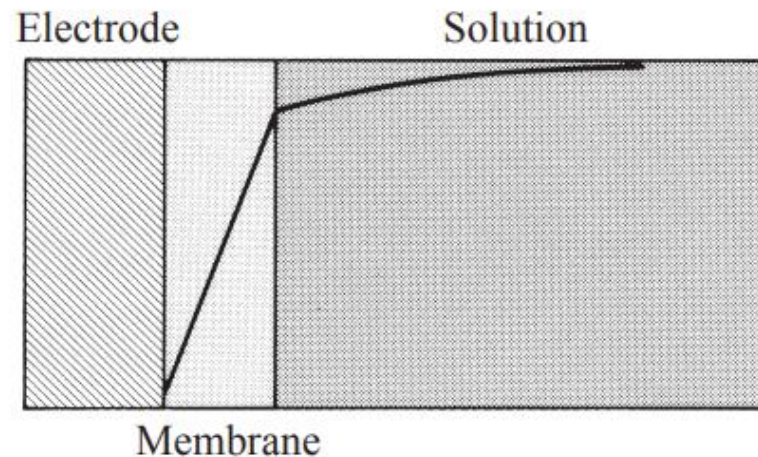
Cinétique électrochimique:

Électrode couverte d'une membrane

- Une autre façon de contrôler expérimentalement l'épaisseur de la couche de diffusion est de placer une membrane poreuse entre l'électrode et la solution. Si le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive dans la membrane est inférieur au coefficient de diffusion dans la solution, l'épaisseur de la couche de diffusion sera nécessairement l'épaisseur de la membrane.
- Dans ce cas, le courant limite de diffusion sera:

$$I_d = 4nFAD_m \frac{c_R(\infty)}{\delta_m}$$

- Où D_m est le coefficient de diffusion de l'espèce R dans la membrane et δ_m est l'épaisseur de la membrane.



Représentation schématique du gradient de concentration à travers une membrane.

Cinétique électrochimique:

Réaction irréversible limitée par la diffusion

- Nous avons vu dans le cours précédent que les constantes de vitesse des réactions irréversibles (cinétique lente) pouvaient être décrite par l'équation de Butler-Volmer. Cette équation prédisait **une dépendance exponentielle des constantes de vitesse en fonction de la surtension**. Ainsi, même si ces réactions sont fondamentalement lentes, il est possible d'augmenter leur cinétique par l'application d'une surtension **jusqu'au point où elle deviendront limitées par la diffusion**.
- Dans le cas d'une réaction anodique, on peut décrire la relation courant-tension en utilisant l'équation de Butler-Volmer :

$$I = nFAk^0 c_R(0) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

- Dans laquelle la concentration interfaciale $c_R(0)$ est donnée par la relation dérivée sur la slide 16, à savoir:

$$c_R(0) = \frac{\delta}{nFAD_R} (I_{da} - I)$$

- On aura donc:

$$I = k^0 \frac{\delta}{D_R} (I_{da} - I) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \Rightarrow I + I k^0 \frac{\delta}{D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) = k^0 \frac{\delta}{D_R} I_{da} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

$$I = \frac{k^0 \frac{\delta}{D_R} I_{da} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)}{1 + k^0 \frac{\delta}{D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)}$$

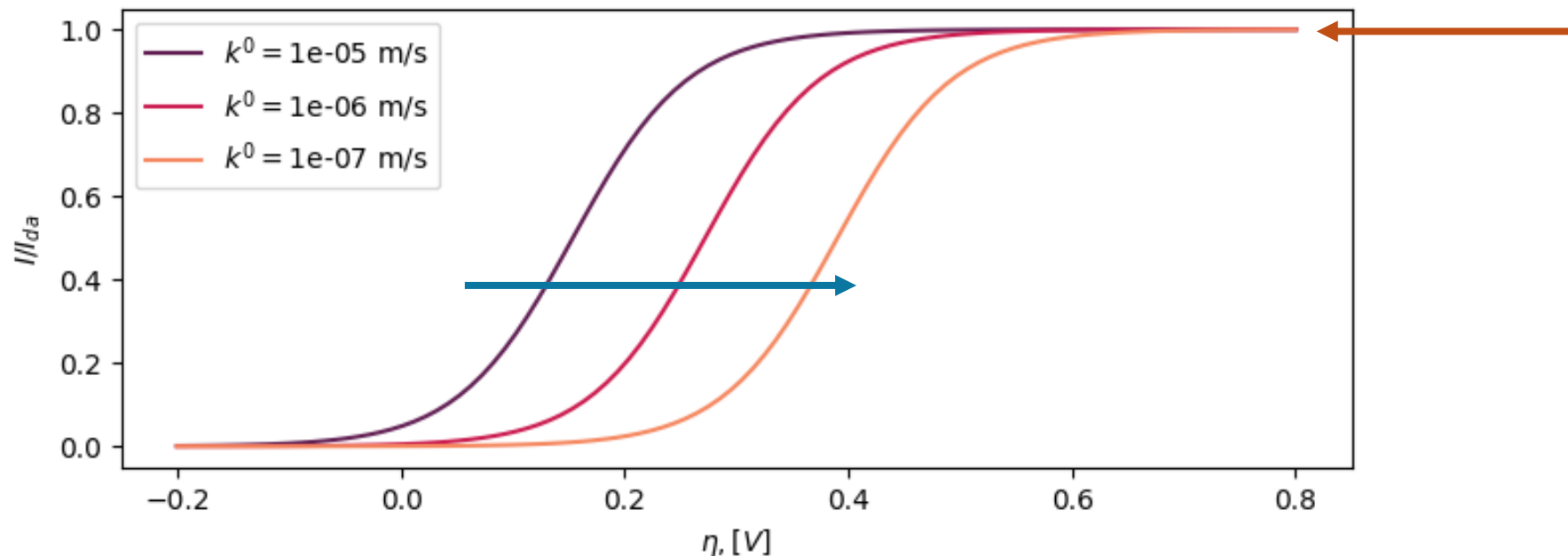
Cinétique électrochimique:

Réaction irréversible limitée par la diffusion

- On peut tracer les courbes courant-surtension prédites par cette équation pour plusieurs valeurs de k^0 .

$$\frac{I}{I_{da}} = \frac{k^0 \frac{\delta}{D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)}{1 + k^0 \frac{\delta}{D_R} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)}$$

- On retrouve **le décalage à droite des courbes avec la diminution de la constante de vitesse**. Néanmoins, par rapport au cas purement irréversible, le courant atteint **une valeur limite**.



Cinétique électrochimique:

Réactions quasi-réversibles

- Les deux cas de cinétique que nous avons vu jusqu'à présent: les réactions irréversibles (contrôlées par la cinétique, diffusion rapide) et les réaction réversibles (contrôlées par la diffusion, cinétique rapide) sont deux extrêmes théoriques. Dans la pratique, les réactions électrochimiques présentent souvent ces deux régimes sur une certaine plage de potentiels.
- Dans ces cas-là, on parlera de réaction «**quasi-réversibles**». La cinétique des réactions quasi-réversibles peut être décrite en utilisant les formalismes que nous avons présentés précédemment. On aura donc, pour un courant limité par la cinétique:

$$I = nFA(k_a c_R(0) - k_c c_O(0))$$

- Dans lequel les concentrations interfaciales sont encore une fois exprimées à l'aide des équations slide 16, à savoir:

$$c_R(0) = \frac{\delta}{nFAD_R}(I_{da} - I) \quad c_O(0) = \frac{\delta}{nFAD_O}(I - I_{dc})$$

- On aura donc pas substitution:

$$I = \left(\frac{k_a \delta}{D_R}(I_{da} - I) - \frac{k_c \delta}{D_O}(I - I_{dc}) \right) \Rightarrow I = \frac{\frac{k_a \delta}{D_R} I_{da} + \frac{k_c \delta}{D_O} I_{dc}}{1 + \frac{k_a \delta}{D_R} + \frac{k_c \delta}{D_O}} = \frac{nFA(k_a c_R(\infty) - k_c c_O(\infty))}{1 + \frac{k_a \delta}{D_R} + \frac{k_c \delta}{D_O}}$$

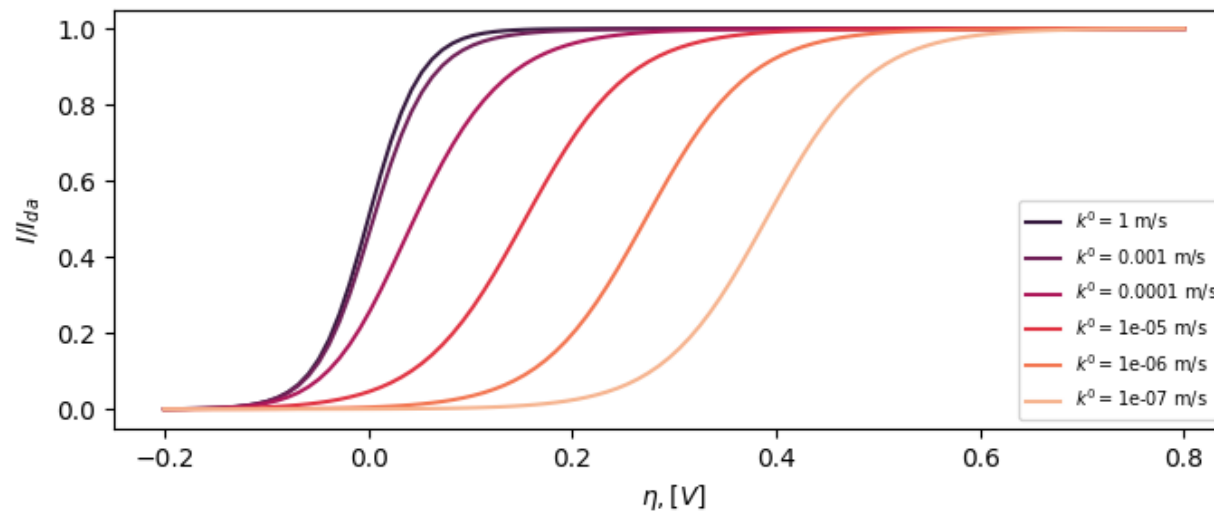
Cinétique électrochimique:

Réactions quasi-réversibles

- On peut de nouveau tracer l'allure des courbes courant-tension pour une cinétique **quasi-réversible** en rendant explicite la dépendance des constantes de vitesse envers la surtension:

$$I = \frac{nFA(k_a c_R(\infty) - k_c c_O(\infty))}{1 + \frac{k_a \delta}{D_R} + \frac{k_c \delta}{D_O}} = \frac{nFAk^0 \left(c_R(\infty) \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - c_O(\infty) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right)}{1 + \frac{k^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \delta}{D_R} + \frac{k^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \delta}{D_O}}$$

- On aura donc, dans le cas où $c_O(\infty) = 0$:



- La aussi, les courbes se décalent vers la droite quand la constante de vitesse diminue, mais atteignent toujours une valeur limite.

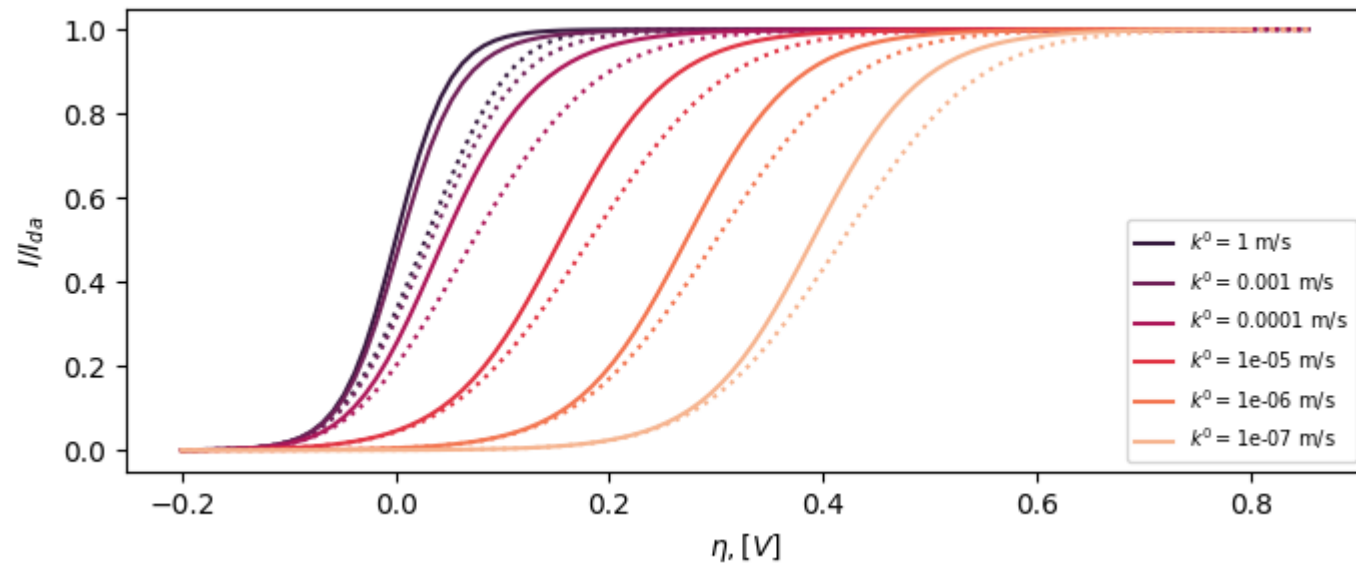
Cinétique électrochimique:

Chute ohmique

- Comme nous l'avons vu dans le dernier cours, la résistance propre de la solution ainsi que la distance entre l'électrode de référence et l'électrode de travail induisent une chute de potentiel (chute ohmique) qui fausse la valeur de la différence de potentiel que l'on croit appliquer entre l'électrode et la solution.

$$V_{Ohm} = R_s I$$

- La figure ci-dessous montre en pointillés l'impact de la chute ohmique sur les courbes courant-tension. **On voit que l'allure de la cinétique est déformée.**
- Une façon de s'assurer que l'on mesure la bonne cinétique est de répéter les expériences à différentes concentrations d'électrolyte support. Si les valeurs des constantes de vitesse sont indépendantes de la conductivité de la solution alors les valeurs sont valides.



Cinétique électrochimique:

Résumé et ordres de grandeur

- Nous avons vu 4 cas différents de cinétique électrochimique dont les caractéristiques peuvent être résumées dans le tableau ci-dessous:

	Cinétique	Diffusion	k^0
Réversible	Rapide	Limitante	$k^0 > 0.01 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
Irréversible	Limitante	Rapide	$k^0 < 0.001 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
Quasi-réversible	Limitante	Limitante	$0.001 \frac{\text{cm}}{\text{s}} < k^0 < 0.01 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
Irréversible, mais contrôlée par la diffusion.	Limitante mais rendue rapide.	Rapide mais rendue limitante.	$k^0 < 0.001 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ mais $\eta > 120\text{-}150\text{mV}$

Cinétique électrochimique:

Concepts à comprendre:

- Cas limites de la cinétique:
 - Réactions réversibles
 - Quasi-réversibles
 - Irréversibles
 - Connaître l'allure des courbes courant-tension dans chacun des cas
- Courant limite de diffusion
- Coefficient de transfert de matière
- Potentiel de demi-vague
- Électrode à disque tournant
- Équation de Levich
- Microélectrodes
 - Hémisphériques
 - Circulaires
- Électrode couverte d'une membrane poreuse