

Électrochimie des solutions

Cours N°11

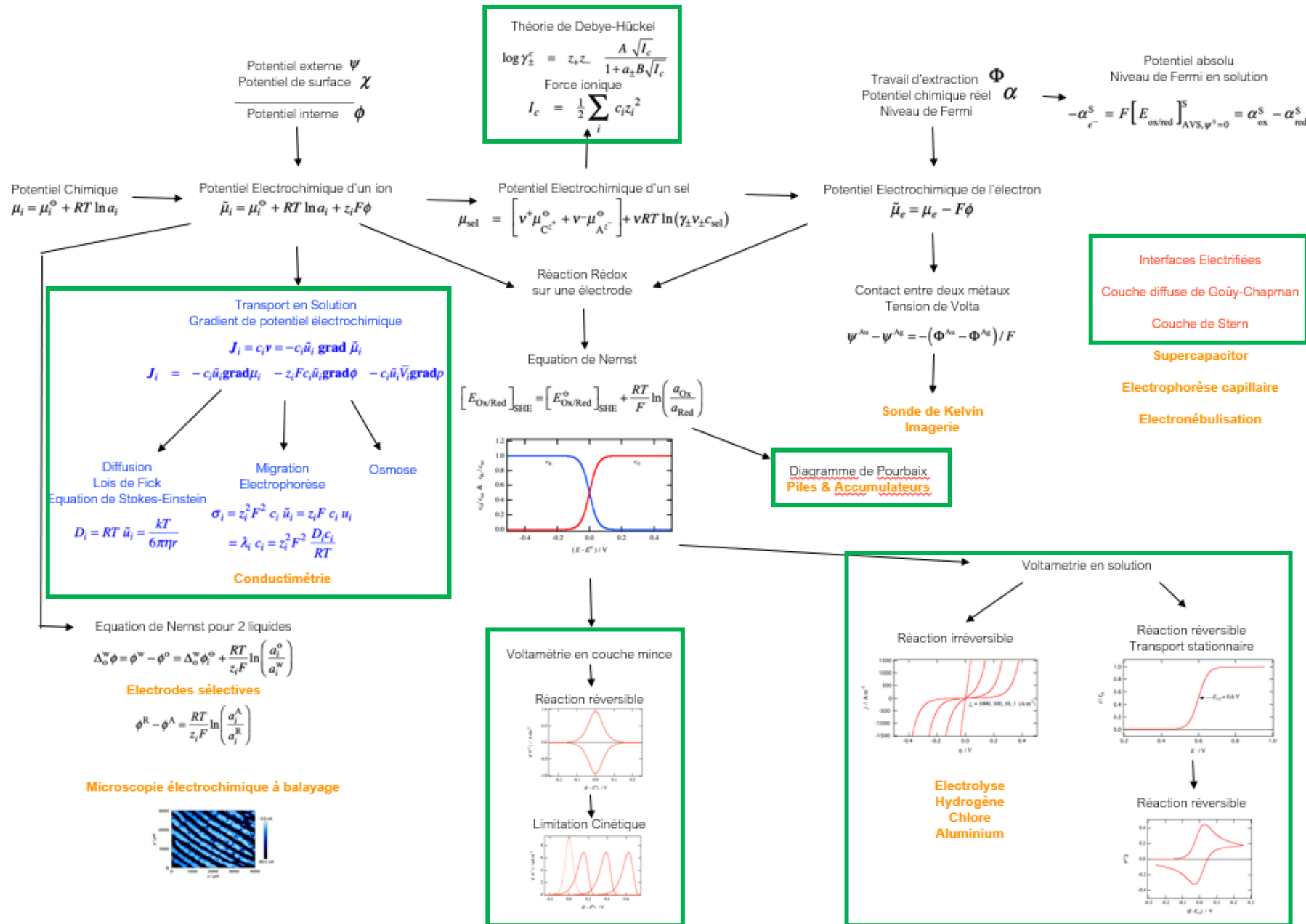
25.11.2025

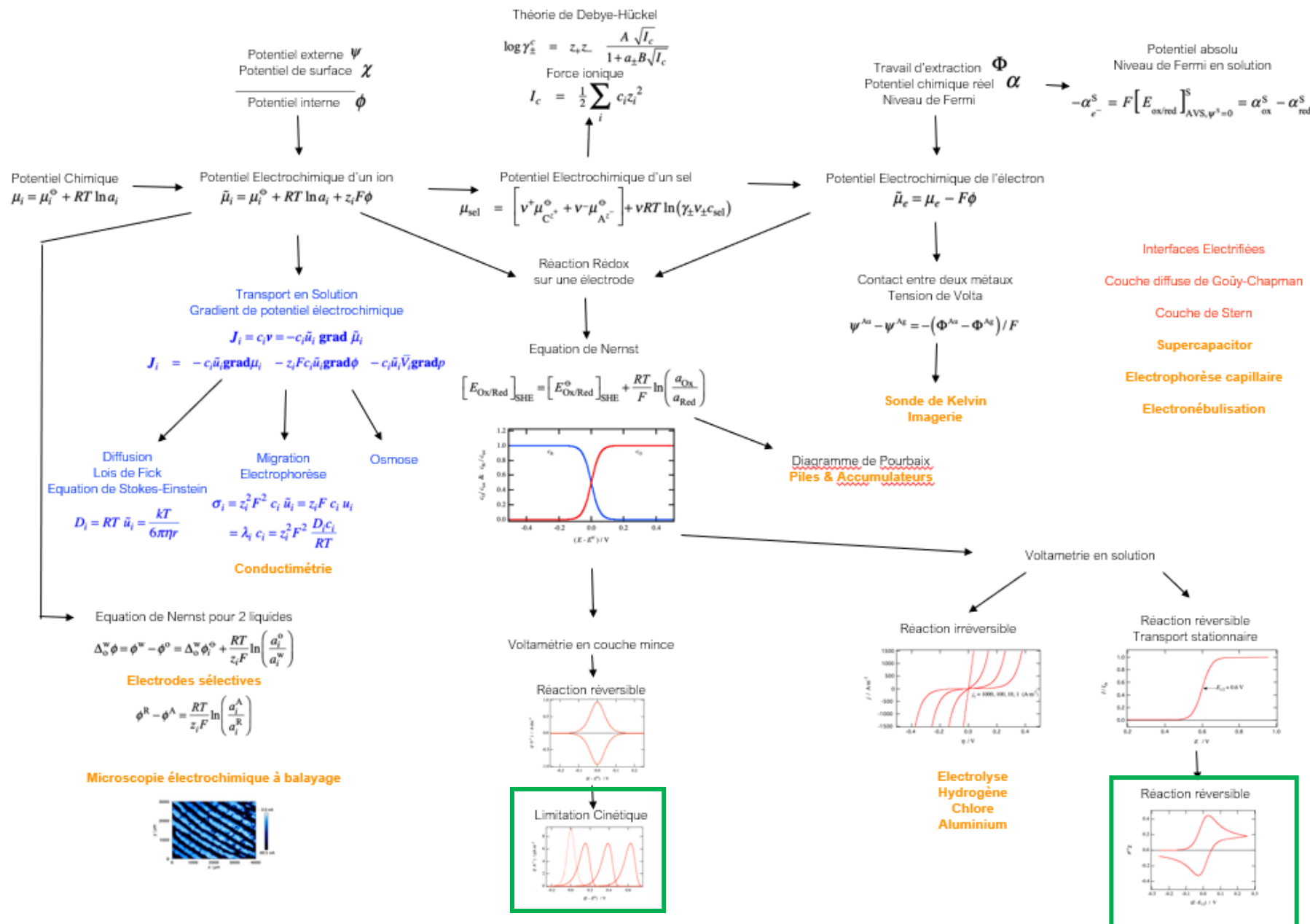
Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

pardis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch





Voltamétrie cyclique:

- La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une des méthodes électrochimiques les plus universelles.
- La voltamétrie cyclique peut être utilisée à la fois pour étudier les mécanismes réactionnels:
 - Nombre d'électrons échangés
 - Constante de vitesse
 - Présence de réactions secondaires
 - ...
- ou comme méthode analytique:
 - Déterminer des coefficients de diffusion
 - Déterminer des potentiels rédox formels
 - ...

Voltamétrie cyclique:

Vitesse de balayage

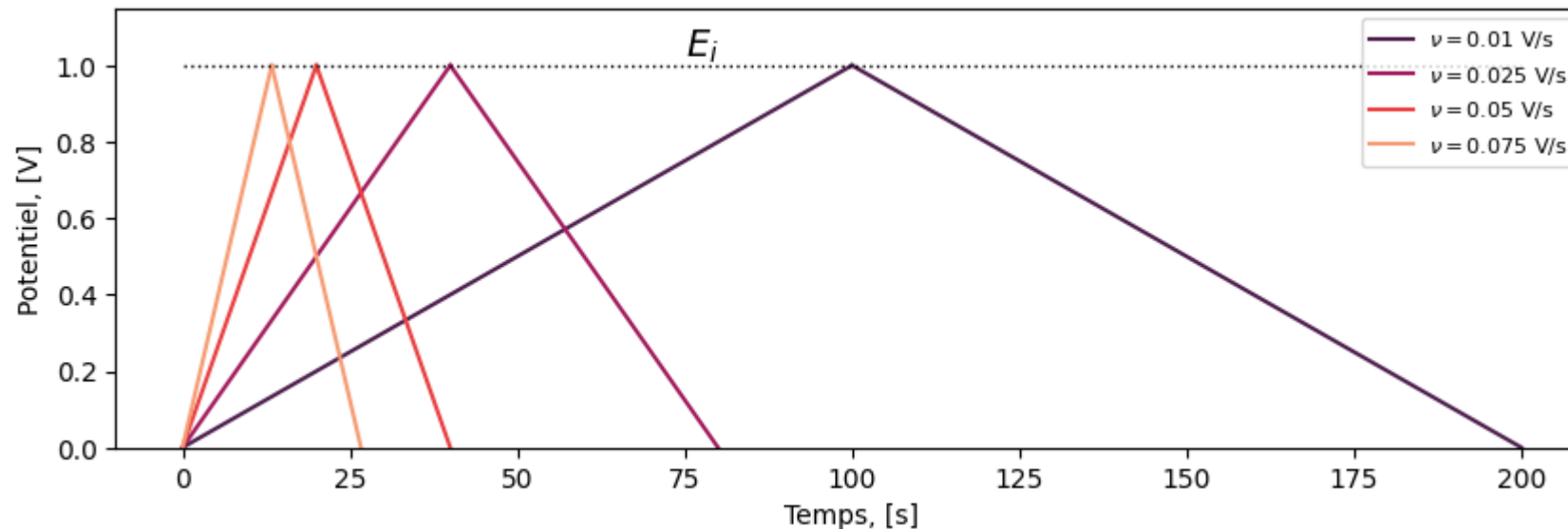
- La voltamétrie cyclique consiste à **faire varier linéairement le potentiel d'électrode entre deux valeurs**, le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f et à mesurer le courant induit.
- Pour une oxydation, on a pour le balayage aller:

$$E(t) = E_i + vt$$

- Et pour le balayage retour:

$$E(t) = E_f - vt$$

- Où v est la **vitesse de balayage**, en $\frac{V}{s}$.



Variation du potentiel en fonction de la vitesse de balayage. **La durée de l'expérience augmente quand la vitesse de balayage diminue.**

Voltamétrie cyclique:

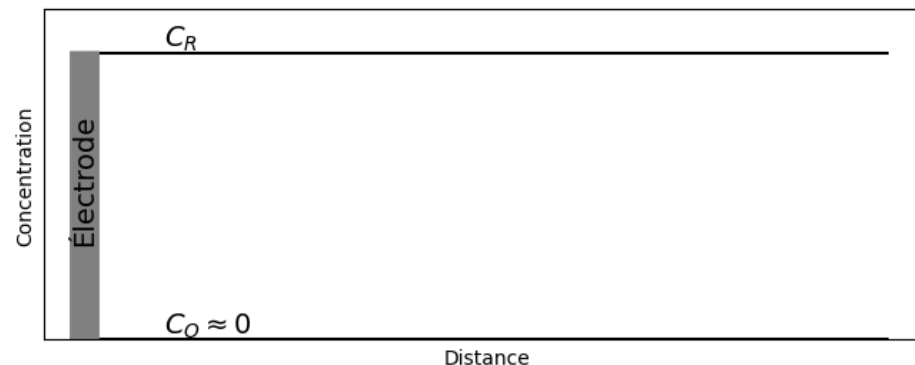
Courbes courant-tension

- Pour exprimer le courant en fonction du potentiel pour une voltamétrie cyclique, il faut résoudre les équations différentielles de diffusion pour les espèces oxydées et réduites.

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2} \qquad \frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2} \quad \rightarrow \text{Deuxième loi de Fick}$$

- La résolution de ces équations différentielles nécessite de poser certaines hypothèses qui se traduiront en des **conditions aux limites**.
 - Le potentiel de l'électrode en début d'expérience, E_i est suffisamment négatif pour que l'on puisse considérer qu'il n'a pratiquement que la forme réduite du couple rédox O/R. En terme de condition aux limites, ceci se traduit par:

$$c_R(x, 0) = c_R \qquad c_O(x, 0) = c_O \cong 0$$



Voltamétrie cyclique:

Courbes courant-tension

- Nous avons vu dans le cours précédent sur la cinétique limitée par la diffusion que **la concentration en espèces oxydée et réduite à la surface de l'électrode était fixée de facto par le potentiel de l'électrode** et donc par l'équation de Nernst. **Cette condition est vraie en tout temps.**

- La surtension en fonction de temps $\eta(t)$ dépend linéairement de la vitesse de balayage. On aura donc:

$$\eta(t) = E_i - E^{0'} + vt$$

- En terme de conditions aux limites, ceci se traduit par:

$$E_i + vt = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)} \right) \Rightarrow \eta(t) = - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)} \right) \Rightarrow \frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)} = \exp \left(- \frac{nF\eta(t)}{RT} \right)$$

- Finalement:

$$\frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)} = \exp \left(- \frac{nF(E_i - E^{0'} + vt)}{RT} \right)$$



Au temps t , le rapport des concentrations de l'espèce oxydée et réduite est fixé par le potentiel de l'électrode et donc par l'équation de Nernst.

Voltamétrie cyclique:

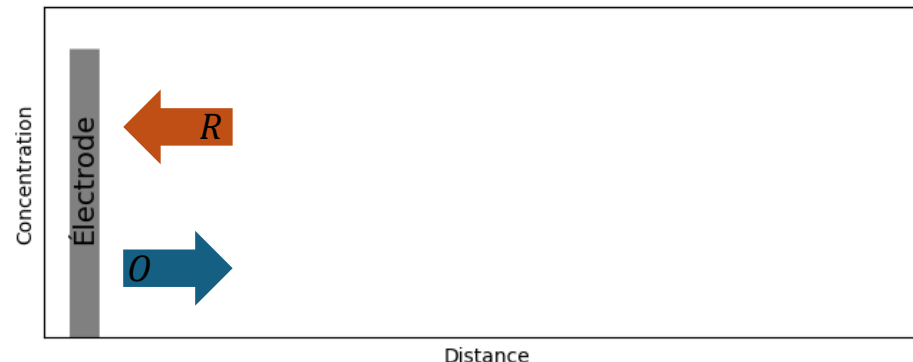
Courbes courant-tension

- Une autre hypothèse de la voltamétrie cyclique est que, loin de la surface de l'électrode, **la concentration en solution n'est pas significativement affectée par les réactions à l'électrode.**
- En terme de conditions aux limites ceci se traduit par:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_R(x, t) = c_R \qquad \lim_{x \rightarrow \infty} c_O(x, t) = c_O \cong 0$$

- Finalement, comme dans le cas d'une réaction limitée par la diffusion, le flux d'espèce réduite de la solution vers l'électrode est égal, au signe près, au flux d'espèce oxydée de l'électrode vers la solution. Ainsi:

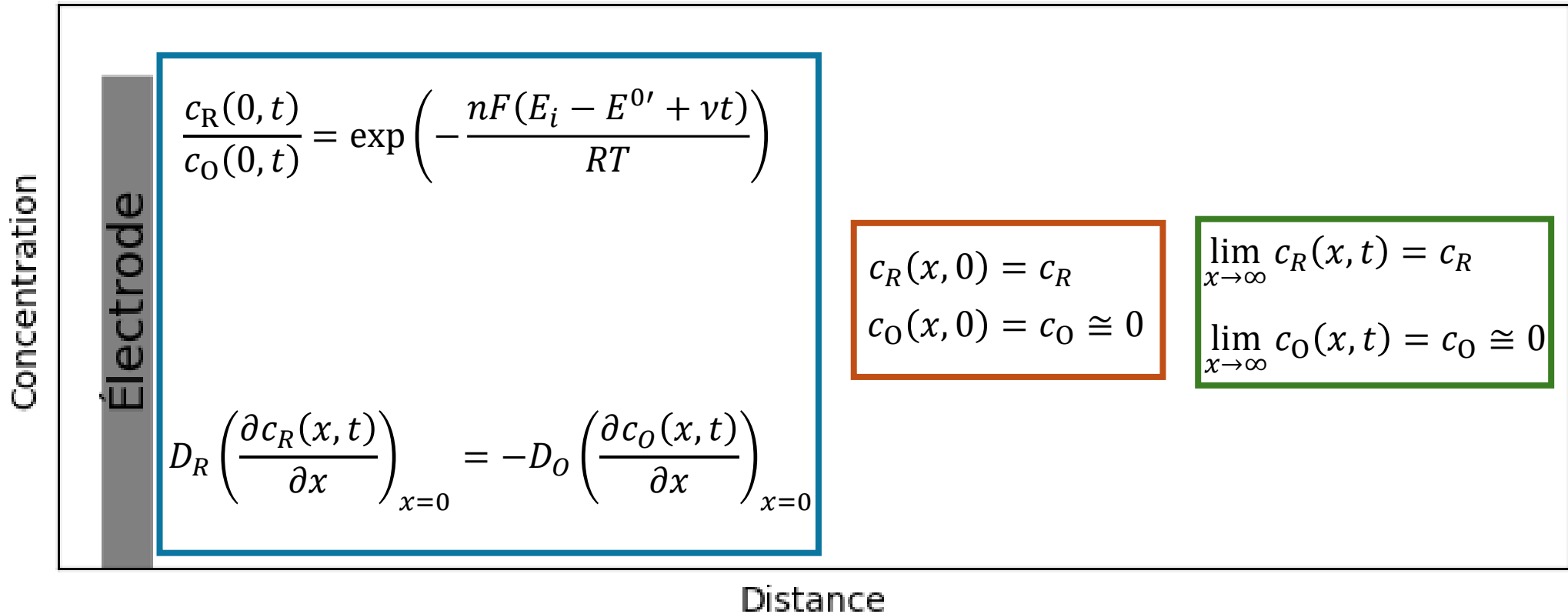
$$D_R \left(\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_O \left(\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$



Voltamétrie cyclique:

Courbes courant-tension

- En résumé, les conditions aux limites sont:
 - Conditions à l'électrode en tout temps ($x = 0, t$)
 - Conditions initiales partout en solution ($x, t = 0$)
 - Conditions loin de l'électrode en tout temps ($x \rightarrow \infty, t$)



Voltamétrie cyclique:

Courbes courant-tension

- Il n'existe malheureusement pas de solution analytique simple à ces équations différentielles. Il faut utiliser **des méthodes de résolution numériques**.
- En utilisant un logiciel de simulation (COMSOL Multiphysics) on obtient une courbe comme celle-ci:
- Les paramètres de la simulation étaient les suivants:

- $E_i = -0.4V$

- $E_f = 0.4V$

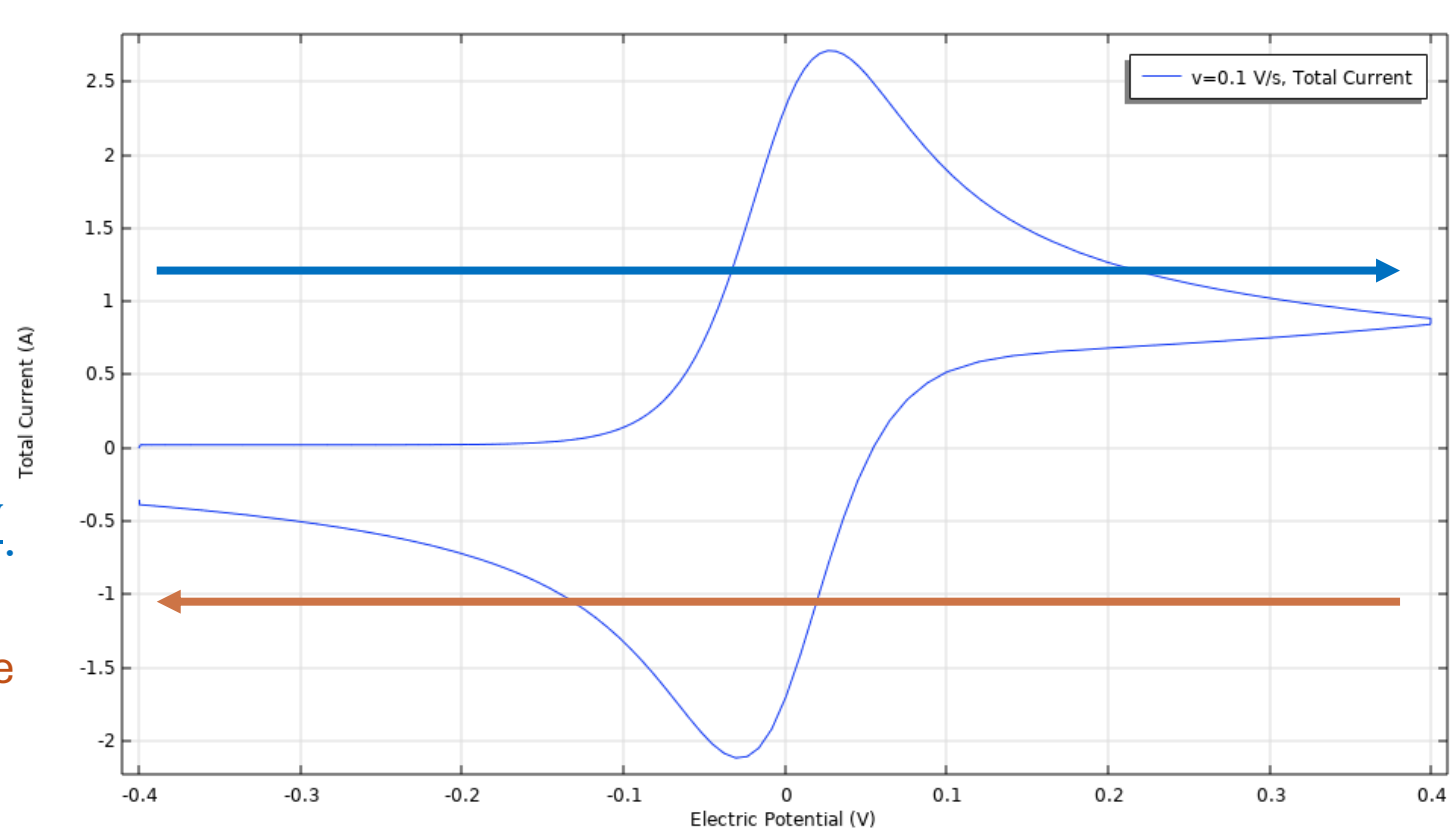
- $v = 0.1 \frac{V}{s}$

- $c_R = 1 \text{ mM}$

- $c_O = 0 \text{ mM}$

- La simulation commence à gauche et continue vers la droite à une vitesse de $0.1 \frac{V}{s}$.

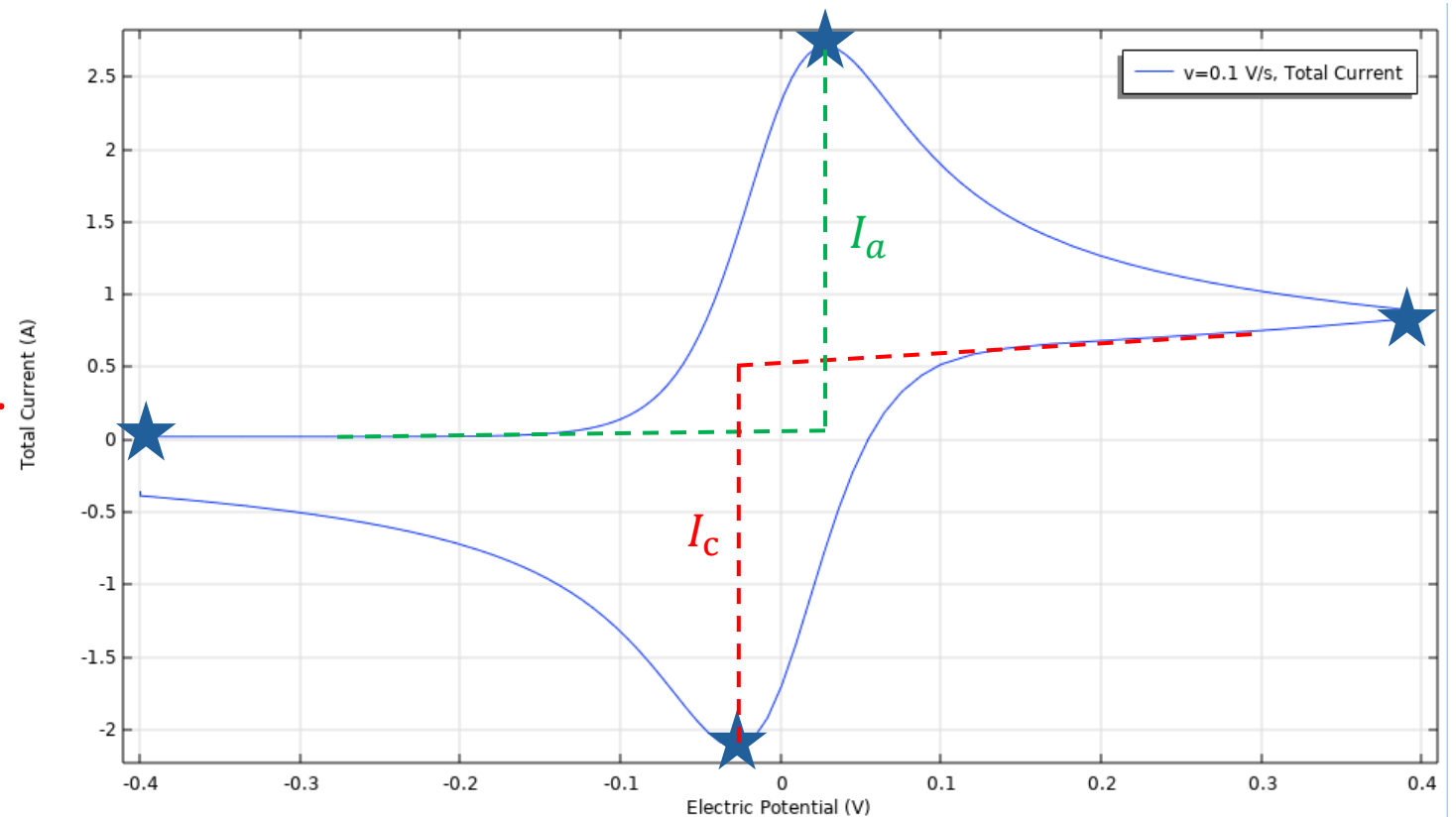
- Une fois E_f atteint, on repart dans l'autre sens, à la même vitesse.



Voltamétrie cyclique:

Points remarquables

- Il y a plusieurs points remarquables sur cette figure:
 - Le potentiel initial de la voltamétrie cyclique.
 - Le pic de courant aller.
 - Le potentiel final.
 - Le pic de courant retour.
- Ces points permettent de définir des valeurs utiles:
 - Le courant de pic anodique I_a .
 - Le courant de pic cathodique I_c .



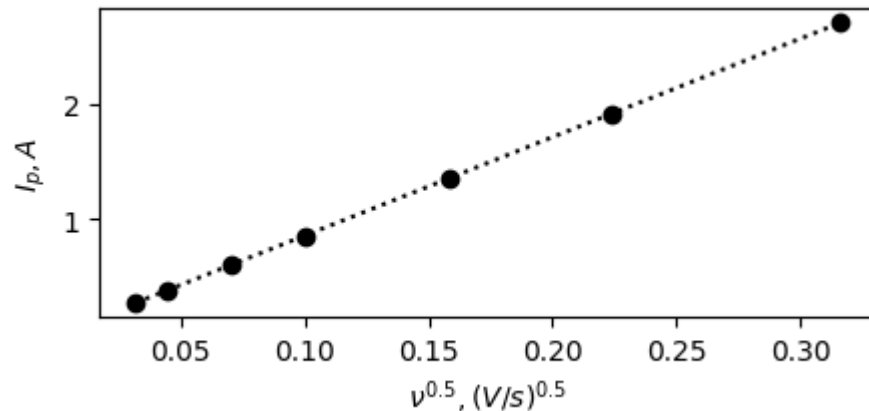
Voltamétrie cyclique:

Équation de Randles-Sevcik

- Un traitement analytique des équations différentielles présentées plus tôt permet d'établir l'équation centrale de la voltamétrie cyclique: «**l'équation de Randles-Sevcik**».
- L'équation de Randles-Sevcik donne la valeur du courant de pic en fonction des paramètres de la voltamétrie cyclique:

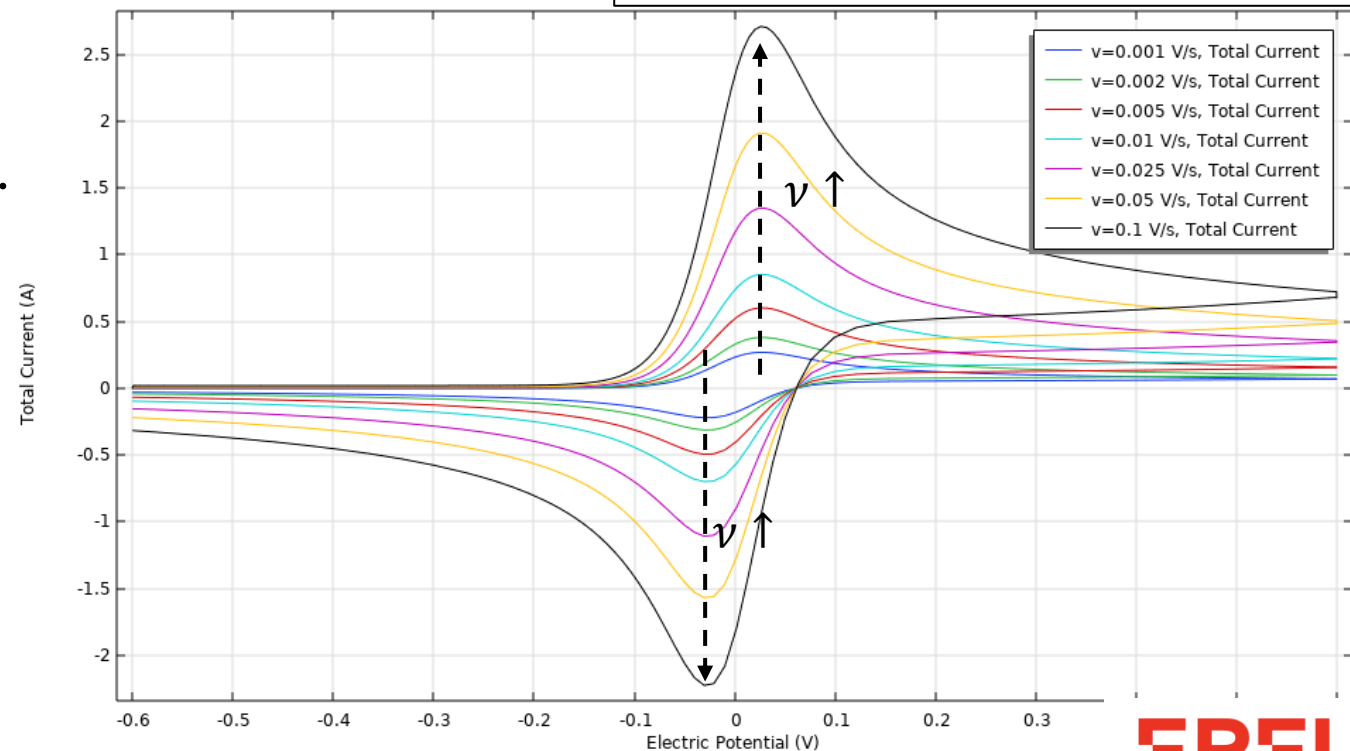
$$I_p = 0.4463 nFAc_R \sqrt{\frac{nFvD_R}{RT}}$$

- Cette équation montre que la valeur du courant de pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage v .



Courant de pic en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

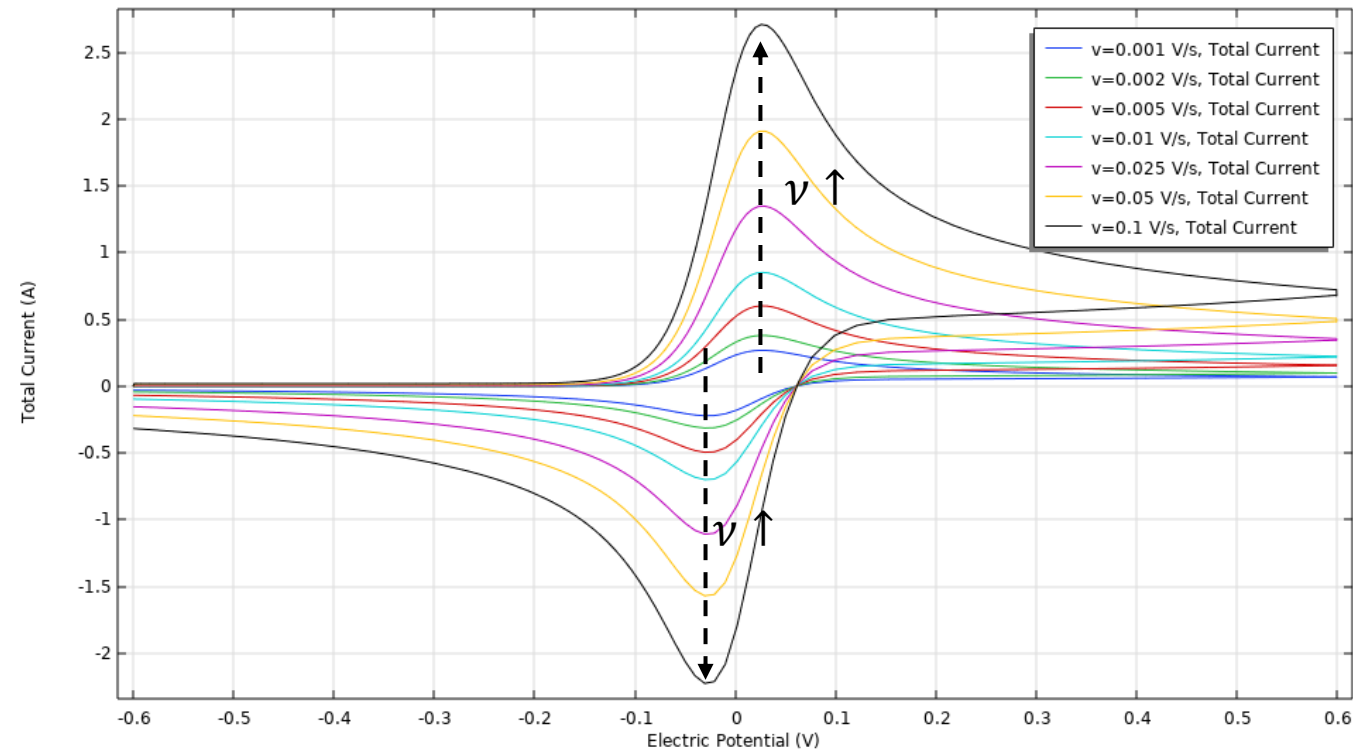
Simulation d'une voltamétrie cyclique pour différentes vitesses de balayage.



Voltamétrie cyclique:

Vitesse de balayage

- La figure précédente montre un autre résultat important des voltamétrie cycliques: **le potentiel du pic est indépendant de la vitesse de balayage.**



- Pour une réaction réversible, **la différence de potentiel entre le pic aller et le pic retour vaut $59/n$ mV** où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

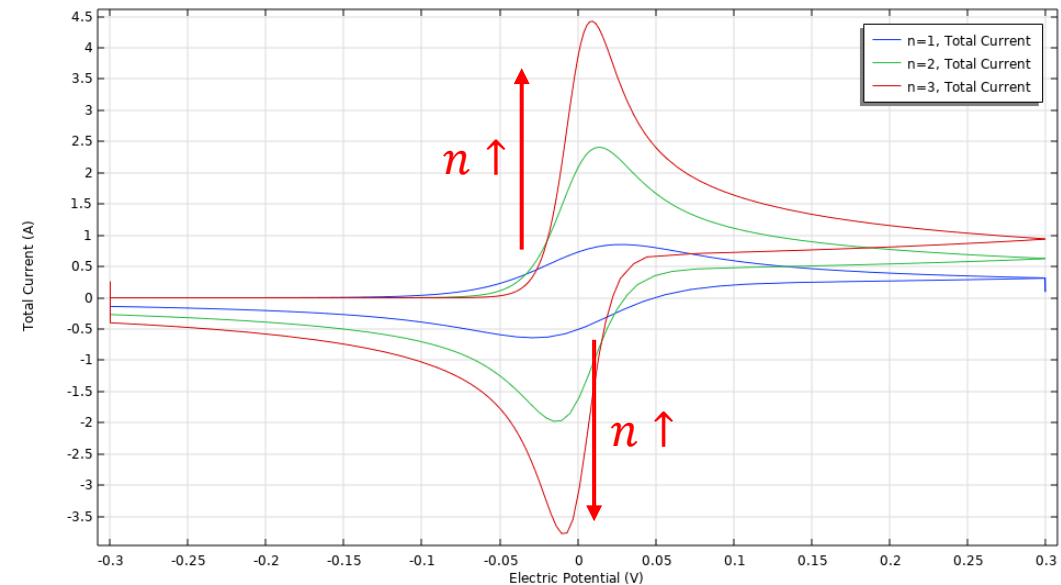
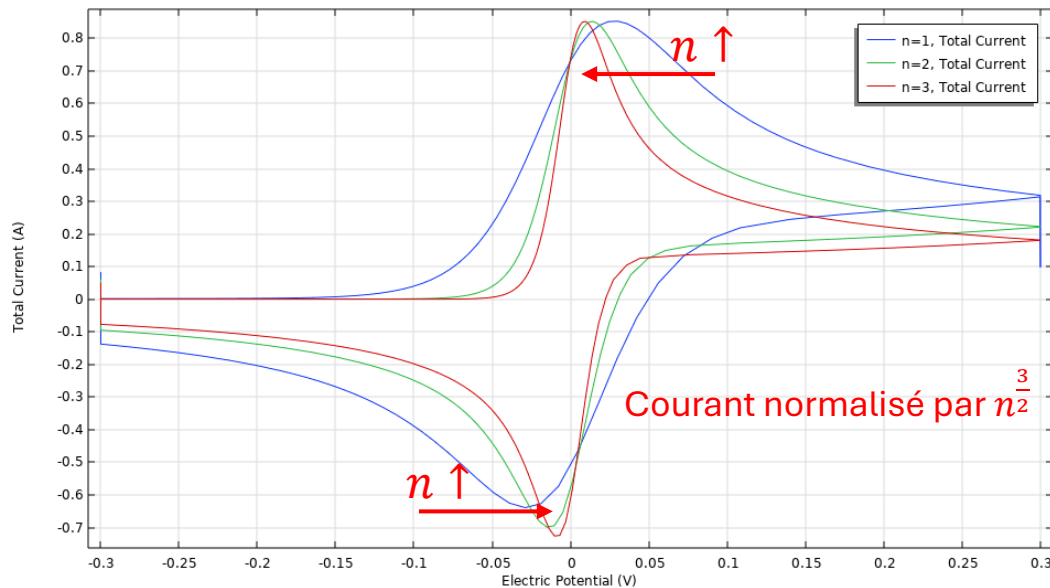
Voltamétrie cyclique:

Nombre d'électrons échangés

- L'équation de Randles-Sevcik prédit aussi que l'intensité du pic de courant est proportionnelle au nombre d'électron échangés. En effet:

$$I_p = 0.4463 nFAc_R \sqrt{\frac{nFvD_R}{RT}} \Rightarrow I_p \propto n^{\frac{3}{2}}$$

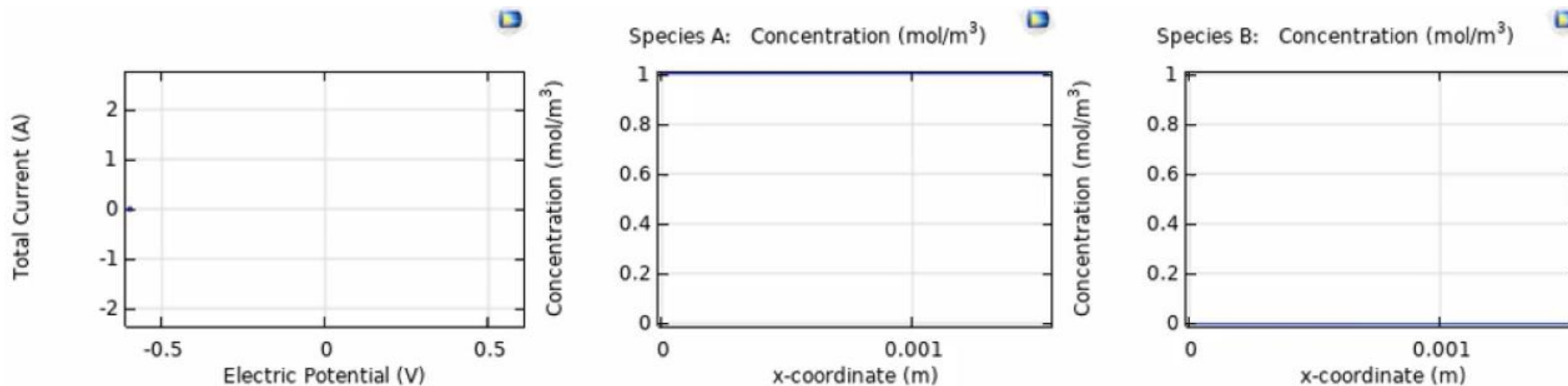
- Les figures ci-dessous montrent, à gauche, la réduction de la différence de potentiel entre les pic aller et retour, et à droite, la variation de l'intensité du pic en fonction du nombre d'électrons échangés.



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

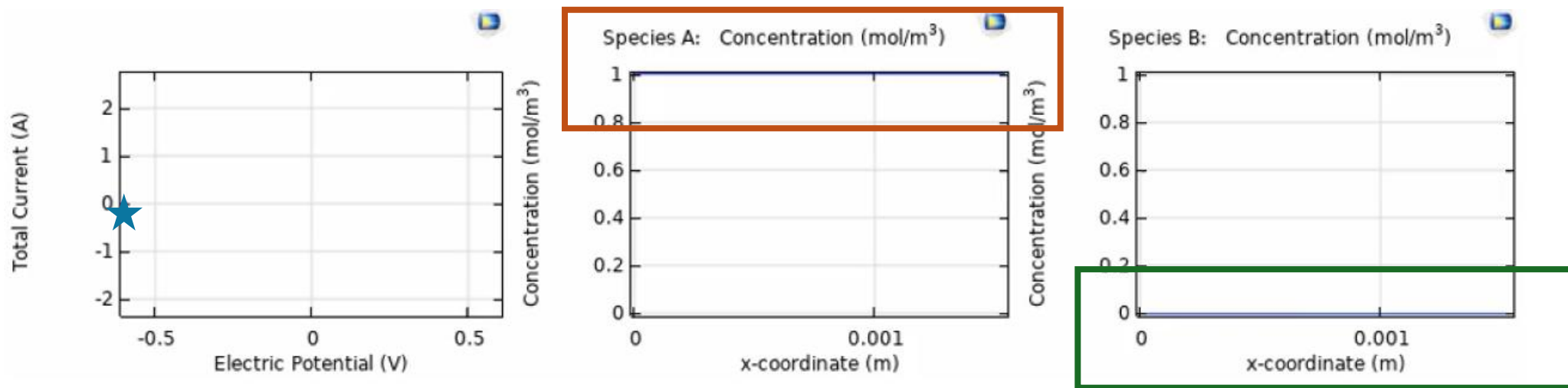
- Les simulations numériques permettent de visualiser **l'évolution des profils de concentration des espèces en fonction du temps**.
- Les trois figures ci-dessous montrent, à gauche, la courbe courant-potentiel, au milieu la concentration de R («species A» dans la simulation) et à droite la concentration de O («species B» dans la simulation).



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

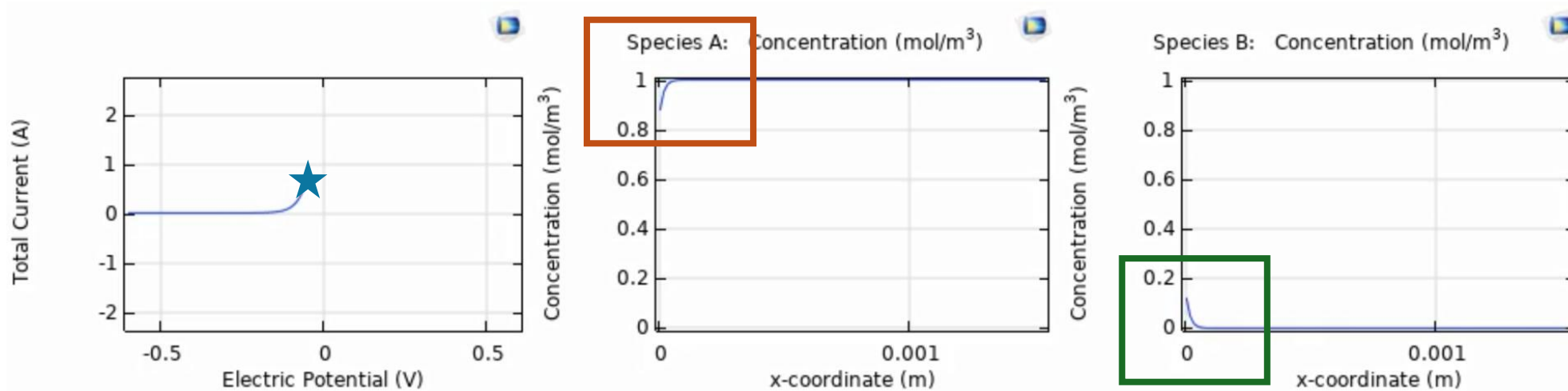
- Au départ, **le potentiel est très négatif** par rapport au potentiel standard du couple O/R (ici définit comme étant 0V).
 - **La concentration de R (species A, espèce réduite) en solution est de 1 mM.**
 - **La concentration de O (species B, espèce oxydée) en solution est de 0 mM.**
 - On retrouve bien les conditions initiales définies en slide 9.



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

- Lors que **l'on se rapproche du potentiel standard du couple O/R** (ici vers -59 mV), on commence à oxyder R (species A) et à former O (species B).
 - **Le courant augmente.**
 - **La concentration de R à l'interface diminue.**
 - **La concentration de O à l'interface augmente.**

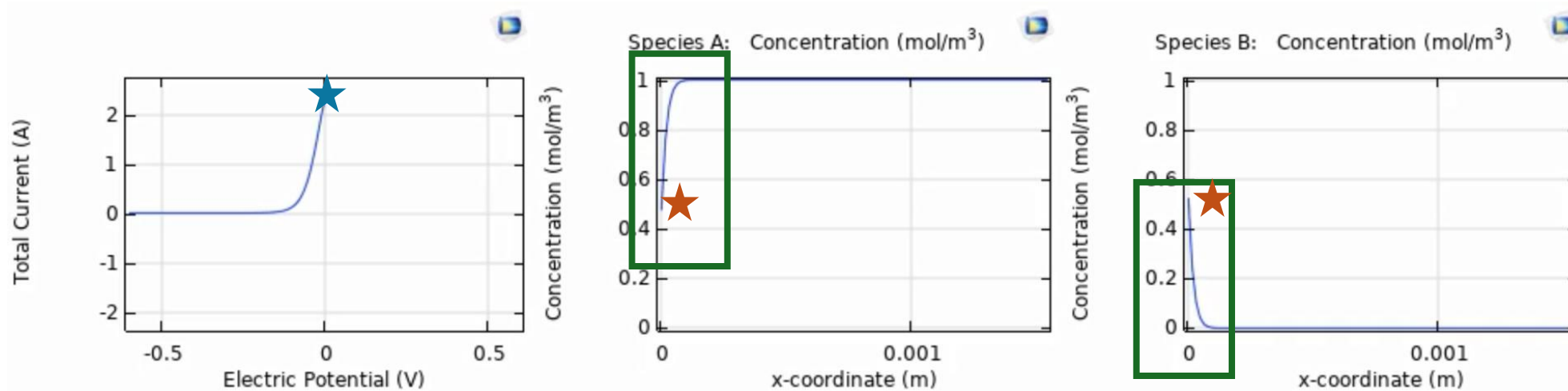


- Les gradients de concentration de O et R sont **égaux mais de signes opposés**. **Le rapport des concentrations à l'interface est fixé par l'équation de Nernst**. On retrouve les conditions aux limites fixées slide 9.

Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

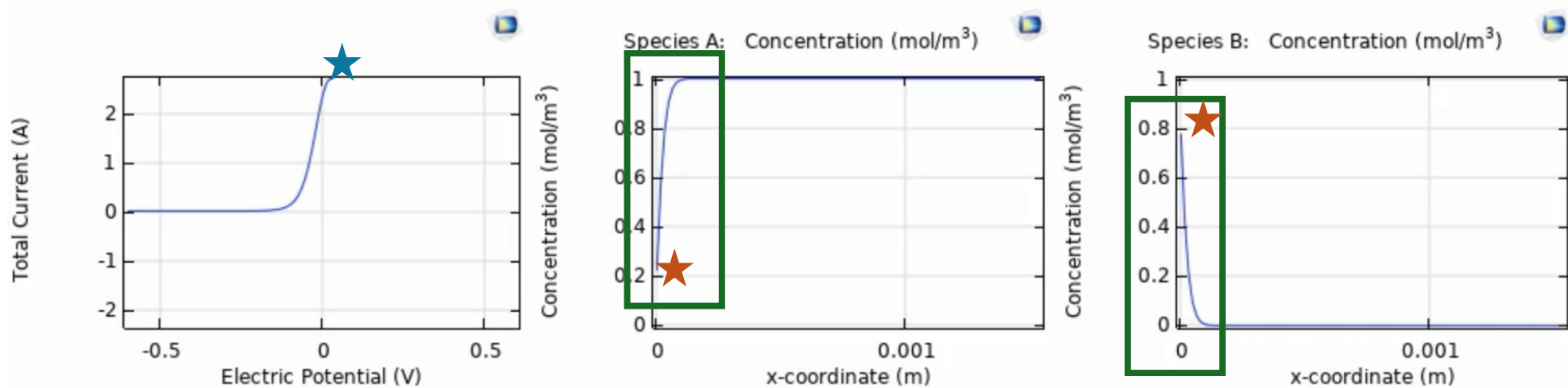
- Lors que **l'on atteint le potentiel standard du couple O/R** (défini ici à 0V) **le rapport des concentration de R et O à l'interface est égal à 1.**
- Le courant continue d'augmenter car **les gradients de concentrations deviennent plus raides.**
- **Le pic de courant n'est pas encore atteint.**



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

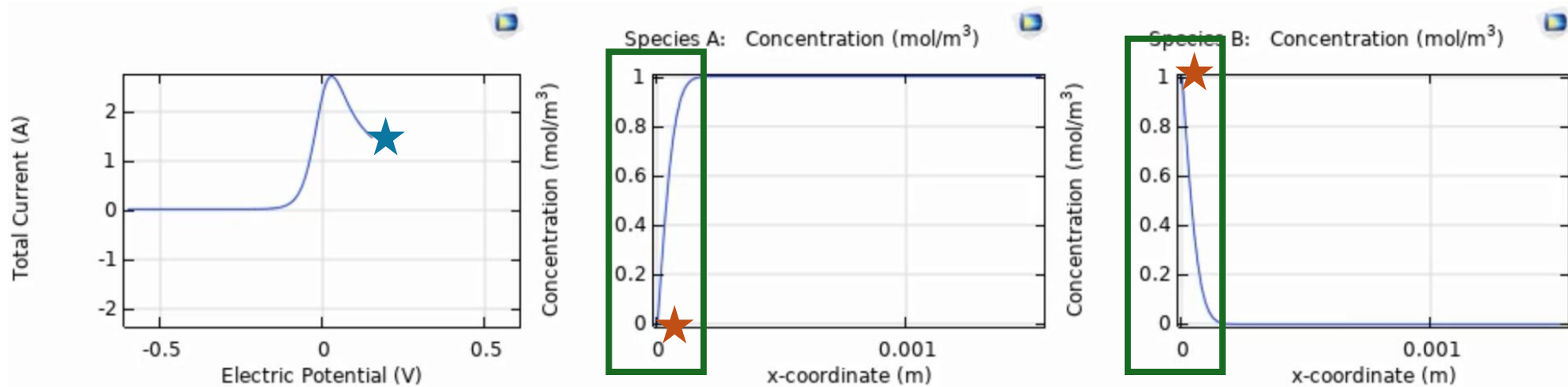
- Lors que **l'on atteint le pic de courant**, **les gradients de concentrations sont maximaux**
- **La concentration en R n'est pas égale à 0.**
 - Un calcul analytique montrerait qu'elle est égale à 0.26.



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

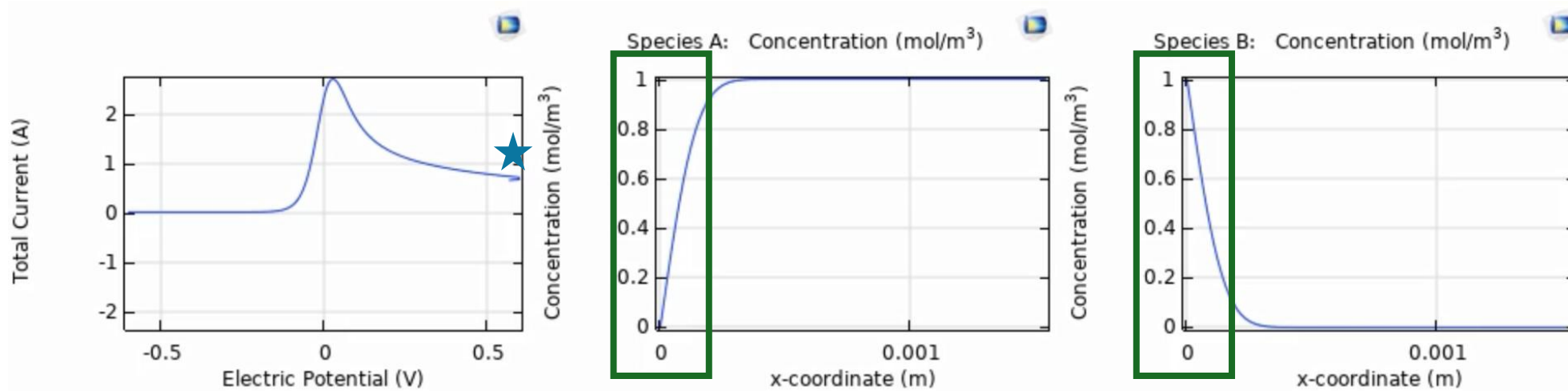
- **Une fois le pic passé**, le courant diminue car **les gradients de concentrations diminuent**.
 - Les gradients diminuent car les concentrations étant minimales/maximales, l'élargissement de la couche de diffusion vers la solution mène nécessairement à une diminution du gradient.
- **La concentration de R est pratiquement nulle, la concentration de O est maximale.**



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

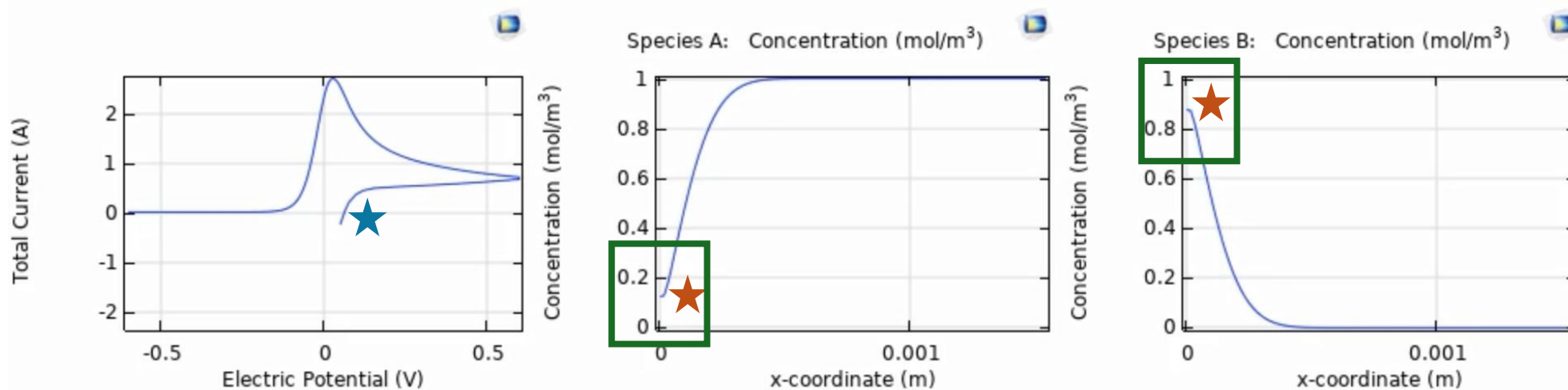
- **Loin du potentiel de pic, le courant a pratiquement atteint le courant limite de diffusion.**
- Le début du balayage retour **ne mène pas** à une inversion du signe du courant car **les gradients ne changent pas de signe.**



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

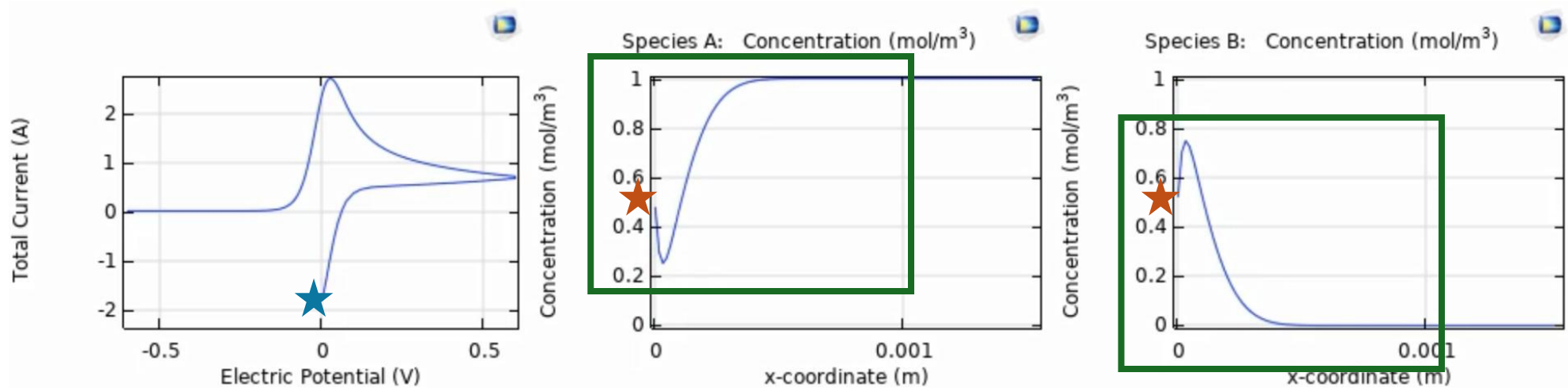
- **Quand le potentiel est de nouveau proche du potentiel standard**, on commence à réduire O.
- **La concentration de R augmente à l'interface, la concentration de O diminue.**
- **Le changement de signe du courant est lié au changement de signe des gradients de concentration.**



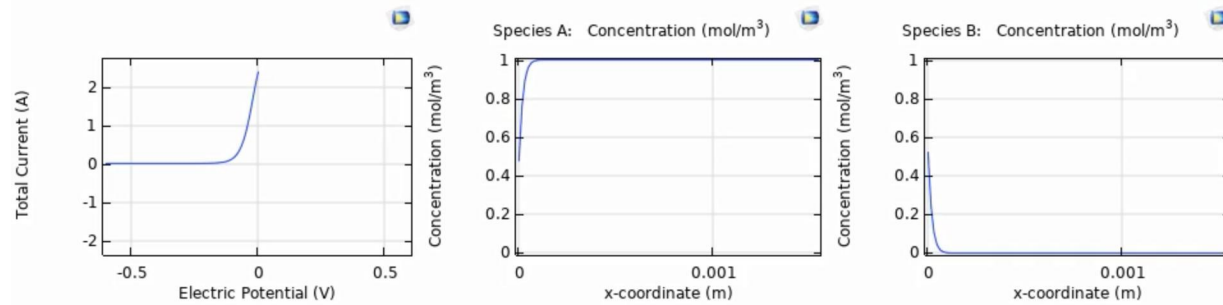
Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

- **Quand le potentiel atteint le potentiel standard, les concentrations à l'interface sont de nouveau égales.**
- On voit que **les profils de concentration dans le système entier sont différents de ce qu'ils étaient lors du balayage aller** (alors que les concentrations à l'interface sont les mêmes).
 - **Le potentiel ne fixe que les valeurs des concentrations à l'interface.**



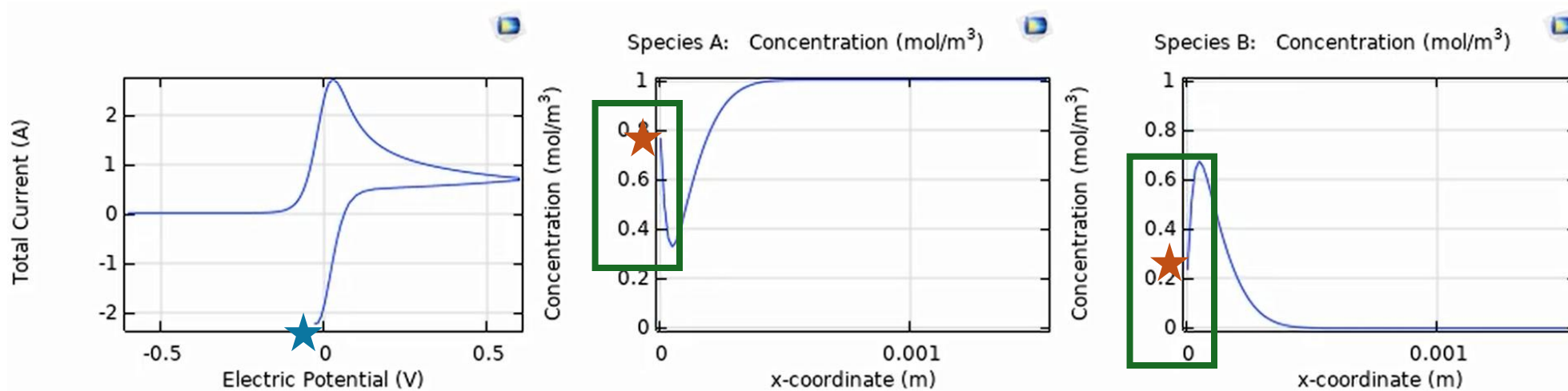
Profiles de concentration au balayage aller. Les concentrations à l'interface sont aussi identiques.



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

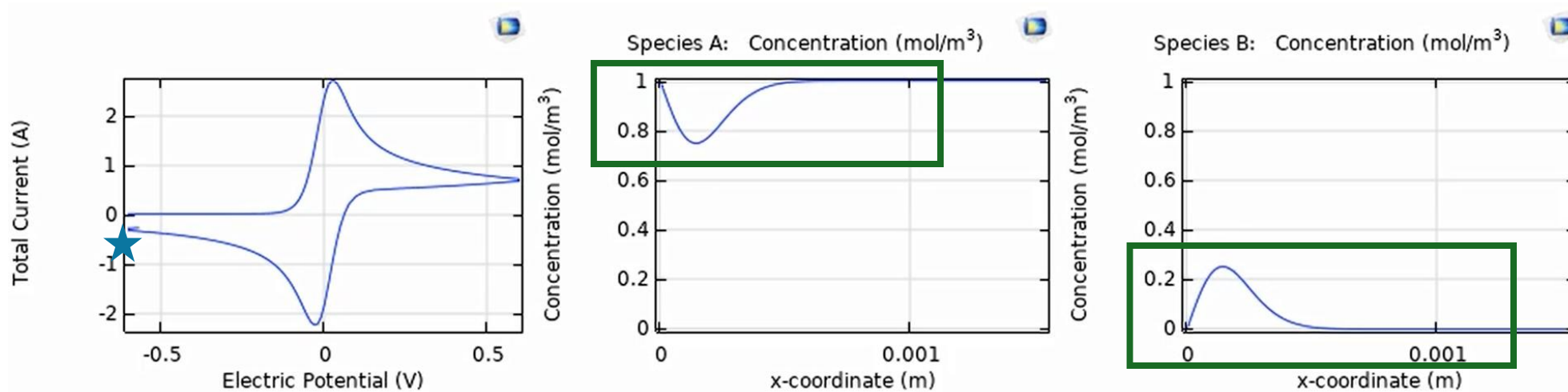
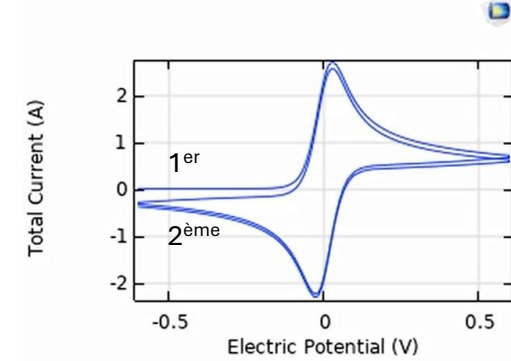
- **Quand le potentiel atteint la valeur du pic de courant maximal au retour, les gradients de concentration sont maximaux.**
- **La concentration de O vaut 0.26, celle de R 0.74.**



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

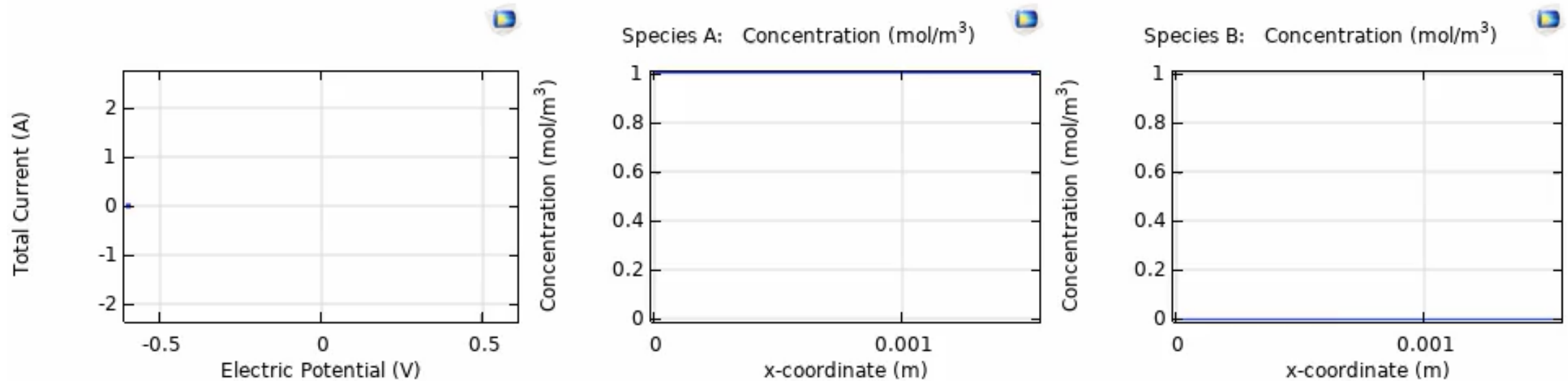
- **Une fois de retour au potentiel initial**, on voit que **les profils de concentration en solution ne sont pas identiques à ce qu'ils étaient au balayage aller**.
 - **Le deuxième balayage ne sera pas exactement identique au premier.**
 - En pratique, on effectue souvent plusieurs balayages jusqu'à ce que le voltamogramme soit stable.



Voltamétrie cyclique:

Profil de concentration en fonction du temps

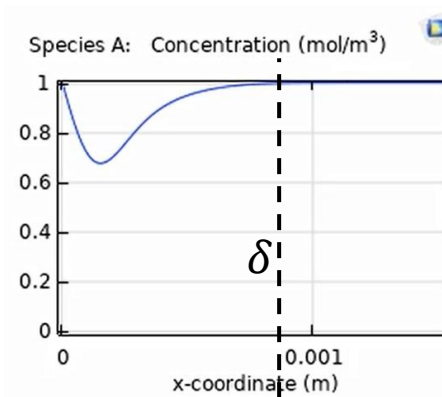
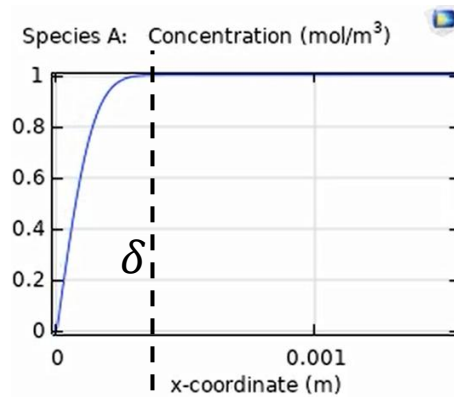
- Le film ci-dessous montre la voltamétrie cyclique dans son entier (3 balayage).



Voltamétrie cyclique:

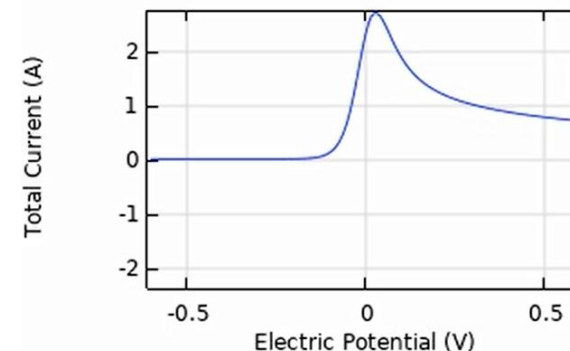
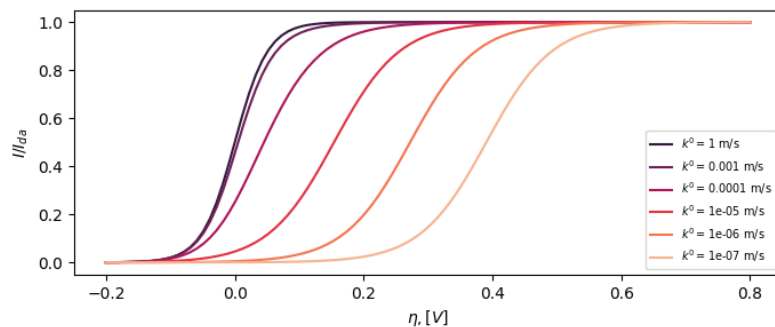
Profil de concentration en fonction du temps

- Les résultats des simulations permettent d'illustrer plusieurs points vus dans les cours précédents.
 - On voit notamment la couche de diffusion et en particulier le fait qu'elle n'a pas une épaisseur fixe (dans la configuration expérimentale).



Profils de concentration pris à différents moments de la simulation. L'épaisseur de δ peut changer au cours du temps.

- On peut aussi se demander pourquoi l'allure de la courbe courant-potentiel n'est pas semblable à celle vue pour un courant limité par la diffusion (pourquoi y a-t-il un pic?).

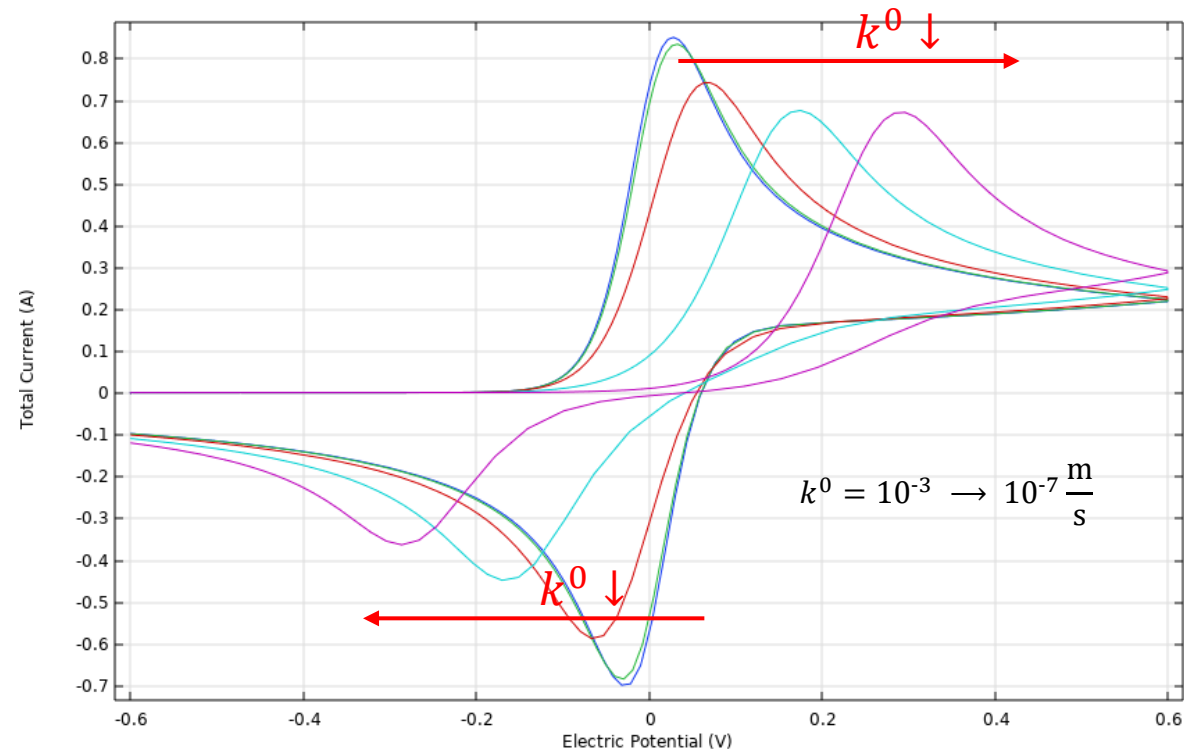


Une voltamétrie cyclique montre le courant pour un **balayage** de potentiel et non une valeur stationnaire.

Voltamétrie cyclique:

Influence de la cinétique:

- Il est aussi possible de simuler des voltamétries cycliques pour des constantes de vitesse standard différentes.
- On voit que plus la constante de vitesse est petite (réaction irréversible) plus **la séparation entre les pics aller et retour augmente**.
 - Ceci explique le fait que ces réactions soient décrites comme étant «irréversibles» (on ne voit pas toujours de pic retour).
 - Il n'est plus possible déterminer le nombre d'électron échangés en mesurant l'écart de potentiel entre les deux pics.

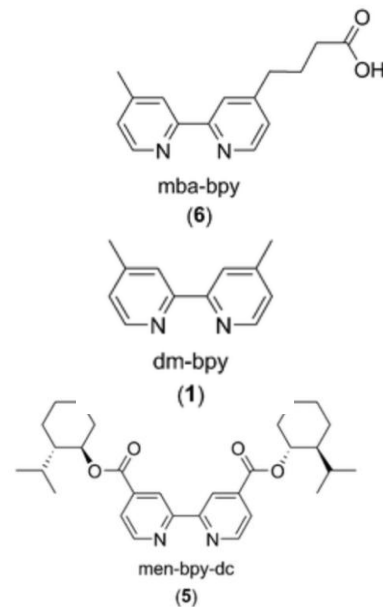
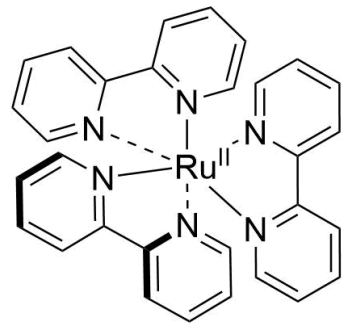


Voltamétrie cyclique:

Cas réels

- Les exemples vus précédemment sont des cas théoriques «idéaux» (simulés).
- En pratique, les voltamétries cycliques peuvent être plus complexes et présenter plusieurs pics.
- C'est le cas par exemple des complexes organométalliques:

Voltamétrie cyclique de complexe de ruthénium avec différents ligands



Réduction des ligands Oxydation du ruthénium

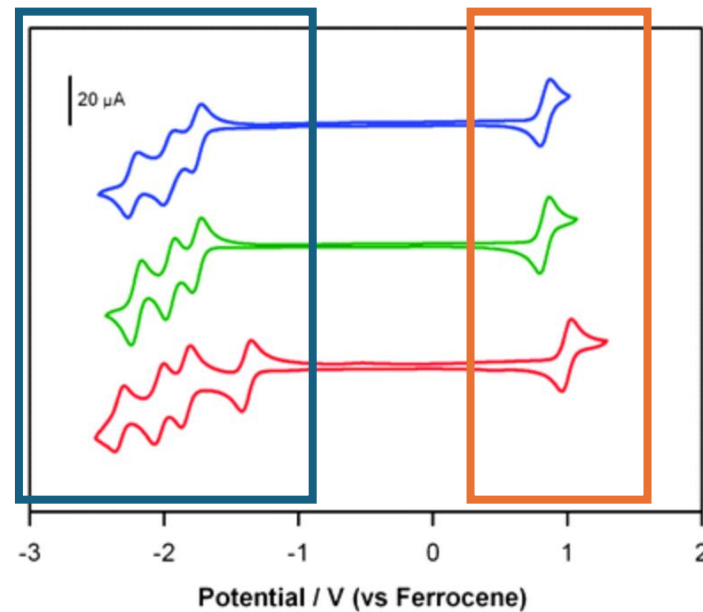
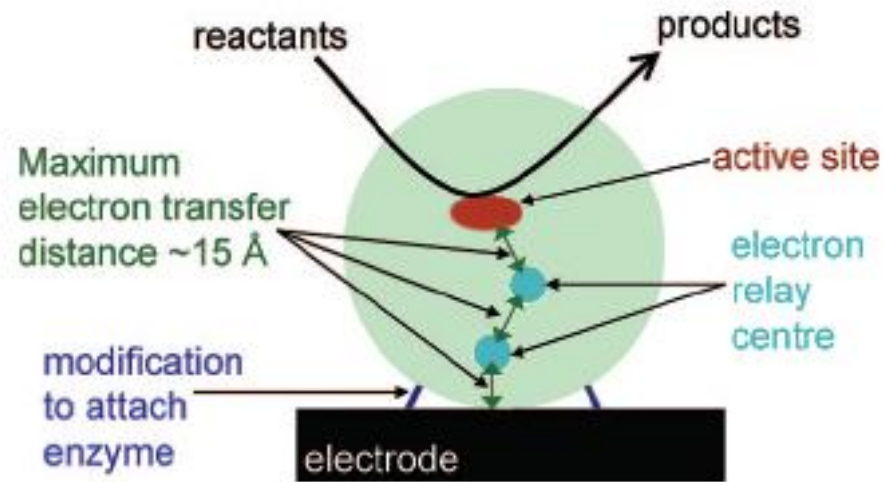


Fig. 3 Cyclic voltammetry of **6** (top), **1** (middle) and **5** (bottom) in CH_3CN containing 0.1 M TBAPF_6 at a 3 mm diameter GC electrode. In each case, the concentration of the complex was 1 mM and the scan rate was 0.1 V s^{-1} .

Voltamétrie cyclique:

Voltamétrie en couche mince

- Dans les cas où l'on a de très petits volumes de solution, ou que les espèces rédox sont adsorbées sur l'électrode, on utilisera plutôt le formalisme de la **voltamétrie en couche mince**.
- On rencontre souvent la voltamétrie en couche mince dans l'étude de la cinétique des réactions enzymatiques (rédox). Dans ce cas, les enzymes sont directement adsorbées sur l'électrode de travail.



Chem. Rev. 2008, 108, 2439–2461

Enzymes as Working or Inspirational Electrocatalysts for Fuel Cells and Electrolysis

James A. Cracknell, Kylie A. Vincent, and Fraser A. Armstrong*

Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, University of Oxford, South Parks Road, Oxford OX1 3QR, United Kingdom

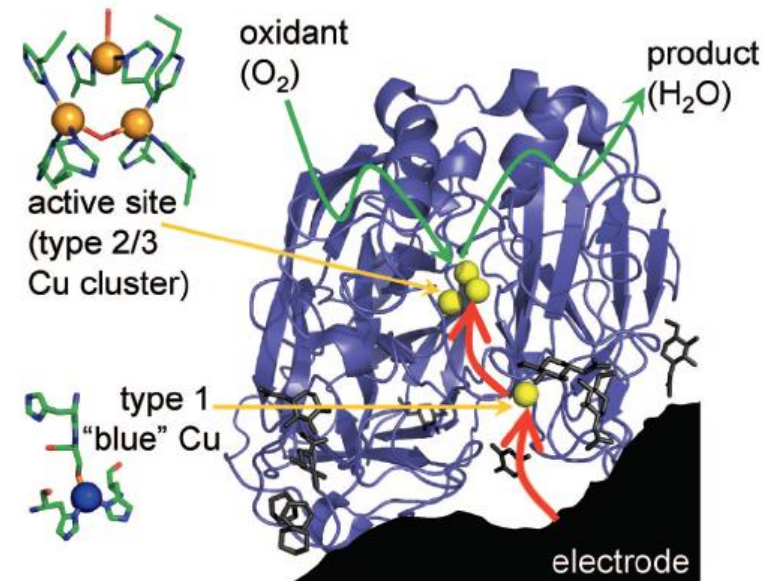


Figure 5. Ribbon representation of the crystal structure of *T. versicolor* laccase (PDB code 1KYA; structure solved by Bertrand et al.¹⁰⁹) showing the protein superstructure in blue and the copper atoms as yellow spheres.

Voltamétrie cyclique:

Voltamétrie en couche mince

- Dans un système de voltamétrie en couche mince, les hypothèses sur les concentrations des espèces réduites et oxydées sont:

$$c_R(x, 0) = c_R$$

$$c_O(x, 0) = c_O \cong 0$$

- De plus, comme pour une voltamétrie cyclique, les concentrations à l'électrode sont fixées par l'équation de Nernst:

$$\frac{c_R(0, t)}{c_O(0, t)} = \exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'} + vt)}{RT}\right)$$

- La différence par rapport au cas de la voltamétrie cyclique est que le volume de solution n'est pas considéré comme très grand par rapport au volume de la couche de diffusion. Ainsi, les variations de concentration liées aux réactions à l'électrode ne peuvent plus être négligées. Ceci mène à la condition suivante:

$$c_{tot} = c_R(t) + c_O(t)$$

- Par substitution dans l'équation de Nernst on obtient:

$$c_R(t) = c_{tot} \frac{\exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'} + vt)}{RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'} + vt)}{RT}\right)}$$

Voltamétrie cyclique:

Voltamétrie en couche mince: courbe courant-tension

- Par rapport à la voltamétrie cyclique, il est facile de trouver une expression pour la relation courant tension. En effet, le courant mesuré à l'électrode est donné par:

$$I = -nFV \left(\frac{dc_R(t)}{dt} \right)$$

- Ainsi, la dérivée de l'expression obtenue en bas de la slide précédente donne directement la relation courant tension d'une voltamétrie en couche mince. On a donc:

$$I = -nFV \left(\frac{dc_R(t)}{dt} \right) = -nFV c_{\text{tot}} \left(\frac{d}{dt} \frac{\exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'} + vt)}{RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'} + vt)}{RT}\right)} \right)$$

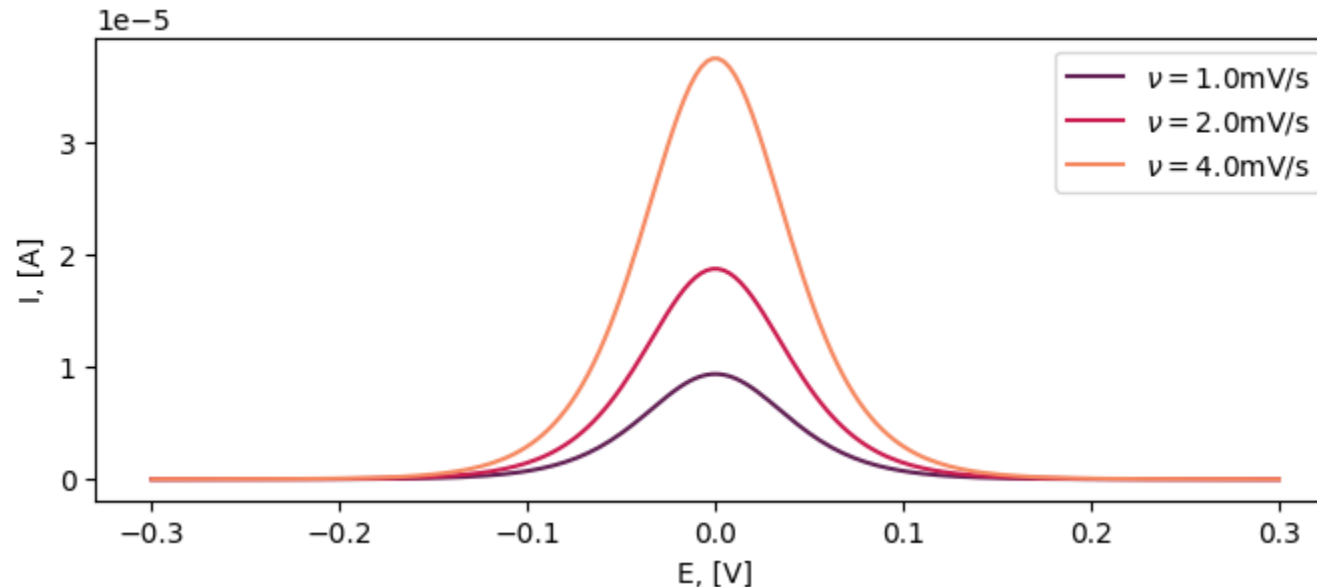
$$= -\frac{n^2 F^2 v V c_{\text{tot}}}{RT} \left(\frac{\exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'})}{RT}\right)}{\left(1 + \exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'})}{RT}\right)\right)^2} \right)$$

Voltamétrie cyclique:

Voltamétrie en couche mince: courbe courant-tension

- L'équation de la courbe courant-tension nous montre que contrairement à la voltamétrie cyclique, le pic de courant est directement proportionnel à la vitesse de balayage ν . De plus, les courbes sont symétriques et centrées sur le potentiel formel $E^{0'}$.

$$I(t) = -\frac{n^2 F^2 \nu V c_{tot}}{RT} \left(\frac{\exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'})}{RT}\right)}{\left(1 + \exp\left(-\frac{nF(E - E^{0'})}{RT}\right)\right)^2} \right)$$



Voltamétrie cyclique:

Voltamétrie en couche mince: réactions irréversibles

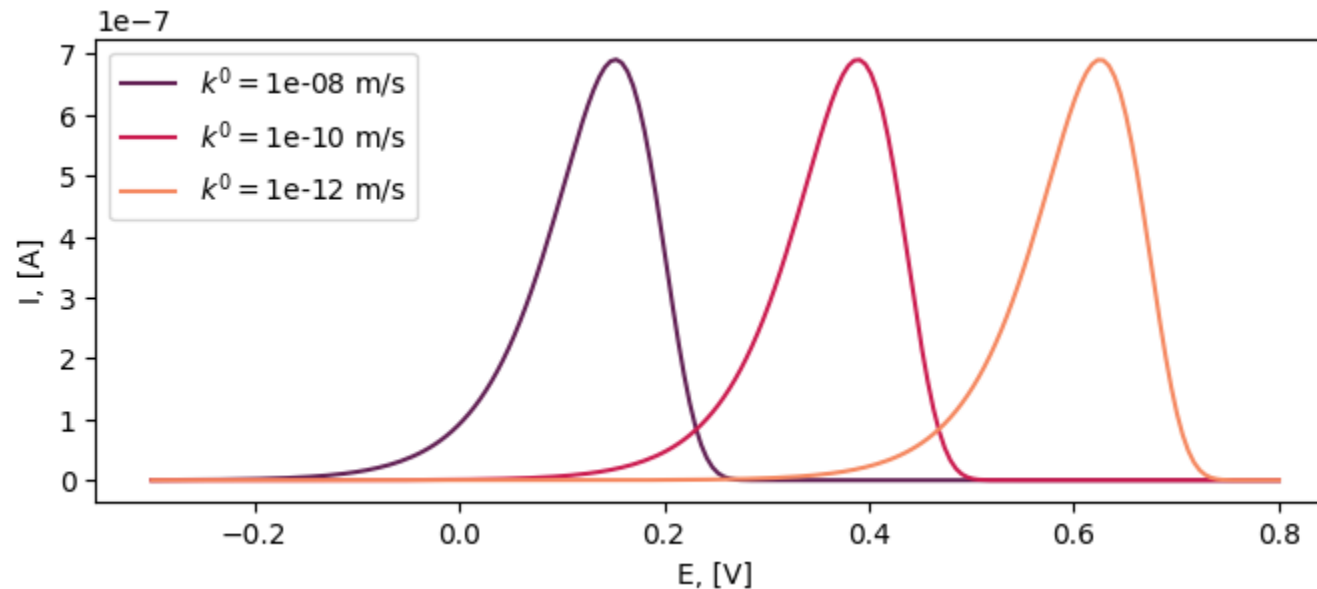
- Pour le cas d'une réaction irréversible, on peut montrer que le courant est donné par l'équation suivante:

$$I(t) = nFAk^0 c_{tot} \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT} - \frac{K_{cm}}{\alpha} \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}\right)\right)$$

- où K_{cm} est appelée «**constante de couche mince**» et est donné par:

$$K_{cm} = \frac{RTAk^0}{nFvV}$$

- En traçant les courbes courant-tension pour plusieurs valeurs de k^0 , on voit clairement la déformation de la courbe liée à la cinétique ralentie.



Voltamétrie cyclique :

Concepts à comprendre:

- Conditions aux limites des équations différentielles de la voltamétrie cyclique.
 - Représenter schématiquement les conditions aux limites d'une voltamétrie cyclique.
- Points remarquables d'une voltamétrie cyclique.
 - Potentiel initial
 - Pied du pic de courant
 - Potentiel formel
 - Sommet du pic de courant
 - Potentiel final
 - ...
- Équation de Randles-Sevcik.
 - Influence de la vitesse de balayage
 - Du nombre d'électron échangé
- Espacement entre les pics
- Influence de la cinétique
- Voltamétrie en couche mince