

Électrochimie des solutions

Cours N°9

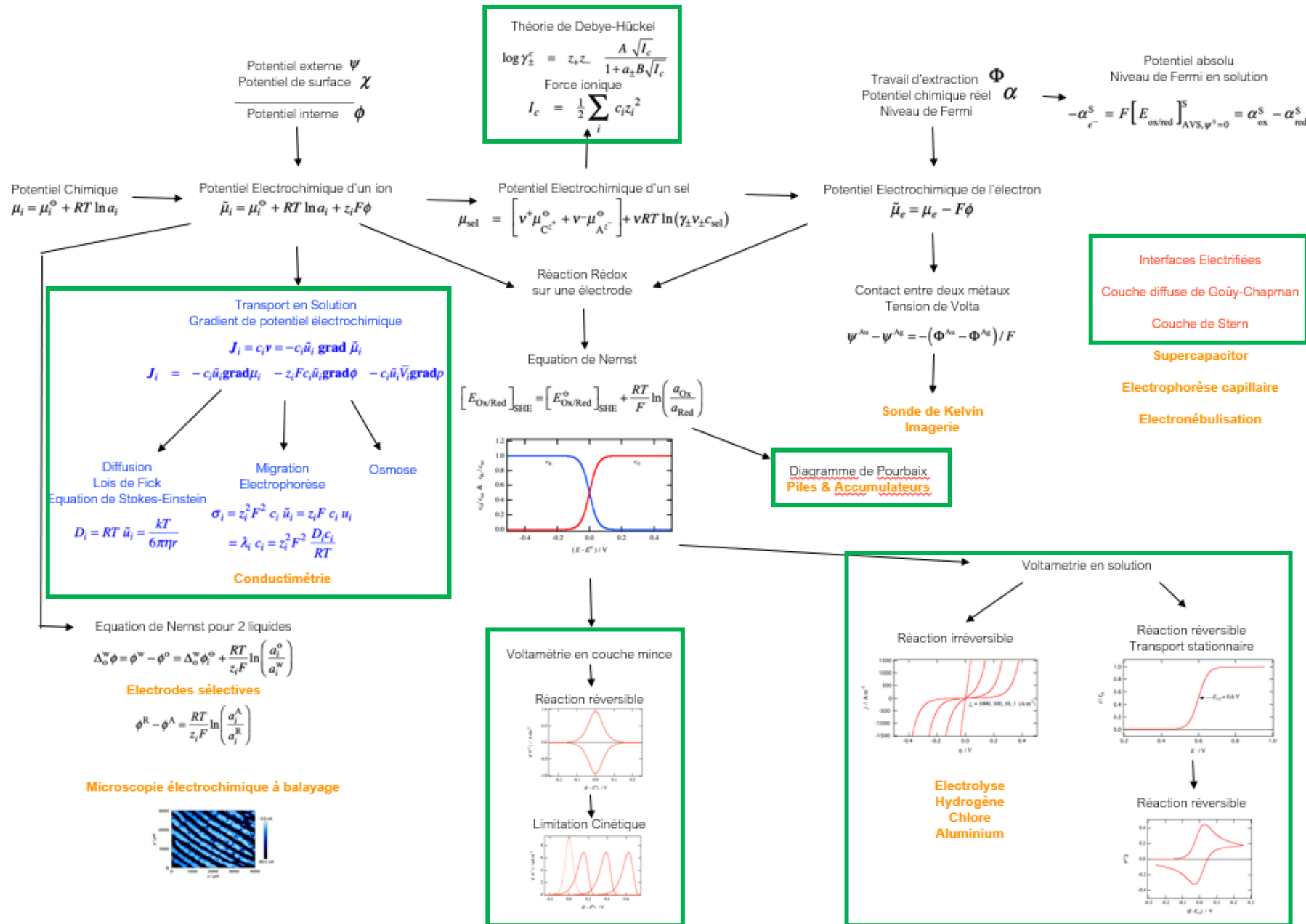
11.11.2025

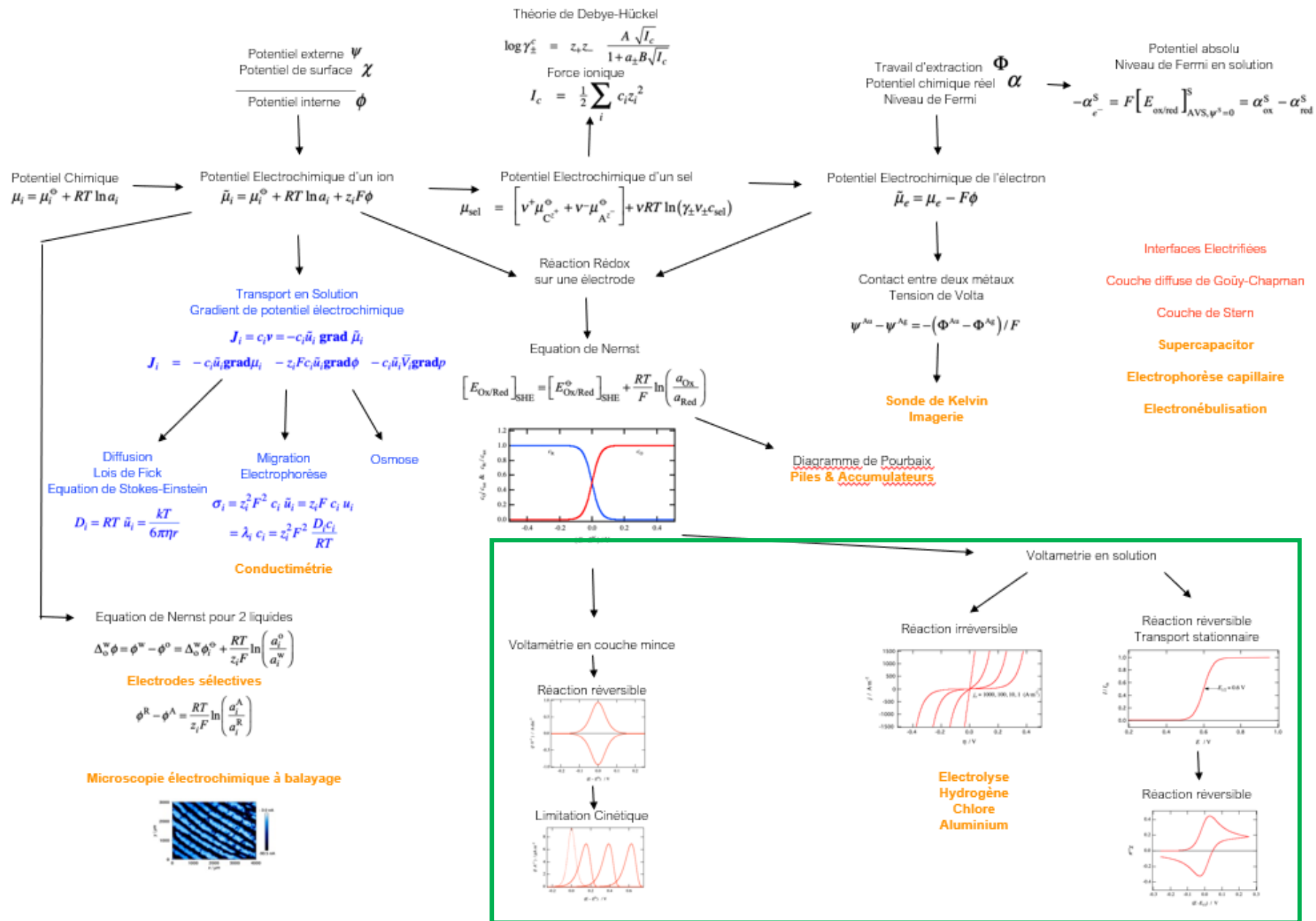
Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

pardis.naderasli@epfl.ch

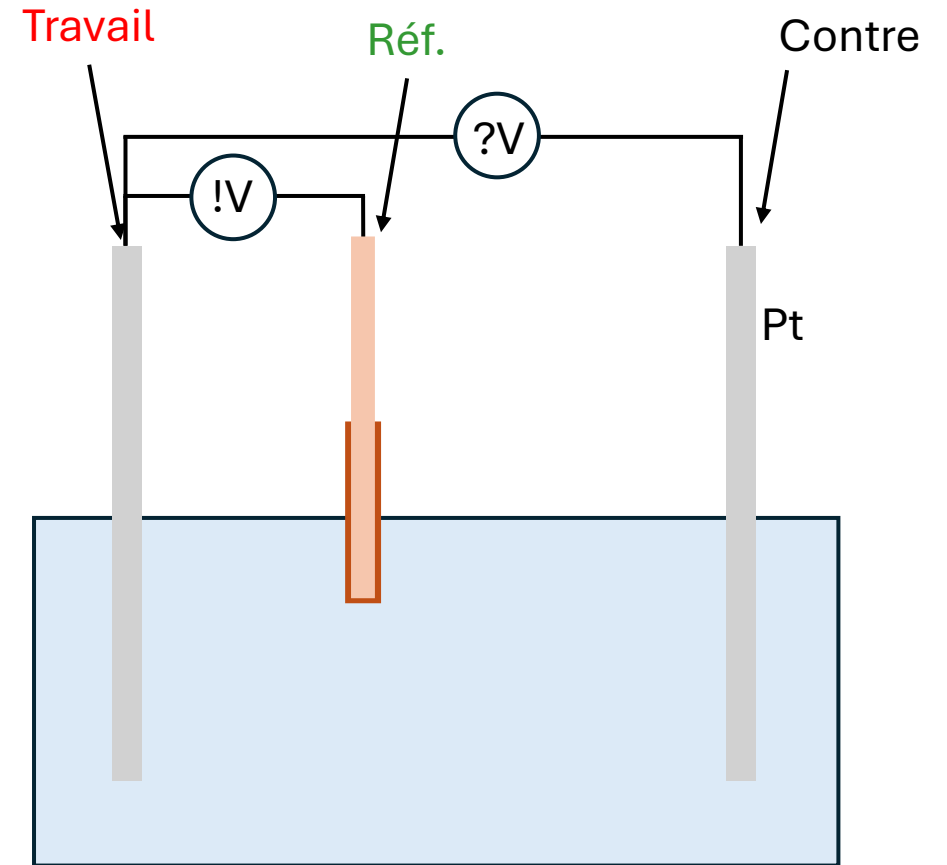
li.jiajun@epfl.ch





Interfaces électrochimiques: profile du potentiel

- Maintenant que nous avons un modèle cohérent des interfaces électrochimiques, nous pouvons aborder la distribution du potentiel à une échelle plus grande en considérant une cellule électrochimique entière.
- Comme vu précédemment, une cellule électrochimique classique comporte trois électrodes:
 - Une **électrode de travail**, où ont lieu les réactions d'oxydation/réduction que l'on souhaite étudier.
 - Une **électrode de référence**, qui permet de déterminer le potentiel de l'électrode de travail.
 - Une **contre-électrode**, qui ne sert généralement qu'à fermer le circuit pour permettre le transfert des charges.
- L'électrode de travail est polarisée en appliquant une différence de potentiel « $?V$ » entre l'électrode de travail et la contre électrode. L'électrode de référence est passive et ne fait que mesurer la différence de potentiel « $!V$ » entre l'électrode de travail et la solution.



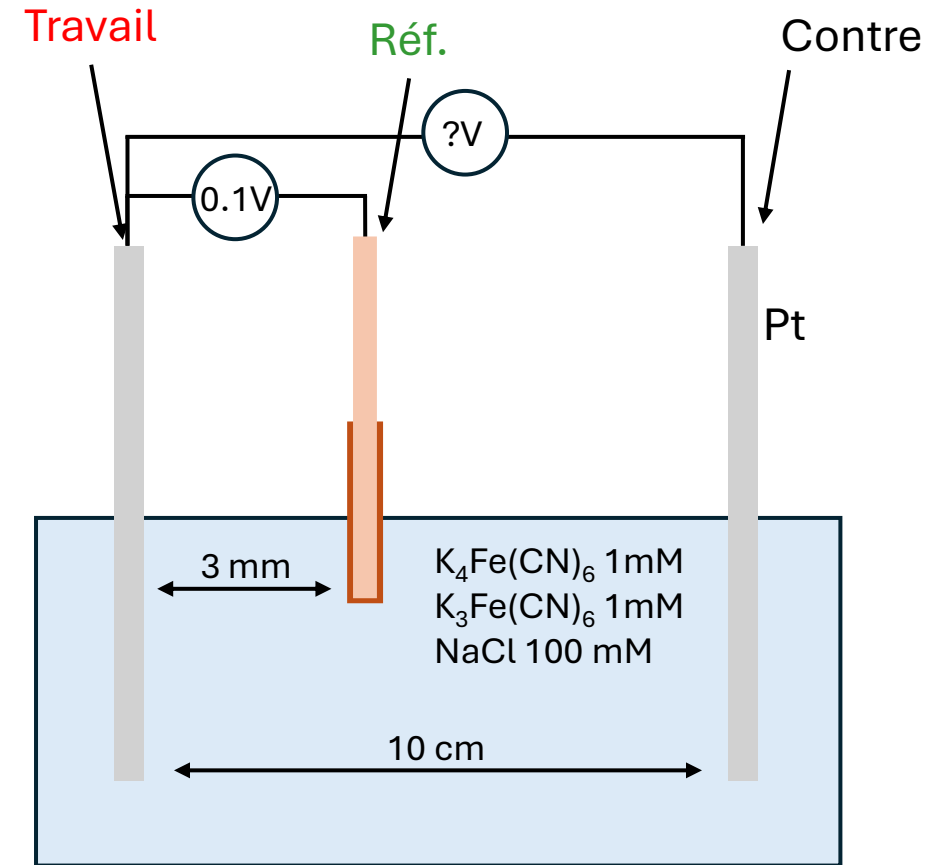
Le potentiostat applique une différence de potentiel « $?V$ » entre l'électrode de travail et la contre électrode jusqu'à ce qu'il observe la différence de potentiel voulue « $!V$ » entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Interfaces électroliées: profile du potentiel

- Admettons que l'on travaille en solution aqueuse de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1mM dans du NaCl 100 mM et que l'on applique une différence de potentiel entre l'**électrode de travail** et la **contre électrode** telle que l'on observe 0.1V entre l'**électrode de travail** et l'**électrode de référence**, toutes deux distantes de 3 mm. Les électrodes de platine ont une surface de 1 cm^2
- La conductivité de cette solution (cours précédent) est d'environ 0.02 S/cm .
- La résistance de la solution entre les électrodes sera donc:

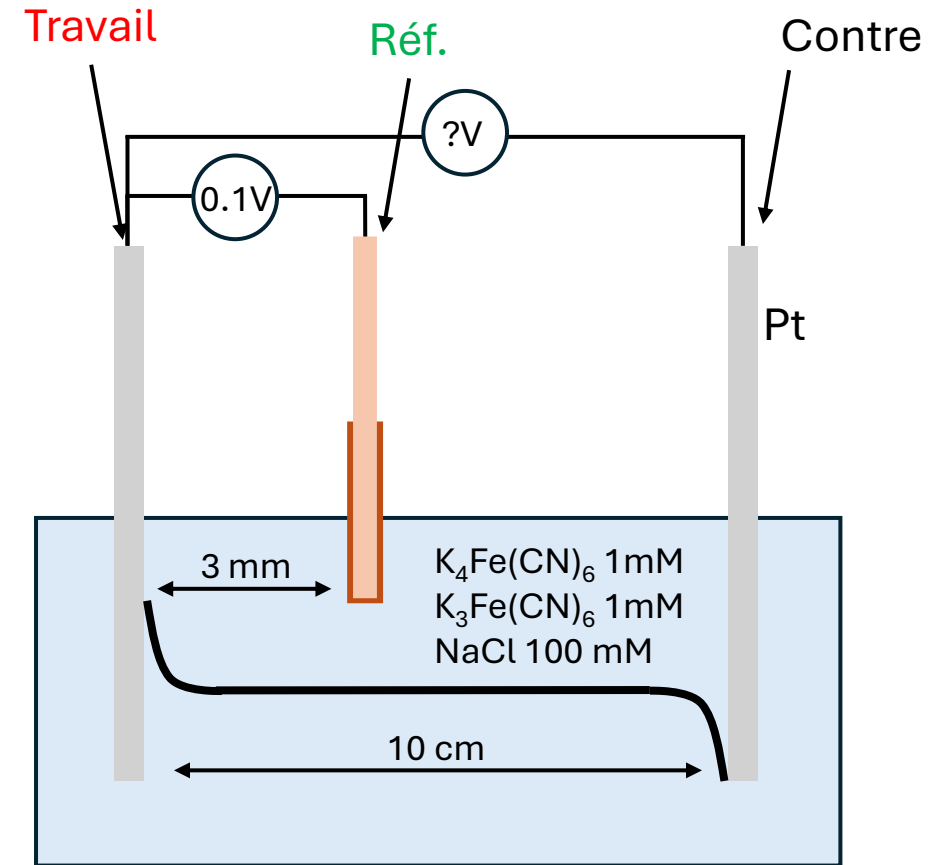
$$R = \frac{L}{\sigma A} = \frac{10 \text{ cm}}{0.02 \frac{\text{S}}{\text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}^2} = 500 \Omega$$

- Nous avons vu que la capacité des électrodes pour ces concentrations d'électrolyte étaient de l'ordre de $20 \mu\text{F/cm}^2$, les électrodes auront donc une capacité de $20 \mu\text{F}$.



Interfaces électrolysées: profile du potentiel

- Au moment où l'on impose la différence de potentiel, on observe un léger courant qui correspond à la formation de la double couche aux interfaces des électrodes.
- Comme les interfaces peuvent être vues comme des condensateurs, ce courant est un **courant capacitif**. Le **courant capacitif n'implique pas de transfert de charge** et donc pas de réaction rédox.
- Le potentiel rédox standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est $0.361 V_{\text{SHE}}$ alors que celui de l'électrode de référence est $0.222 V_{\text{SHE}}$. Le potentiel de l'électrode de travail sera donc de $0.322 V_{\text{SHE}}$, **il ne sera pas suffisant pour oxyder $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$** , il n'y aura donc pas de courant qui traversera la cellule.
- Le profile de potentiel dans la cellule sera schématiquement:



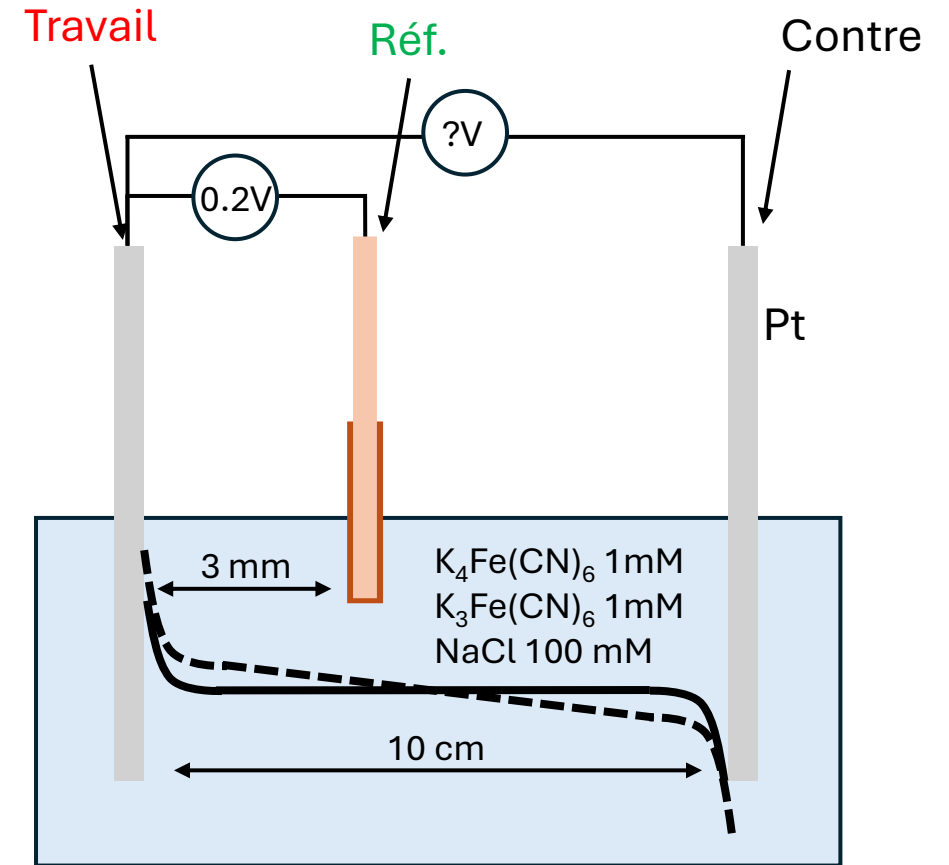
La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Interfaces électroliées: profile du potentiel

- Si l'on augmente la différence de potentiel jusqu'à ce que l'on observe une différence de potentiel de 0.2 V entre **l'électrode de travail** et **l'électrode de référence**, le potentiel de **l'électrode de travail** sera 0.422 V_{SHE} : **il permettra donc d'oxyder Fe(CN)₆⁴⁻**.
- Le courant qui sera mesuré correspondra cette fois ci effectivement à un transfert de charge, on **parle de courant faradique**.
- On peut estimer que la densité de courant sur l'électrode sera de l'ordre de 10⁻⁴ A/cm².
- Comme un courant traverse la solution, la résistance de la solution induit elle aussi une chute de potentiel, celle-ci sera donnée par la loi d'Ohm:

$$V = RI \Rightarrow V = 500 \Omega \cdot 10^{-4} A = 50 \text{ mV}$$

- Le profile de potentiel dans la cellule deviendra schématiquement:



La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Interfaces électroliées: profile du potentiel

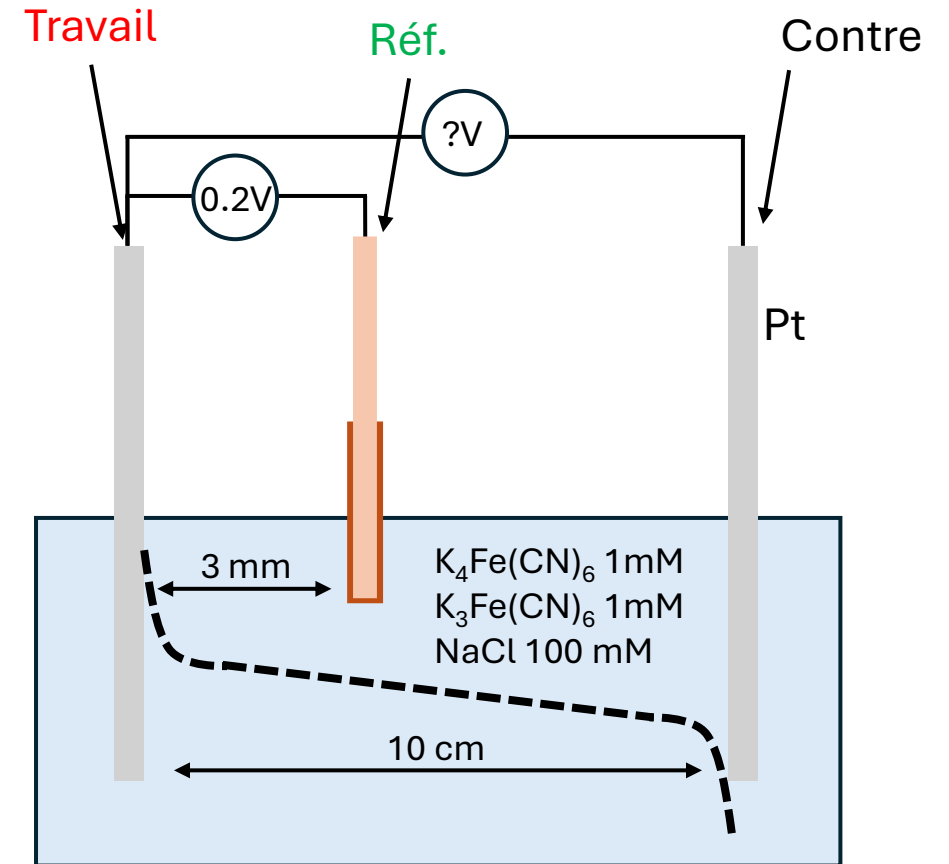
- La chute de potentiel liée à la résistance de la solution s'appelle la «**chute ohmique**».
- Sachant que l'on perd 50 mV sur 10 cm, on peut estimer que l'on perd, entre l'électrode de travail et la référence:

$$\frac{50 \text{ mV}}{10 \text{ cm}} \cdot 0.3 \text{ cm} = 1.5 \text{ mV}$$

- Ainsi, la chute de potentiel réelle à l'électrode de travail ne sera que de:

$$200 \text{ mV} - 1.5 \text{ mV} = 198.5 \text{ mV}$$

- **La chute ohmique est une erreur expérimentale.** Elle ne peut pas être complètement annulée, mais elle doit être minimisée en:
 - Augmentant la conductivité de la solution (augmenter la concentration d'électrolyte).
 - Diminuant la distance entre l'électrode de travail et la référence.



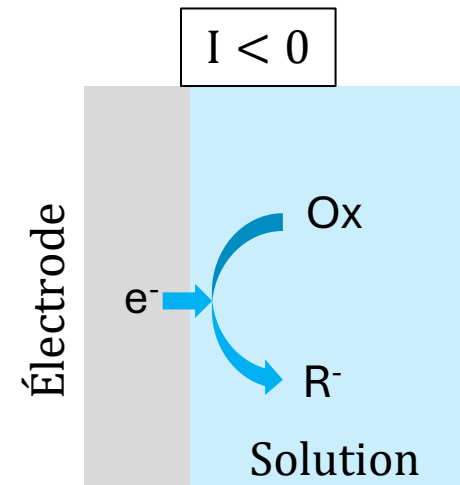
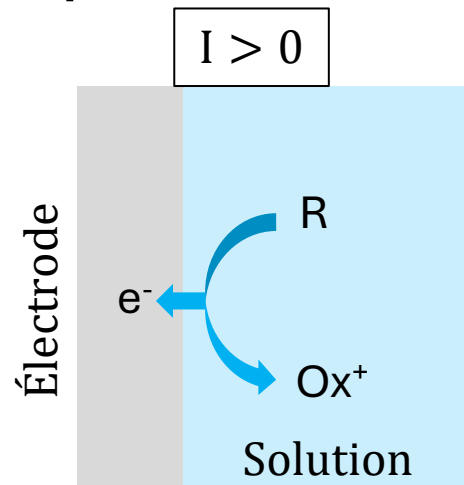
La distance sur laquelle le potentiel chute en solution est bien plus courte en réalité, de l'ordre du nm (voir slides précédentes).

Cinétique électrochimique:

- Jusqu'à présent nous n'avons considéré que les **équilibres électrochimiques**.
 - En effet, l'équation de Nernst donne le rapport des concentrations des espèces oxydées/réduites à l'équilibre thermodynamique pour un potentiel donné, mais **ne donne pas d'information sur la vitesse** à laquelle cet équilibre sera atteint.
 - Nous avons vu qu'un **aspect important des réactions électrochimiques est que l'équilibre peut être contrôlé** en modifiant le potentiel de l'électrode de travail.
- Dans ce chapitre nous allons aborder la question de la **cinétique électrochimique**.
 - Nous allons voir que de la même manière qu'il est possible de contrôler l'équilibre thermodynamique des réactions électrochimiques, **il est possible de contrôler la cinétique des réactions électrochimiques** en contrôlant le potentiel de l'électrode de travail.
- Un des aspects pratique des réactions électrochimique (en ce qui concerne la cinétique) est qu'un transfert d'électron à l'électrode (de travail) induit nécessairement un courant électrique qui peut être facilement mesuré. Ainsi, **la mesure de la cinétique des réactions électrochimiques est précise et expérimentalement aisée** .

Cinétique électrochimique:

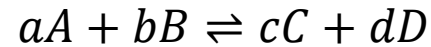
- La cinétique électrochimique caractérise **le courant mesuré à l'électrode de travail pour une différence de potentiel donnée**.
 - On parle souvent de «vitesse» du transfert d'électron mais il s'agit en réalité **d'un nombre d'électron transféré par unité de temps**.
- Lorsque l'on applique **un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre**, jusqu'au point de déclencher un transfert d'électron de la solution vers l'électrode, **on induit une oxydation caractérisée par un courant faradique positif**.
- Lorsque l'on applique **un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre** jusqu'au point de déclencher un transfert d'électron de l'électrode vers la solution, **on induit une réduction caractérisée par un courant faradique négatif**.



Cinétique électrochimique:

Rappel de cinétique chimique

- Considérons une réaction générique:



- où A , B , C et D sont des composés chimiques, et a , b , c et d sont leurs coefficients stœchiométriques.
- Cette réaction est caractérisée par les constante de vitesse k_f (forward) vers C et D , et k_b (backward) vers A et B .
- La vitesse v_f en $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$ de la réaction est:

$$v_f = -\frac{1}{|a|} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{|b|} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{|c|} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{|d|} \frac{dC_D}{dt}$$

- où C_i est la concentration de l'espèce i .
- v_f s'exprime en fonction de la constante de vitesse k_f comme:

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

- où α et β sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A et B . L'ordre global de la réaction est:

$$s = \alpha + \beta$$

Cinétique électrochimique:

Rappel de cinétique chimique

- Si $\alpha = a$ et $\beta = b$, la réaction est élémentaire (elle se produit en une seule étape). Si ce n'est pas le cas, la réaction n'est pas élémentaire, elle se produit en plusieurs étapes (il existe des intermédiaires de la réaction qui ne sont pas pris en compte).
- La vitesse de la réaction dans l'autre sens est:

$$v_b = -\frac{1}{|c|} \frac{dC_C}{dt} = -\frac{1}{|d|} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{|a|} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{|b|} \frac{dC_B}{dt}$$

- Elle peut encore une fois être exprimée en fonction de la constante de vitesse:

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

- La même remarque sur le caractère élémentaire de la réaction s'applique pour les coefficients γ et δ .

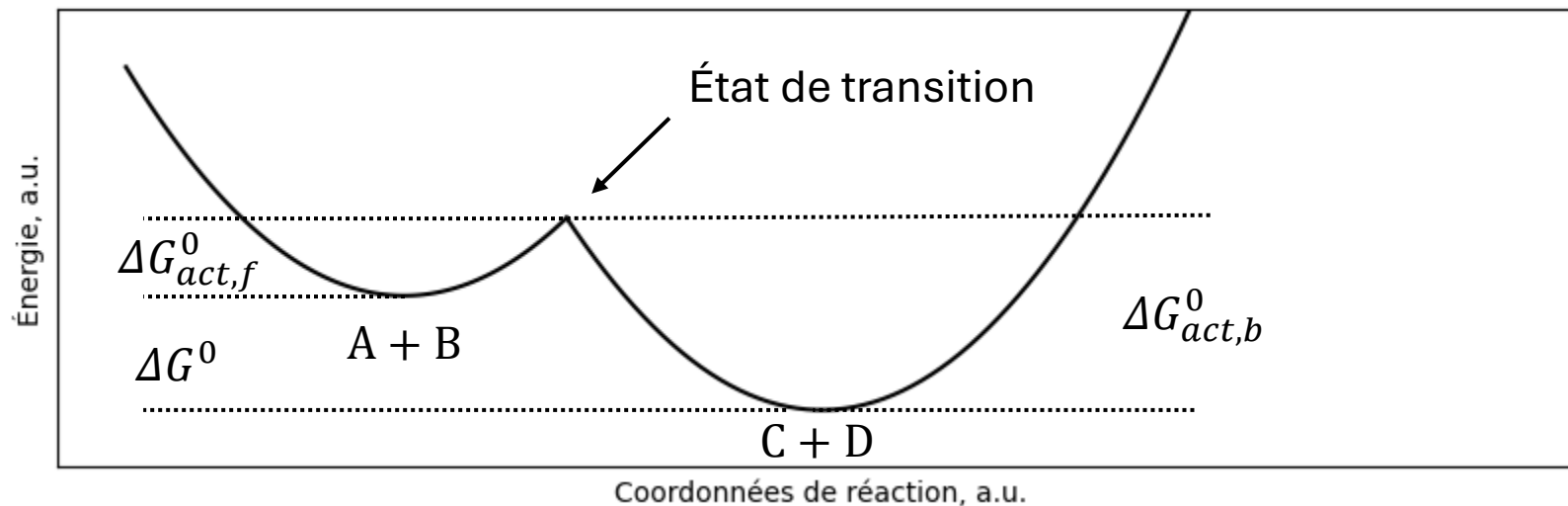
Cinétique électrochimique:

Rappel de cinétique chimique

- Pour une réaction élémentaire, il est possible de donner une valeur à la constante de vitesse en utilisant **l'équation d'Eyring**:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}^0}{RT}\right)$$

- où **κ est le coefficient de transmission**, h la constante de Planck et ΔG_{act}^0 l'énergie de Gibbs d'activation de la réaction.



Cinétique électrochimique:

Vitesse de réaction et courant

- Considérons maintenant une réaction électrochimique où l'on réduit un oxydant O pour former un réducteur R :



- Comme la réaction est interfaciale, on considère la vitesse de réaction par unité de surface:

$$v_c = -\frac{1}{AN_A} \frac{dn_O}{dt} = -\frac{1}{nAN_A} \frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{1}{AN_A} \frac{dn_R}{dt}$$

- où A est la surface de l'électrode et n_i le nombre d'espèce i réagissant.
- On voit que **la vitesse est proportionnelle à dn_{e^-}/dt** , c'est-à-dire à un courant électronique I . On a:

$$I = -\frac{F}{N_A} \frac{dn_{e^-}}{dt} = -nAFv_c \quad \longrightarrow \quad I \text{ est mesuré en A, c-à-d en C/s.}$$

- Comme pour une réaction chimique classique, la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction de la constante de vitesse comme:

$$v_c = k_c C_O$$

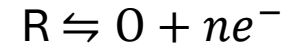
- Finalement:

$$k_c C_O = -\frac{1}{nAF} \frac{I}{dt} \Rightarrow I = -nAFk_c C_O \quad \longrightarrow \quad \text{Courant négatif car réaction cathodique}$$

Cinétique électrochimique:

Vitesse de réaction et courant

- En procédant de la même manière, on peut montrer que pour une réaction où l'on oxyde un réducteur:

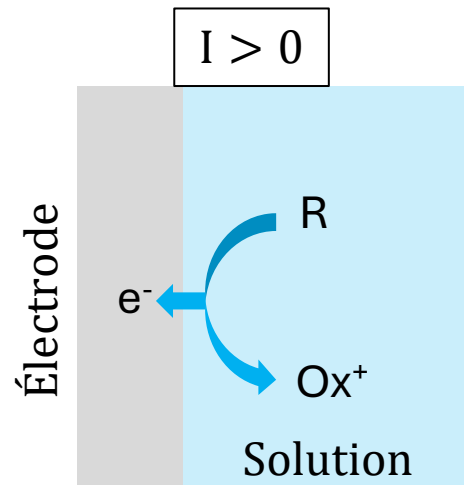


- On aura:

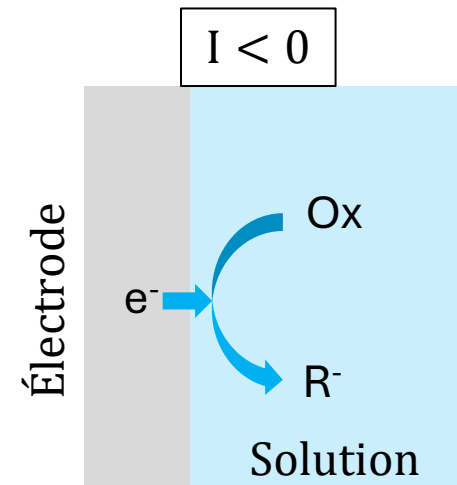
$$I = nAFk_a C_R$$

- En résumé, pour le courant anodique I_a et pour le courant cathodique I_c on a:

$$I_a = nAFk_a C_R$$



$$I_c = -nAFk_c C_O$$



Cinétique électrochimique:

Cas standard

- Faisons l'hypothèse que l'on se trouve dans le cas où $C_R = C_O$ et que la solution est **idéalement diluée**. Le potentiel d'équilibre est donc égal au potentiel rédox standard E^0 du couple R/O.

- De plus, la vitesse d'oxydation est égale à la vitesse de réduction et on a donc:

$$k_a C_R = k_c C_O$$

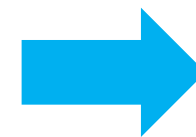
- La somme des vitesses est nulle, il n'y a pas de réaction nette. **Mais il y a bien une réaction anodique et cathodique.**
- Abaissons maintenant le potentiel interne de la solution ϕ^S d'une valeur $(E - E^0)$, on a donc:

$$\phi^S = \phi_{\text{éq}}^S - (E - E^0)$$

- Par conséquent, **les potentiels chimiques de O et R** changent respectivement de:

$$\mu_O^0 + z_O F \phi^S \Rightarrow \mu_O^0 + z_O F \left(\phi_{\text{éq}}^S - (E - E^0) \right)$$

$$\mu_R^0 + z_R F \phi^S \Rightarrow \mu_R^0 + z_R F \left(\phi_{\text{éq}}^S - (E - E^0) \right)$$

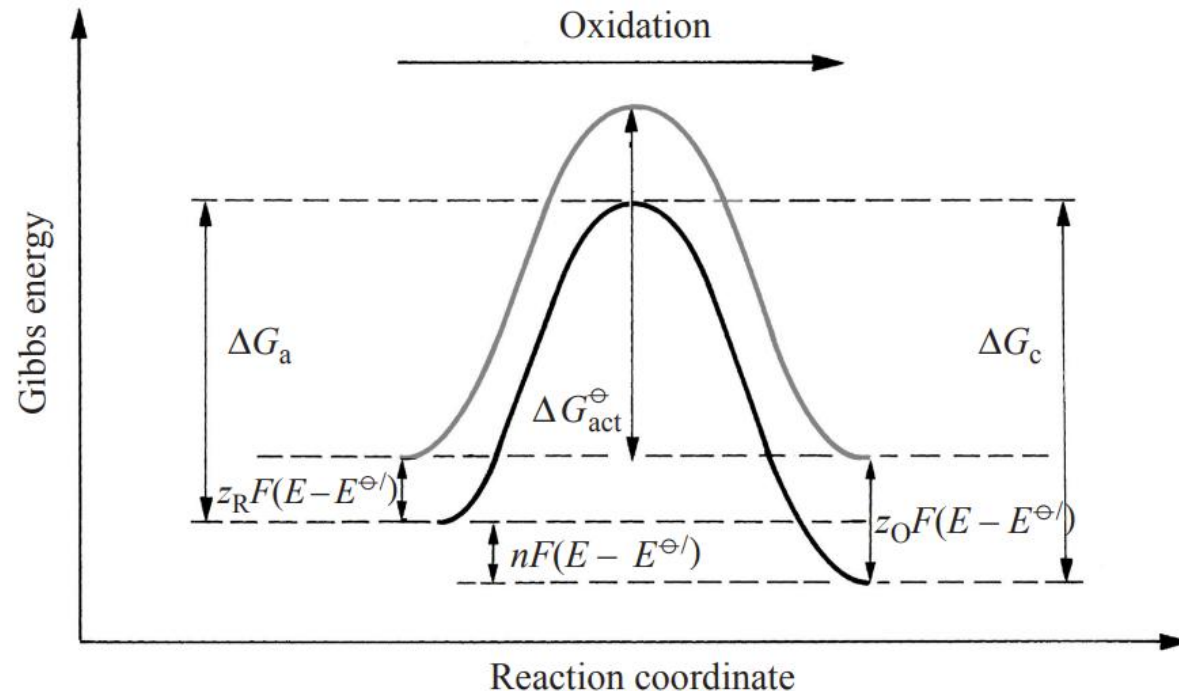


$z_O \neq z_R$: les potentiels chimiques ne changent pas de la même valeur.

Cinétique électrochimique:

Coefficient de transfert de charge

- On peut représenter schématiquement l'effet du changement de potentiel interne de la solution sur le profile énergétique de la réaction.
- Il est important de se rendre compte que **l'énergie de l'état de transition va s'abaisser d'une valeur inconnue, mais comprise entre $z_R F(E - E^0)$ et $z_O F(E - E^0)$** . Comme $z_O - z_R = n$, l'énergie d'activation est abaissée de $\alpha n F(E - E^0)$, où α est un nombre compris en 0 et 1.
- α est appelé «**coefficient de transfert de charge**» et représente la fraction d'énergie opérant sur l'état de transition.



Cinétique électrochimique:

Constantes de vitesse anodique et cathodique

- La conséquence du changement de potentiel interne de la solution **sur l'énergie d'activation** sera donc pour la réaction anodique:

$$\Delta G_a = \Delta G_{act}^0 - \alpha nF(E - E^0)$$

- Et pour la réaction cathodique:

$$\Delta G_c = \Delta G_{act}^0 + (1 - \alpha)nF(E - E^0)$$

- En reprenant l'expression de **la constante de vitesse du modèle d'Eyring** (slide 13) on a:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}^0}{RT}\right) \Rightarrow k'_a = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}^0 - \alpha nF(E - E^0)}{RT}\right)$$
$$\Rightarrow k'_c = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}^0 + (1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right)$$

- On peut alléger les expressions de droite en définissant **une constante de vitesse standard** pour le cas standard, soit:

$$k^0 = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{act}^0}{RT}\right)$$

La constante de vitesse standard correspond au cas où la barrière d'activation est symétrique.

- Et donc:

$$k'_a = k^0 \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right) \qquad k'_c = k^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right)$$

Cinétique électrochimique:

Courant total

- Les résultats précédents démontrent ce qui a été affirmé en introduction: **la cinétique des réactions électrochimiques peut être contrôlée par l'application d'une différence de potentiel entre l'électrode et la solution.**
- En utilisant les résultats de la slide précédente, on peut exprimer le courant total à l'électrode:

$$I = nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right) - c_O \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right) \right]$$

- Comme dans le cas standard $c_R = c_O = c$ on a finalement:

$$I = nFAk^0 c \left[\exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^0)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^0)}{RT}\right) \right]$$

- Cette équation montre que **plus E sera supérieur à E^0 , plus le courant anodique sera grand et plus le courant cathodique sera négligeable**, l'inverse se produira dans le cas où E sera inférieur à E^0 .

Cinétique électrochimique:

Cas général

- Dans le cas général $c_R \neq c_O$. Cependant, à l'équilibre, **les vitesses d'oxydation et de réduction à l'électrode sont toujours égales.**

$$k_a c_R = k_c c_O$$

- L'inégalité des concentrations implique que **les constantes de vitesse de peuvent pas être égales.**
- En utilisant encore l'équation d'Eyring, mais en y incorporant les coefficients d'activité des réactifs (γ_R et γ_O) et du complexe activé (γ^\ddagger), on obtient:

$$v = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_R}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{\text{eq}}}{RT}\right) c_R - \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_O}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{\text{eq}}}{RT}\right) c_O$$

- À l'équilibre, $v = 0$ et donc:

$$\Delta G_c^{\text{eq}} = \Delta G_a^{\text{eq}} + RT \ln\left(\frac{\gamma_O c_O}{\gamma_R c_R}\right)$$

- De nouveau, si l'on déplace le potentiel de l'électrode d'une valeur $E - E_{eq}$ les énergies d'activation seront déplacées comme:

$$\Delta G_a = \Delta G_a^{\text{eq}} - \alpha n F (E - E^{\text{eq}})$$

$$\Delta G_c = \Delta G_c^{\text{eq}} + (1 - \alpha) n F (E - E^{\text{eq}})$$

Cinétique électrochimique:

Cas général

- À partir des deux expressions reliant l'énergie d'activation à la variation de potentiel, nous pouvons exprimer les variations des constantes de vitesse. Ainsi:

$$k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \qquad k_c = k_c^0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F E}{RT}\right)$$

- Où tous les termes indépendants de E sont regroupés dans les constantes k_a^0 et k_c^0 soit:

$$\begin{aligned} k_a &= \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_R}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{eq} - \alpha n F (E - E^{eq})}{RT}\right) \\ &= \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_R}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{eq} + \alpha n F E^{eq} - \alpha n F E}{RT}\right) \\ &= \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{\gamma_R}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{eq} + \alpha n F E^{eq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \\ &= k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) \end{aligned}$$



Même procédure pour k_c .

Cinétique électrochimique:

Cas général

- Au potentiel rédox formel $E^{0'}$, les concentrations interfaciales sont égales et la barrière d'activation est symétrique. On rappelle la définition du potentiel rédox formel :

$$E_{O/R} = E_{O/R}^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_O c_O}{\gamma_R c_R} \right) = E_{O/R}^0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right) + RT \ln \left(\frac{c_O}{c_R} \right) = E_{O/R}^{0'} + RT \ln \left(\frac{c_O}{c_R} \right)$$

- Les constantes de vitesse anodique k_a et cathodique k_c sont égales à la constante de vitesse standard k^0 . Ceci permet de calculer les constantes k_a^0 et k_c^0 car:

$$k^0 = k_a^0 \exp \left(\frac{\alpha n F E^{0'}}{RT} \right) = k_c^0 \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F E^{0'}}{RT} \right)$$

- Le courant total s'écrit alors:

$$I = nFA \left[k_a^0 c_R \exp \left(\frac{\alpha n F E}{RT} \right) - k_c^0 c_O \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F E}{RT} \right) \right]$$

- ou autrement:

$$I = nFAk^0 \left[c_R \exp \left(\frac{\alpha n F (E - E^{0'})}{RT} \right) - c_O \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F (E - E^{0'})}{RT} \right) \right]$$

Cinétique électrochimique:

Sur-tension et courant d'échange

- En général, on exprime le courant en fonction de la sur-tension η imposée au système:

$$\eta = E - E_{eq}$$

- Le potentiel d'équilibre du système est donné par l'équation de Nernst:

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

- où c_O^∞ et c_R^∞ sont les concentrations en oxydant et en réducteur loin de la surface de l'électrode.
- En introduisant la différence de potentiel entre l'électrode et le potentiel rédox formel, on a:

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

- On peut finalement exprimer le courant en fonction de l'écart de potentiel imposé au système:

$$I = I_0 \left[\frac{c_R}{c_R^\infty} \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \frac{c_O}{c_O^\infty} \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right]$$

Démonstration
slide suivante

où

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

- Est le «**courant d'échange**», c'est à dire le courant anodique ou la valeur absolue du courant cathodique traversant l'interface à l'équilibre.

Cinétique électrochimique:

Surtension et courant d'échange, démonstration

- On part de l'expression dérivée slide 22:

$$I = nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF(E - E^{0'})}{RT}\right) - c_O \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF(E - E^{0'})}{RT}\right) \right]$$

- On introduit dans l'équation la relation suivante:

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

- Et l'on obtient:

$$\begin{aligned} I &= nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT} + \alpha \ln\left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)\right) - c_O \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} - (1 - \alpha) \ln\left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)\right) \right] \\ &= nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT} + \ln\left(\left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^\alpha\right)\right) - c_O \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} + \ln\left(\left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^{(\alpha-1)}\right)\right) \right] \\ &= nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^\alpha - c_O \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT}\right) \left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^{(\alpha-1)} \right] \end{aligned}$$

Cinétique électrochimique:

Surtension et courant d'échange, démonstration

$$\begin{aligned} &= nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^\alpha - c_O \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \left(\frac{c_O^\infty}{c_R^\infty}\right)^{(\alpha-1)} \right] \\ &= nFAk^0 \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) c_O^{\infty\alpha} c_R^{\infty-\alpha} - c_O \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) (c_O^\infty)^{(\alpha-1)} (c_R^\infty)^{(1-\alpha)} \right] \\ &= nFAk^0 c_O^{\infty\alpha} \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) c_R^{\infty-\alpha} - c_O \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) c_O^{\infty-1} (c_R^\infty)^{(1-\alpha)} \right] \\ &= nFAk^0 c_R^{\infty 1-\alpha} c_O^{\infty\alpha} \left[c_R \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) c_R^{\infty-1} - c_O \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) c_O^{\infty-1} \right] \\ &= nFAk^0 c_R^{\infty 1-\alpha} c_O^{\infty\alpha} \left[\frac{c_R}{c_R^\infty} \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \frac{c_O}{c_O^\infty} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \end{aligned}$$

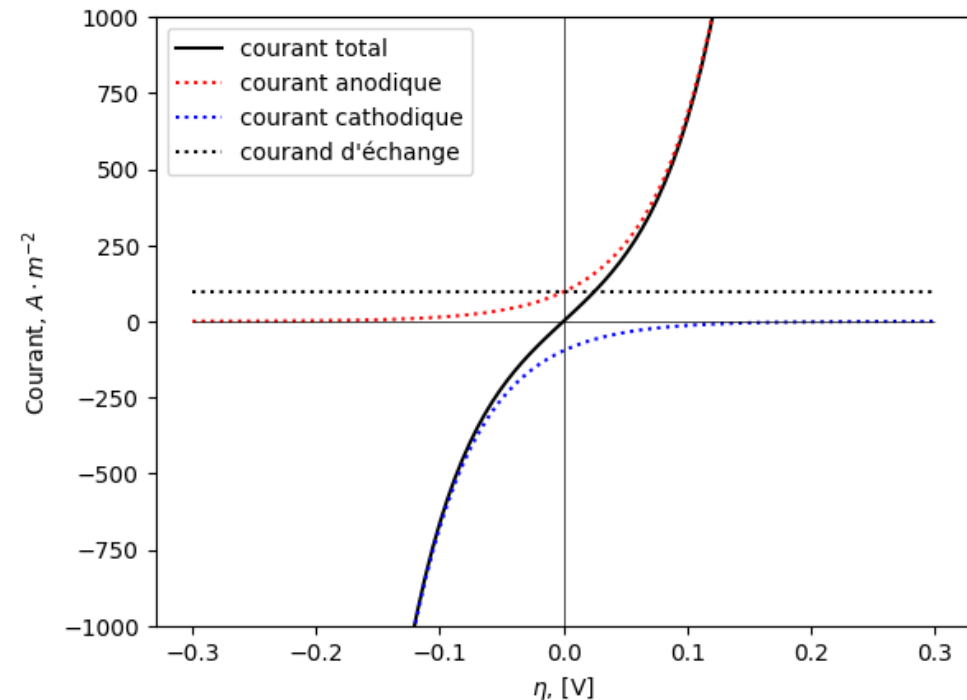
Cinétique électrochimique:

Équation de Butler-Volmer

- Si l'on considère que le courant à l'électrode est suffisamment faible pour que les concentrations surfaciques soient égales aux concentrations en solution, l'équation précédente peut se simplifier:

$$I = I_0 \left[\frac{c_R}{c_R^\infty} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{c_O}{c_O^\infty} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \xrightarrow{c_R=c_R^\infty, c_O=c_O^\infty} I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right]$$

- L'équation de droite est **l'équation de «Butler-Volmer»** et est l'équation principale de la cinétique électrochimique.
- La figure ci-contre montre le courant total, le courant anodique et le courant cathodique prédit par l'équation de Butler-Volmer pour des valeurs expérimentales typiques ($k^0 = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$, $\alpha = 0.5$).
- On voit que les courants anodique/cathodique deviennent rapidement négligeables à $\eta < 0$ ou $\eta > 0$.



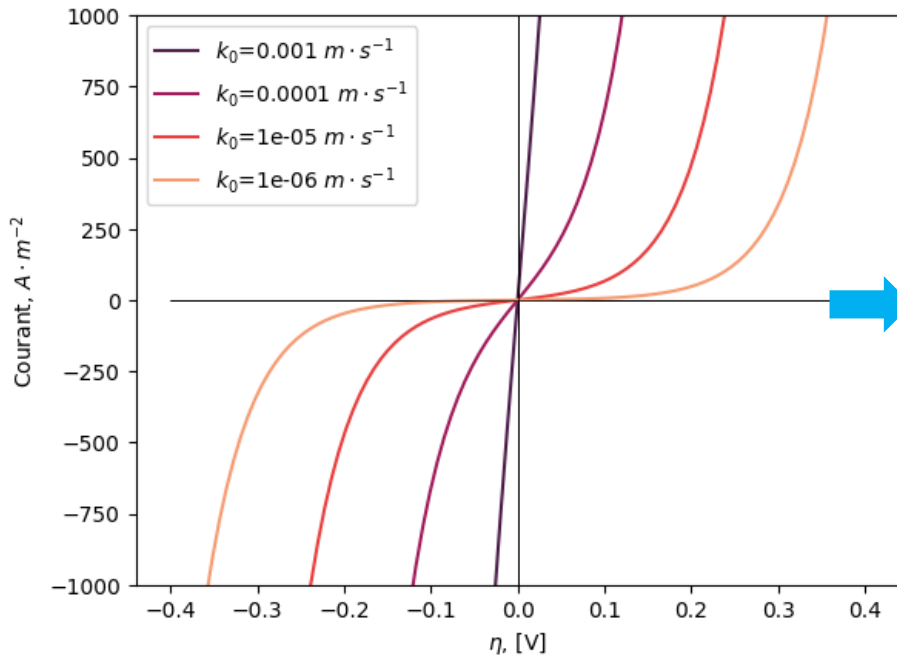
Cinétique électrochimique:

Courant d'échange et coefficient de transfert de charge

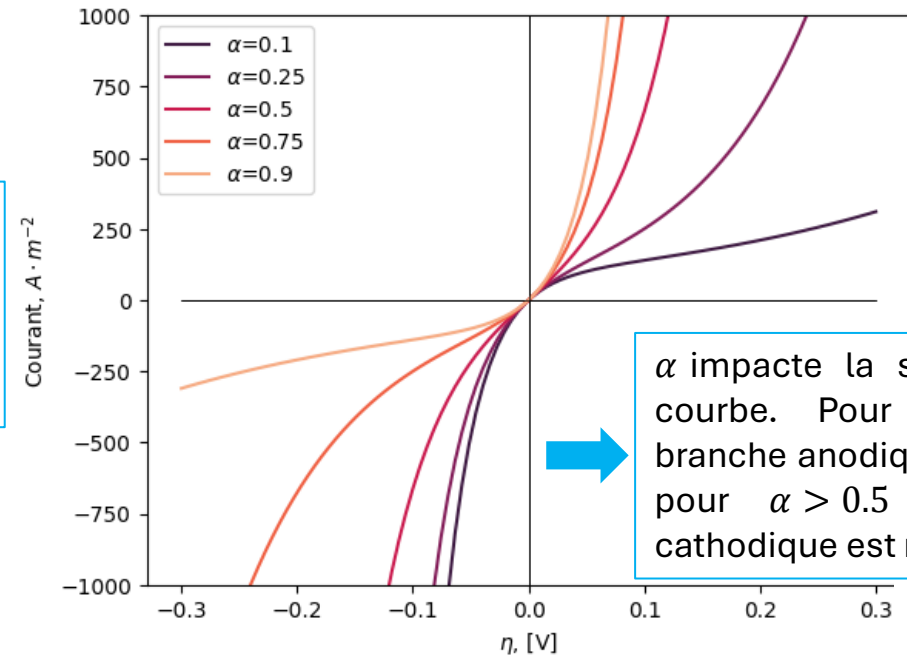
- Les principaux paramètres de l'équation de Butler-Volmer sont **la constante de vitesse k^0** (incluse dans le courant d'échange) et **le coefficient de transfert de charge α** .

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right], I_0 = n F A k^0 c_R^{\infty 1-\alpha} c_O^{\infty \alpha}$$

- Les deux figures ci-dessous montrent l'impact de la variation de chacun de ces paramètres:



Pour des constantes de vitesse élevées, une petite variation de potentiel a un impact très fort sur le courant.



α impacte la symétrie de la courbe. Pour α < 0.5, la branche anodique est ralentie, pour α > 0.5 la branche cathodique est ralentie.

Cinétique électrochimique:

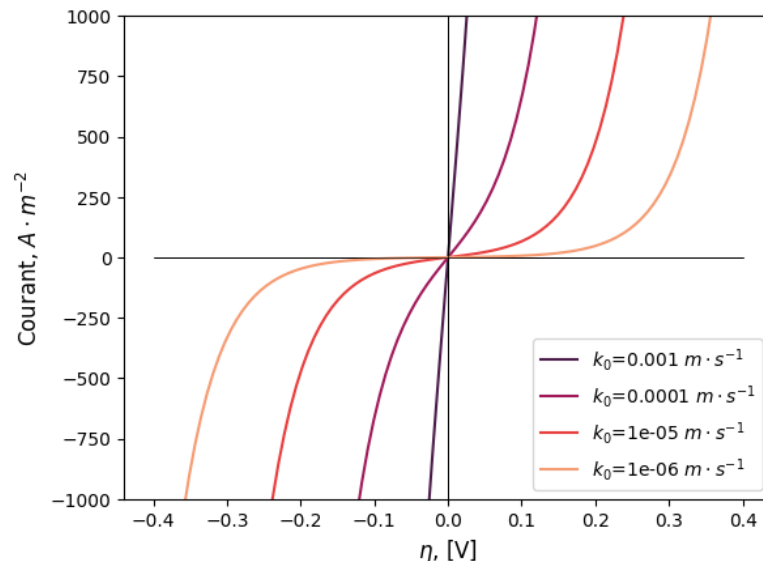
Graphes de Tafel

- L'équation de Butler-Volmer prédit une **dépendance exponentielle** du courant envers la surtension. Ainsi, de petites variations de η peuvent entraîner des augmentations de courant de plusieurs ordres de grandeur.
- Pour une valeurs moyenne de $\alpha = 0.5$ et $n = 1$ et une surtension de 1V on voit que:

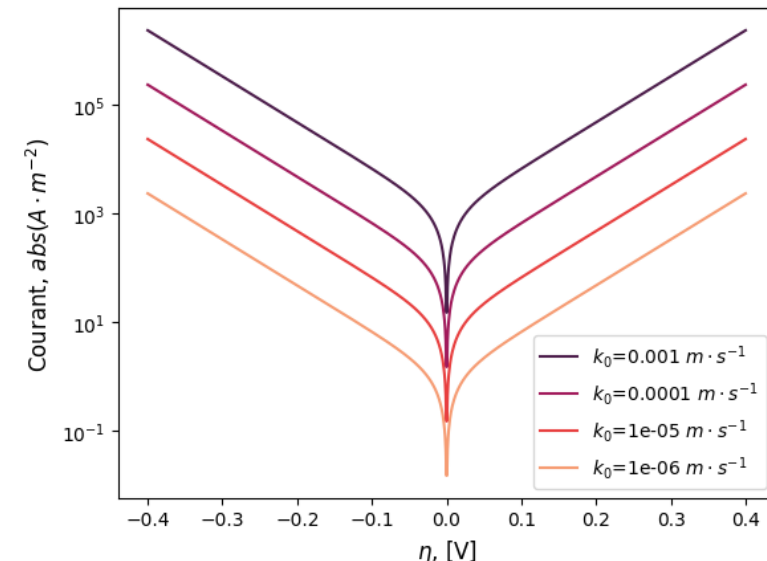
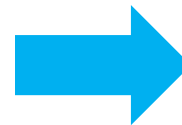
$$I \cong I_0 \exp\left(\frac{0.5F}{RT}\right) \Rightarrow \frac{I}{I_0} \cong \exp\left(\frac{0.5F}{RT}\right) \cong 2.85 \cdot 10^8$$

Une surtension de 1V augmente le courant de 8 ordres de grandeur.

- Pour cette raison, les courbes de Butler-Volmer sont souvent tracées en échelle logarithmique (pour le courant). On obtient ainsi des **graphes de Tafel**:




Graphes de Tafel



Cinétique électrochimique:

Graphes de Tafel

- L'intérêt des graphes de Tafel est double: **il permet de calculer le courant d'échange et la valeur du coefficient de transfert de charge**. En effet:

$$\begin{aligned}\ln(|I|) &= \ln \left(\left| I_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \right| \right) \\ &\cong \ln \left(\left| I_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \right| \right) \\ &\cong \ln(|I_0|) + \ln \left(\left| \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \right| \right) \\ &\cong \ln(|I_0|) + \frac{\alpha n F \eta}{RT}\end{aligned}$$


$\eta \gg 0$

- Le logarithme de l'équation de Butler-Volmer donne une droite dont l'ordonnée l'origine est $\ln(|I_0|)$ et la pente $\frac{\alpha n F}{RT}$.

Cinétique électrochimique:

Butler-Volmer, linéarisation

- Pour des valeurs de surtension faibles, l'équation de Butler-Volmer peut être linéarisée:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \xrightarrow{\eta \ll 1} I = I_0 \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} + \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right]$$

$$I = \frac{I_0 n F}{RT} \eta$$

- On voit que cette dernière équation relie un courant à une tension. Par analogie avec la loi d'Ohm, on appelle le coefficient de proportionnalité entre le courant I et la surtension η **la résistance de transfert de charge (R_{ct})**.

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

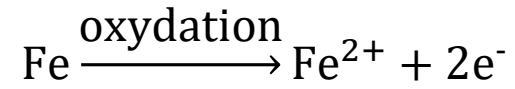
- En effet, les unités de la résistance de transfert de charge sont bien des Ohm:

$$\frac{RT}{I_0 n F} = \frac{\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \text{K}}{\text{A} \cdot \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = \frac{\text{J}}{\text{A} \cdot \text{C}} = \frac{\text{V}}{\text{A}} = \Omega$$

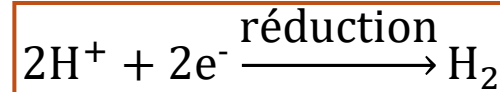
Cinétique électrochimique:

Asymétrie de réactions anodique et cathodique

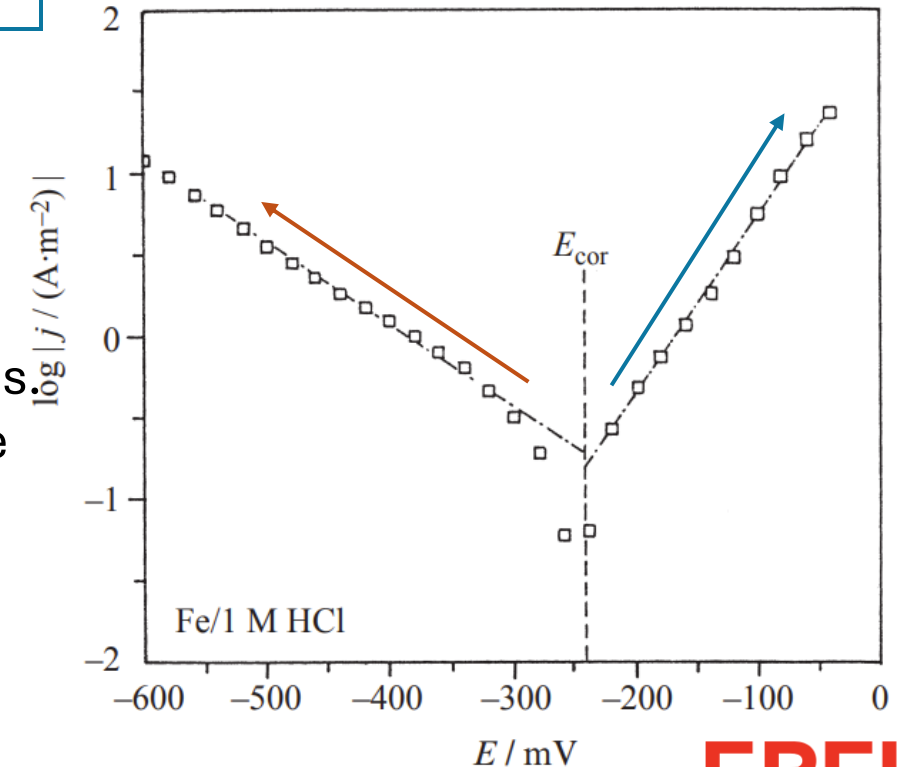
- Dans certains cas expérimentaux, il est possible que les réactions anodique (oxydation) et cathodique (réduction) **ne soit pas l'opposée l'une de l'autre**.
- C'est la cas par exemple de l'oxydation du fer dans une solution acide.
 - La réaction anodique (oxydation) sera la corrosion et dissolution de fer métallique en Fe^{2+} .



- La réaction cathodique (réduction) sera la réduction des protons en H_2 .



- Dans ce cas, le graphe de Tafel sera asymétrique:
- Le **potentiel de corrosion** est l'intersection des deux droites.
- Le **courant de corrosion** est la valeur du courant d'échange à l'intersection.



Cinétique électrochimique:

Concepts à comprendre:

- Cinétique chimique
- Courant anodique
- Courant cathodique
- État de transition
- Équation d'Eyring
- Coefficient de transfert de charge
- Courant d'échange
- Équation de Butler-Volmer
- Graphes de Tafel
- Résistance de transfert de charge