

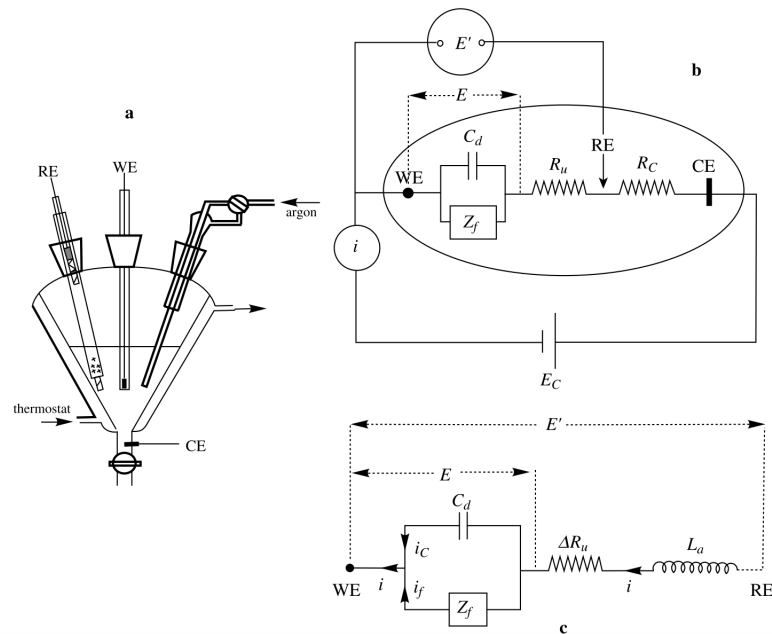
TD 2 - Electrochimie

1 Modélisation générale d'une interface électrochimique : Circuit de Randless

1. Proposer un circuit électronique équivalent à une électrode plongée dans un électrolyte.
2. On se propose de tenir compte à présent des phénomènes faradiques. A partir de la loi de Butler-Volmer, estimer la valeur d'impédance associée à une réaction de transfert d'électron.
3. On se place à présent dans le cas d'une faible surtension, donner l'expression de la résistance due au transfert de charge.
4. En déduire un circuit équivalent tenant compte des phénomènes faradiques et non-faradiques. Quel serait le comportement de ce circuit à haute et basse fréquence ?

...

On se propose de modéliser le montage à trois électrodes par le schéma suivant :



5. Faire le lien entre les différents éléments du circuit électrique modèle (figure b du schéma) et le phénomène physique qu'ils représentent.

...

On se propose maintenant d'étudier l'influence de ces différents paramètres sur l'acquisition de courbes intensité-potentiel en voltampérométrie cyclique.

6. On donne ci dessous le comportement d'un voltammogramme en fonction de la vitesse de balayage lorsqu'il y a une capacité différentielle à l'électrode. Commenter l'importance de déterminer la capacité différentielle de l'électrode.

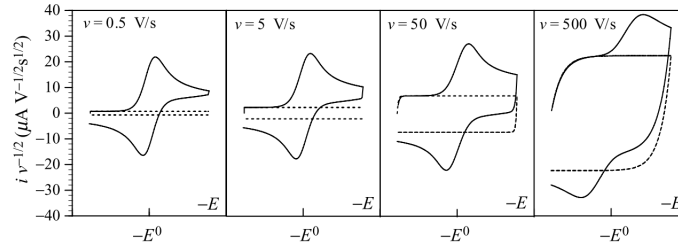


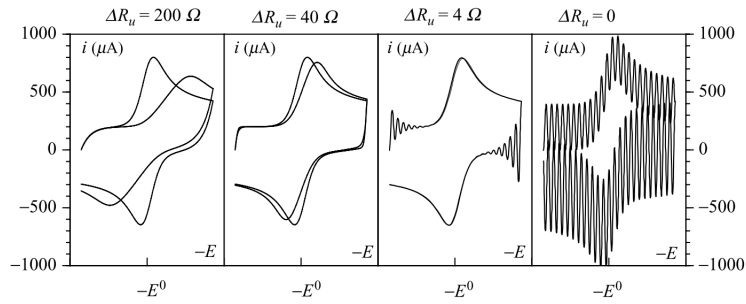
FIGURE 1.7. Faradic and double-layer charging currents for a cyclic voltammetric Nernstian wave. —, total current; ···, capacitive component. $S = 0.05 \text{ cm}^2$, $C^0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_d = 1 \mu\text{F}$, $R_u = 100 \Omega$.

...

La chute ohmique due à R_u peut être compensée artificiellement (grâce à une résistance négative) pour obtenir des voltampérogrammes où le potentiel de pic ne dépend pas de l'intensité du courant. Cela introduit néanmoins une inductance dans le système (voir figure c du schéma).

7. On donne ci dessous le comportement d'un voltammogramme en fonction de la résistance résiduelle après correction ΔR_u .

- (a) Commenter l'évolution des voltampérogrammes en fonction de ΔR_u .
- (b) Discuter de l'importance d'effectuer une correction de chute ohmique.

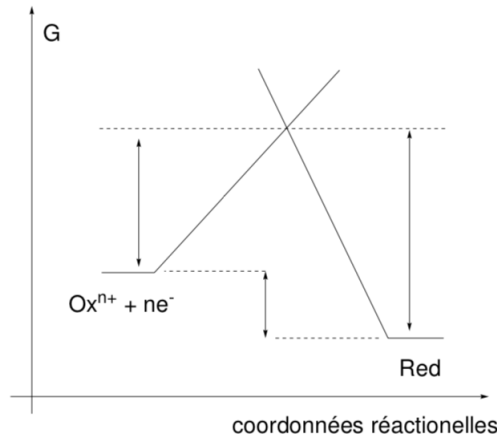


8. Décrire le fonctionnement d'une cellule de conductimétrie. Quel type de signal doit-on appliquer pour accéder de façon optimale à la conductivité de la solution ?

2 Loi de Butler-Volmer et application à la corrosion

2.1 Modélisation de l'état de transition : paramètre α

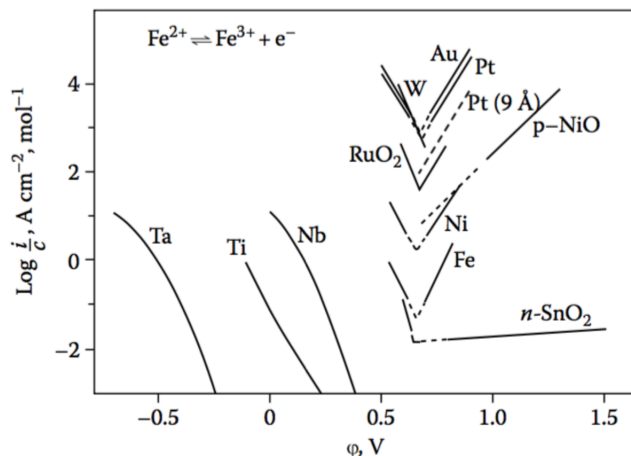
1. Rappeler la définition d'une coordonnée réactionnelle. Donner un exemple dans le cas d'une réaction de S_N2 . Quelle serait la coordonnée réactionnelle intéressante dans le cas de la réaction de transfert d'électron ?



- Reproduire le schéma ci-dessus et indiquer :
 - l'enthalpie libre de la réaction cathodique $\Delta_r G_c$,
 - l'enthalpie libre d'activation de la réaction cathodique ΔG_c^\ddagger ,
 - l'enthalpie libre d'activation de la réaction anodique ΔG_a^\ddagger .
- Quel est l'effet d'une variation de potentiel sur le chemin réactionnel? Justifier. Ajouter sur le schéma précédent l'allure de celui-ci pour un potentiel $E = E^\circ$. On notera $\Delta G_c^\ddagger^\circ$ l'enthalpie libre d'activation de la réaction dans ce cas.
- En déduire l'expression de la vitesse de réduction et d'oxydation. Donner l'allure de la vitesse de la réaction de réduction et de la réaction d'oxydation en fonction du potentiel imposé.
- Tracer l'allure du chemin réactionnel pour $\alpha \approx 1$ et $\alpha \approx 0$, que peut-on en déduire sur la nature de l'état de transition?

2.2 Courbe $i = f(E)$ - étude du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

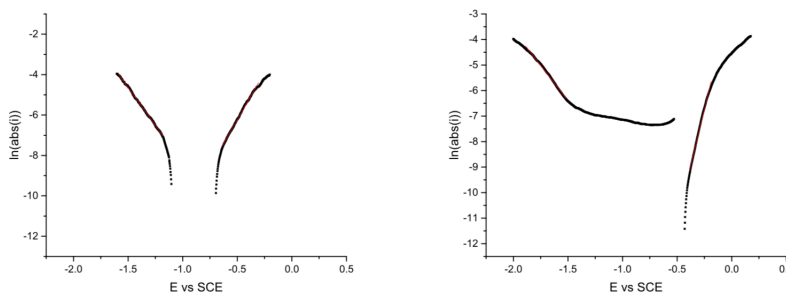
- Déduire des expressions des vitesses précédentes la forme du courant total mesuré à l'électrode.
- Pour un courant nul montrer que l'on retrouve la loi de Nernst.
- On néglige tout problème de transport, donner l'allure théorique des courbes $i = f(E)$ pour différentes valeurs de α et de k_0 .
- Simplifier l'expression de l'intensité pour des valeurs de surtension importante (Tafel)
On donne la série de graphes de Tafel suivante :



- Donner la valeur du courant d'échange et de α pour le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur électrode de platine (Pt), de nickel (Ni) et de fer (Fe). Comment expliquer que pour un même couple on obtienne des valeurs différentes?

2.3 Application à l'étude de la corrosion

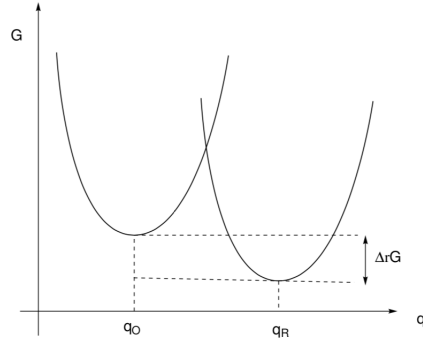
L'étude de la corrosion est le principal domaine de d'application de la théorie de Tafel.
Ci dessous un tracé de quelques courbes du Fe et du Cuivre en milieu NaCl saturé :



1. Déterminer le potentiel à courant nul. Quel est sa signification physique ? Par quel couple est-il fixé ?
2. Déterminer le courant correspondant au potentiel de corrosion. Quelle est sa signification physique ?
3. Identifier les courbes données dans l'énoncé.
4. Quel est l'intérêt de la représentation de Tafel ?

3 Théorie de Marcus

3.1 Vitesse du transfert d'électron à l'électrode - lien avec la théorie de Butler-Volmer



1. Montrer que l'intersection des deux paraboles se fait en :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_a^\ddagger - \frac{1}{2} \Delta_r G + \frac{\Delta_r G^2}{16 \Delta G_a^\ddagger}$$

On précisera les expressions et signification des paramètres ΔG_a^\ddagger . Comment interprétez-vous ΔG^\ddagger ?

2. Comment peut-on relier α au modèle de Marcus par identification avec l'expression de Butler-Volmer pour ΔG^\ddagger ?

3.2 Application aux réactions Redox en solution

3.2.1 Théorie

On s'intéresse à présent au cas d'une réaction redox entre une espèce A et une espèce B en solution, on admettra que dans ce cas :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} (\Delta G_{AA^+}^\ddagger + \Delta G_{BB^+}^\ddagger)$$

avec $\Delta G_{AA^+}^\ddagger$ la barrière intrinsèque de la réaction $A^+ + A = A + A^+$ et $\Delta G_{BB^+}^\ddagger$ la barrière intrinsèque de la réaction $B^+ + B = B + B^+$.

1. Justifier qualitativement cette expression.
2. Montrer que dans ce cas la vitesse d'une réaction quelconque s'écrit alors :

$$k_{AB} = \sqrt{k_A k_B K_{AB} f}$$

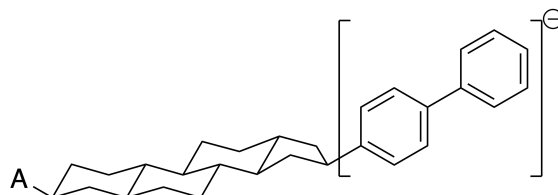
$$\ln(f) = \frac{\ln(K_{AB})^2}{4 \ln\left(\frac{k_A k_B}{Z^2}\right)}$$

3.2.2 Etude d'une réaction redox inorganique

- On donne $E(Ce^{III}/Ce^{IV}) = 1,44$ V, $E(MoCN_8^{3-}/MoCN_8^{4-}) = 0,80$ V, $k_{Mo} = 4,4$ mol⁻¹.L.s⁻¹ et $k_{Ce} = 3,0 \cdot 10^4$ mol⁻¹.L.s⁻¹. Calculer la constante de la réaction thermodynamiquement favorable (on prendra le facteur pré-exponentiel $A = 10^{11}$ u.S.I.).
- Expérimentalement on trouve $k_{CeMo} = 1,4 \cdot 10^7$ mol⁻¹.L.s⁻¹, commenter.

3.2.3 Etude d'une réaction de transfert d'électron en chimie organique

Cet exercice repose sur l'étude d'un article qui étudie la cinétique de transfert intramoléculaire entre deux groupes donneur et accepteurs de la molécule présentée ci-dessous :



Le groupe A est un groupement accepteur d'électrons et le groupe biphenyl anion est le groupement donneur. L'équipe qui a publié cet article a synthétisé une série de molécules de ce type en utilisant des groupes A ayant des potentiels redox variables, et étudié pour chacun d'entre eux la vitesse du transfert électronique du groupe biphenyl anion vers le groupe accepteur.

Les résultats sont présentés dans la figure ci dessous :

TABLE I: Rate Constants^{a,e} for Intra- and Intermolecular Electron Transfer in Anions of Bifunctional Steroids A_x-Sp-Bi⁻ (Bi = 4-Biphenyl) at T = 296 K

acceptor group (A _x)	-ΔG°, eV	MTHF		isooctane	
		k _{intra} , s ⁻¹	k _{inter} ^a , 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹	k _{intra} , s ⁻¹	k _{inter} ^a , 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹
4-biphenyl	0	(5.6 × 10 ⁵) ^b		1 × 10 ⁹ < m ^b	
2-naphthyl ^c	0.05 ^c	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁶	5.7	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁹	6.7
9-phenanthryl	0.16 ^c	(1.25 ± 0.2) × 10 ⁷	7.0	> 2 × 10 ⁹	13.9
1-pyrenyl	0.52 ^d	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁹	12.0	> 2 × 10 ⁹	13.5
2-(5,8,9,10-tetrahydronaphthoquinonyl)	1.23 ^d	> 2 × 10 ⁹	11.1	(1.0 ± 0.5) × 10 ⁹	12.9
2-naphthoquinonyl	1.93 ^d	(3.8 ± 1) × 10 ⁸	9.9 ± 1	> 2 × 10 ⁹	17.1
2-benzoquinonyl	2.10 ^d	(2.5 ± 0.3) × 10 ⁸	6.2	(3.6 ± 0.8) × 10 ⁶	10.9
2-(5-chlorobenzoquinonyl)	2.29 ^d	(1.7 ± 0.2) × 10 ⁸	4.4	(3.5 ± 0.5) × 10 ⁶	9.5
2-(5,6-dichlorobenzoquinonyl)	2.40 ^d	(7 ± 3) × 10 ⁷	3.0 ± 1	(1.4 ± 0.25) × 10 ⁸	9.8

^aUncertainties ±15% (1 standard deviation) unless noted otherwise. ^bThe rates of the exchange reactions in Bi⁻-Sp-Bi were *not* measured but were estimated by extrapolating from measured data. ^cFrom equilibria measured by pulse radiolysis. ^dEstimated from redox potentials in DMF (ref 2). ^eThe forward rate constant is reported. The rate of approach to equilibrium is $k_f + k_r$.

Le tracé de la constante de vitesse de réaction en fonction de ΔG° est représenté ci dessous :

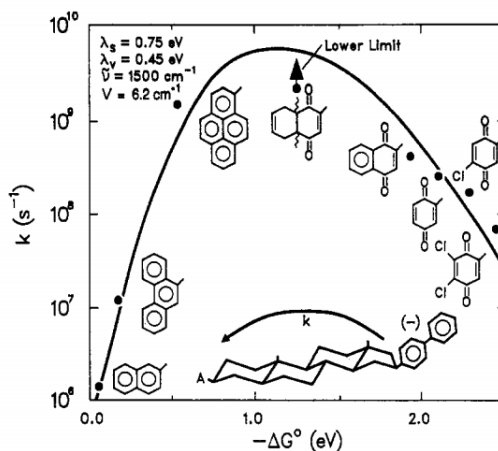


Figure 1. Intramolecular ET rate constants of the negative ions of the compounds listed in Table I as a function of free energy change in MTHF at 296 K. Electrons are transferred from the 4-biphenyl ion group to the acceptors (A_x) having the general structures shown.

1. Analyser l'évolution de la réactivité en fonction de ΔG° pour la partie $-\Delta G^\circ > 1,0$ eV puis pour $-\Delta G^\circ < 1,0$ eV. Commenter
2. Représenter schématiquement les paraboles de la théorie de Marcus pour $-\Delta G^\circ = 0, 1$ et $2,0$ eV
3. Qu'est ce qui limite la vitesse de réaction au maximum de la courbe représentée ci dessus (on pourra remarquer l'unité de la vitesse de réaction) ?
4. Qu'est ce qui limite la vitesse de réaction au maximum de la courbe typer Marcus pour une réaction bimoléculaire ?
5. Quels sont les intérêts de la théorie de Marcus par rapport à celle de Butler-Volmer ?

La grande force de la théorie de Marcus est sa grande adaptabilité, ainsi il est possible de modéliser ainsi la plupart des réactions simples d'échange (d'électron, de proton, réaction de substitution, etc). Ainsi si l'on considère la réaction $\text{HO}^- + \text{MeBr} = \text{HOMe} + \text{Br}^-$, on peut calculer la barrière énergétique de cette réaction sachant que : $\Delta_r G = -23,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{MeBrBr}^-}^\ddagger = 23,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{\text{MeOHHO}^-}^\ddagger = 41,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

réponse : 22,1 kcal.mol⁻¹, exp : 22,71 kcal.mol⁻¹.