

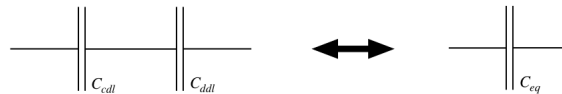
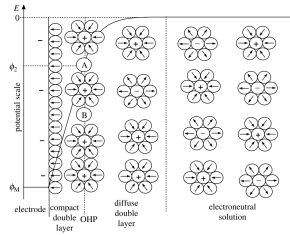
TD 2 - Electrochimie - Section 1

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

1. Un électrolyte est par définition une solution dont la composition ne sera pas modifiée sous l'application d'un potentiel électrochimique, c'est à dire qu'il ne se passe aucune réaction RedOx à l'interface solution-électrode. En revanche cette solution chargée peut voir les concentrations de charges modifiées localement par la présence d'un champ électrique.

L'interface électrode-électrolyte a donc un comportement purement capacitif, on distingue généralement deux capacités en série, représentant la capacité due :

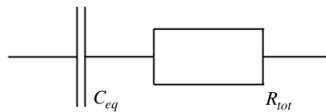
- à l'accumulation de charges adsorbées à l'interface :
(C_{cdl} 'compact double layer' voir plan interne de Helmholtz)
- à l'accumulation de charges accumulées en solution
(C_{ddl} 'diffuse double layer' voir plan externe de Helmholtz).



Le comportement global est équivalent à celui d'une seule capacité C_{eq} telle que :

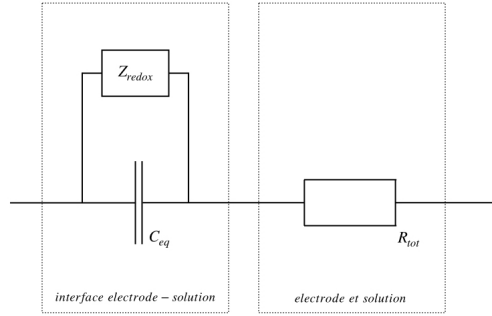
$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_{cdl}} + \frac{1}{C_{ddl}}$$

De plus, l'électrolyte comme la solution sont des résistances, on peut donc modéliser le système électrode-électrolyte comme un circuit RC de résistance $R_{tot} = R_{electrode} + R_{solution}$ et de capacité C_{eq} définie précédemment.



2. Les phénomènes faradiques sont les phénomènes de transfert d'électrons entre l'électrode et la solution, ils ne se produisent que lorsqu'il y a une réaction RedOx.

Nous avons modélisé l'impédance de l'interface en l'absence de réaction RedOx par une capacité (cf. Q1). Nous savons que lorsqu'un condensateur est chargé il se comporte comme un coupe-fil et l'on comprend bien (évidence expérimentale) que lorsque cette capacité est chargée, elle ne bloque pas les réactions RedOx à l'interface, l'impédance de la réaction RedOx doit donc être considérée en parallèle de l'impédance de l'électrolyte :



Il s'agit maintenant de modéliser l'impédance Z_{redox} définie ci dessus. On rappelle que l'impédance représente la réponse linéaire à une excitation, dans le cas d'un circuit électrique, l'impédance représente la réponse en intensité à l'application d'un potentiel. C'est exactement ce que nous étudions en électrochimie.

Nous savons que l'intensité du courant faradique à l'électrode dépendant des concentrations interfaciales au temps t ainsi que du potentiel E appliqué à l'électrode de travail.

Ainsi, on peut écrire un développement limité au premier ordre pour la variation d'intensité :

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) \Delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial c_{Red}(0,t)} \right) \Delta c_{Red}(0,t) + \left(\frac{\partial I}{\partial c_{Ox}(0,t)} \right) \Delta c_{Ox}(0,t)$$

Nous ne rentrerons pas dans des détails calculatoire ici¹ mais cette expression nous permet de montrer que l'impédance faradique peut se décomposer sous la somme de trois impédances :

— la première est due à la cinétique du transfert de charge :

$$Z_{tc} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)$$

— les suivantes à une impédance dite de concentrations qui représente l'impédance liée au transfert de masse :

$$Z_c = Z_{c_{red}} + Z_{c_{ox}} = - \left(\frac{\partial I}{\partial c_{red}(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta c_{red}^-(0,t)}{\Delta \bar{I}} - \left(\frac{\partial I}{\partial c_{ox}(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta c_{ox}^-(0,t)}{\Delta \bar{I}}$$

L'impédance résultante pouvant s'exprimer :

$$Z_f = \frac{\Delta \bar{E}}{\Delta \bar{I}} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) - \left(\frac{\partial I}{\partial c_{red}(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta c_{red}^-(0,t)}{\Delta \bar{I}} - \left(\frac{\partial I}{\partial c_{ox}(0,t)} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right) \frac{\Delta c_{ox}^-(0,t)}{\Delta \bar{I}}$$

On s'intéresse ici à modéliser uniquement le transfert de charge (Z_{tc}), en considérant que les impédances de concentrations sont négligeables (en termes électrochimique, cela veut dire qu'il n'y a jamais de défaut de réactifs à l'électrode).

Butler Volmer donne :

$$i = nFSk^\circ (c_{Ox}(0,t)e^{(1-\alpha)nF(E-E^*)/RT} - c_{Red}(0,t)e^{-\alpha nF(E-E^*)/RT}) \quad (1)$$

on a défini :

$$Z_{tc} = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)$$

ce qui mène à :

$$\frac{1}{Z_{tc}} = \frac{n^2 F^2}{RT} S k^\circ \left((1-\alpha) c_{Ox}(0,t) e^{(1-\alpha)nF(E-E^*)/RT} + \alpha c_{Red}(0,t) e^{-\alpha nF(E-E^*)/RT} \right) \quad (2)$$

1. La résolution mathématique commentée est disponible chapitre *Impédance électrochimique* du Girault[1]. Envoyez moi un mail si vous n'arrivez pas à vous le procurer.

On comprend avec cette équation la difficulté de définir une impédance comme une réponse linéaire de l'intensité à la variation du potentiel puisque Z_{tc} dépend de E !

Si l'on se place en régime stationnaire, à potentiel constant et donc en l'absence de limitation de transfert de masse :

- $c_{Red}(0, t) = c_{Red}(0)$
- $c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}(0)$
- $E - E^\circ = \Delta E$

On obtient :

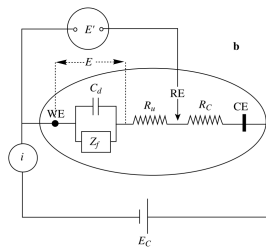
$$Z_{tc} = \frac{RT}{nFi_0}$$

où i_0 est le courant d'échange (voir TD Butler Volmer).

$$i_0 = nFSk^\circ((1-\alpha)c_{Ox}(0)e^{(1-\alpha)nF\Delta E/RT} - \alpha c_{Red}(0)e^{-\alpha nF\Delta E/RT})$$

3. Dans le cas d'une faible surtension c'est à dire $\frac{nF\Delta E}{RT} \ll 1$ on peut écrire un développement limité de l'équation (1). Cela permet de retrouver le résultat obtenu à partir de (2) dans le cas stationnaire, cela indique que la résistance au transfert de charge est intimement liée à la grandeur microscopique ΔG^\ddagger .

4. Le circuit équivalent en l'absence de limitation par le transfert de masse est donc le circuit défini plus haut avec $Z_{redox} = Z_{tc}$, il s'agit donc d'une résistance en parallèle avec un condensateur, le tout en série avec une résistance. voir circuit électrique entre les points **WE** et **RE** schéma ci dessous :



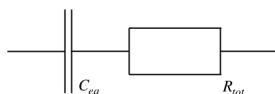
A haute fréquence, le condensateur tend à se comporter comme un coupe circuit on aura donc un courant capacitif i_C relativement grand devant le courant faradique i_f .

Au contraire, aux basses fréquences $i_f \gg i_C$ puisque le condensateur (la double couche électronique) tend à se comporter comme un circuit ouvert (des que celle ci est chargée) et on a donc $i \simeq i_f$.

5.

- WE, RE et CE respectivement *working*, *reference* et *counter* électrodes.
- E' est la différence de potentiel appliquée ou mesurée entre RE et WE (celui que l'on mesure en pratique)
- E_C est la différence potentiel entre RE et CE (il n'est pas connu lors de la réalisation expérimentale de courbes intensité–potentiel).
- E est la différence de potentiel entre l'électrode et la fin de la couche diffuse, c'est ce que « ressentent » effectivement les molécules. C'est la valeur du potentiel qui dirige le transfert de charge.
- C_d capacité de l'interface électrode–solution (la même que C_{eq} en Q1)
- Z_f impédance faradique (définie comme Z_{redox} plus haut dans le corrigé)
- i_C courant capacitif
- i_f courant faradique
- ΔR_u résistance de la solution entre WE et RE
- R_C résistance de la solution entre CE et RE

6. La réponse en intensité d'un circuit RC à une augmentation linéaire de tension (ce n'est plus un régime stationnaire) est un courant de plateau (équivalent de la tension lors de la charge d'un condensateur) :



$$E(t) = Ri(t) + \frac{q(t)}{C} \text{ soit } C \frac{dE}{dt} = RC \frac{di}{dt} + i \quad (3)$$

Pour une augmentation linéaire de tension $E = E_o + vt$ où v est la vitesse de balayage, soit $\frac{dE}{dt} = v$. Une solution de (3) en prenant $i(t=0) = 0$ est :

$$i(t) = vC(1 - e^{-t/RC})$$

On a donc un courant capacitif i_C de l'ordre de Cv , d'autant plus grand que la vitesse de balayage est grande. La figure ci dessous illustre les résultats que l'on peut obtenir dans le cas où l'on a une capacité de double couche importante :

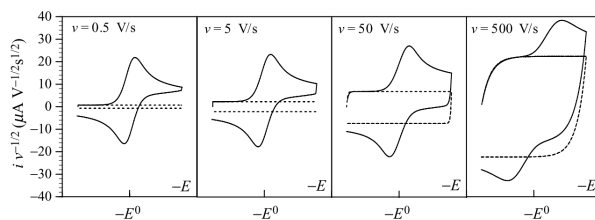


FIGURE 1.7. Faradic and double-layer charging currents for a cyclic voltammetric Nernstian wave. —, total current; ···, capacitive component. $S = 0.05 \text{ cm}^2$, $C^0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_d = 1 \mu\text{F}$, $R_u = 100 \Omega$.

Il est donc important de connaître cette capacité pour pouvoir distinguer le courant faradique du courant capacitif qui gêne souvent l'analyse par voltampérométrie cyclique...²

7. a. On observe que lorsque ΔR_u augmente le potentiel de pic du voltampérogramme se trouve décalé vers les potentiels positifs pour ce qui concerne les courants d'oxydation et inversement pour les potentiels de réduction.

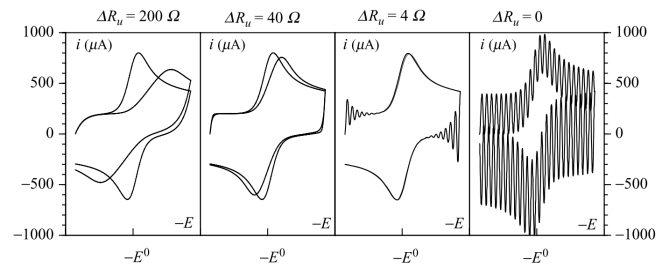
Cela vient du fait que le potentiel mesuré (E' voir Q5) et reporté en abscisse des voltampérogrammes correspond à la ddp entre WE et RE. Or le paramètre qui gouverne la réaction d'oxydoréduction, c'est à dire la ddp utile pour le transfert électronique correspond à E : la différence de potentiel entre l'électrode et la fin de la couche diffuse (voir Q5).²

b. E atteint donc le potentiel de pic E_p pour un potentiel appliqué $E' = E'_p$ qui vaut $E_p + \Delta R_u i$. E'_p , le paramètre auquel on accède expérimentalement est donc une fonction de E_p , ΔR_u et i .²

L'utilisation d'un sel de fond permet de diminuer drastiquement la résistance de la solution R_u mais il reste toujours une résistance résiduelle ΔR_u qui perturbe la mesure. Pour répondre à ce problème les électrochimistes ajustent une résistance négative en série du circuit de façon à ce qu'elle compense cette chute ohmique résiduelle.

Cependant comme les remèdes présentent souvent des effets secondaires, l'introduction d'une résistance négative introduit une inductance supplémentaire dans le circuit et donc il ne faut pas compenser totalement la chute ohmique sous peine de voir le voltampérogramme complètement déformé à cause d'un surplus d'énergie qui entraîne des oscillations parasites, pire que la chute ohmique (voir figure de gauche de la figure ci dessous)...²

2. Les calculs et plus de détails en ce qui concerne les dispositifs expérimentaux et leur modélisation sont donnés dans le Savéant [5] d'où sont tirées les figures présentées, cet ouvrage est très très complet cependant il ne faut pas être allergique aux équations pour s'y plonger. Le chapitre *Technical Aspects* est très abordable et permet de mettre au clair les techniques expérimentales. Si vous n'arrivez pas à vous procurer l'ouvrage n'hésitez pas à me demander.



8. Une cellule conductimétrique plongée dans une solution d'un électrolyte peut être schématisée par un circuit série d'un condensateur de capacité C_{el} (première électrode) d'une résistance R_{sol} (la résistance de la solution) et d'un second condensateur de capacité C_{el} (représentant la seconde électrode).

Le circuit équivalent est un circuit RC avec $C = C_{el}/2$ et $R = R_{sol}$. On cherche à obtenir R indépendamment de C .

L'impédance complexe du système lorsqu'une tension sinusoïdale de fréquence ω lui est appliquée est :

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega}$$

Il est donc dans l'intérêt de la mesure d'appliquer une tension sinusoïdale de fréquence $\omega \gg \frac{1}{RC}$, ainsi on a $Z \simeq R$ et la mesure de l'impédance donne directement accès à la résistance de la solution.

Cependant à trop hautes fréquences, certaines capacités parasites peuvent apparaître et devenir gênantes. Il faut donc faire un compromis. ^a

^a. Une étude plus détaillée de la conductimétrie et une présentation de la spectroscopie d'impédance est présentée de manière très pédagogique dans un BUP[7]. Ce BUP est mis à disposition sur votre Cloud.

2 Loi de Butler-Volmer et application à la corrosion

2.1 Modélisation de l'état de transition : paramètre α

Cette partie est entièrement détaillée dans le complément de cours sur Butler Volmer disponible sur le cloud.

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

1. Voir complément de cours sur Butler Volmer
2. Loi de Butler-Volmer :

$$i = nFSCk^{\circ}(c_{Ox}e^{(1-\alpha)nF(E-E^{\circ})/RT} - c_{Red}e^{-\alpha nF(E-E^{\circ})/RT}) \quad (4)$$

Dans le cas où $i = 0$ on obtient :

$$\ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) = nF\frac{E - E^{\circ}}{RT}$$

Soit, en assimilant les activités aux concentrations la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad (5)$$

On remarque que le coefficient de transfert de charge n'intervient plus dans la relation thermodynamique, c'est un descripteur de la cinétique du système.

3. Voir complément de cours sur Butler Volmer
4. Pour $E - E^{\circ}$ grand devant RT/F , on peut faire l'approximation :

$$i \simeq i_{Ox}$$

soit :

$$\ln(i) = \ln(i_0) + (1 - \alpha)\frac{RT}{nF}(E - E^{\circ})$$

Pour $E < E^{\circ}$ et $|E - E^{\circ}|$ grand devant RT/F , on peut faire l'approximation :

$$i \simeq i_{Red}$$

soit

$$\ln(i) = \ln(i_0) - \alpha\frac{RT}{nF}(E - E^{\circ})$$

On remarque que l'extrapolation de ces droites obtenues pour $|E - E^{\circ}| \gg \frac{RT}{nF}$ au voisinage de E° permet de déterminer E° qui n'est autre que l'abscisse de l'intersection de ces deux droites, ainsi que le paramètre α grâce aux pentes relatives de ces deux droites.

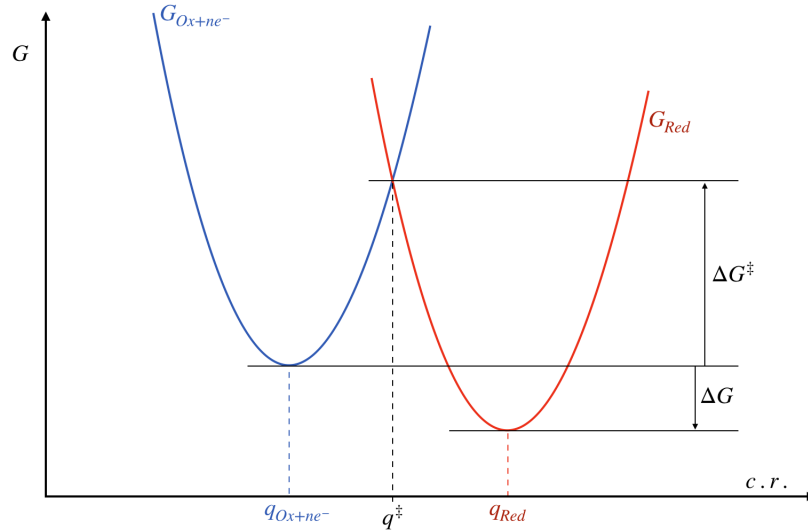
5. Le courant d'échange est déterminé en $E = E^{\circ}$, en effet pour cette valeur les droites de Tafel se croise en $\log(i) = \log(i_0)$.

α est déterminé grâce au rapport des pentes des droites.

Il se peut que le coefficient de transfert de charge α et le courant d'échange i_0 soient différents pour un même couple. C'est le cas sur le diagramme présenté dans le TD. Cela est dû au fait que la réaction de transfert d'électrons dépend de la nature de l'électrode sur laquelle elle a lieu. Vous avez vu en TP que la réduction de l'eau sur platine et sur carbone vitreux était détectée à des potentiels bien distincts. Selon la nature de l'électrode, α et i_0 varient ce qui signifie que le profil réactionnel est modifié et notamment la position (α) et l'énergie (ΔG^{\ddagger}) de l'état de transition.

3 Théorie de Marcus

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



1. Avec q la coordonnée réactionnelle, l'équation des deux paraboles sont données par :

$$G_{Ox+ne^-}(q) = b(q - q_{Ox+ne^-})^2 + G_{Ox+ne^-}(q_{Ox+ne^-})$$

$$G_{Red}(q) = b(q - q_{Red})^2 + G_{Red}(q_{Red})$$

Pour plus de simplicité, les notations $Ox + ne^-$ et Red sont remplacées par O et R respectivement.

Il s'agit ici d'une théorie de Marcus simplifiée où l'on prends égales les courbes du réactif et du produit.

La théorie de Marcus stipule que le transfert électronique a lieu pour une coordonnée réactionnelle pour laquelle les énergies des réactifs et des produits sont égales. La coordonnée de l'état de transition est donc déterminée par l'équation suivante :

$$G_O(q^\ddagger) = G_R(q^\ddagger)$$

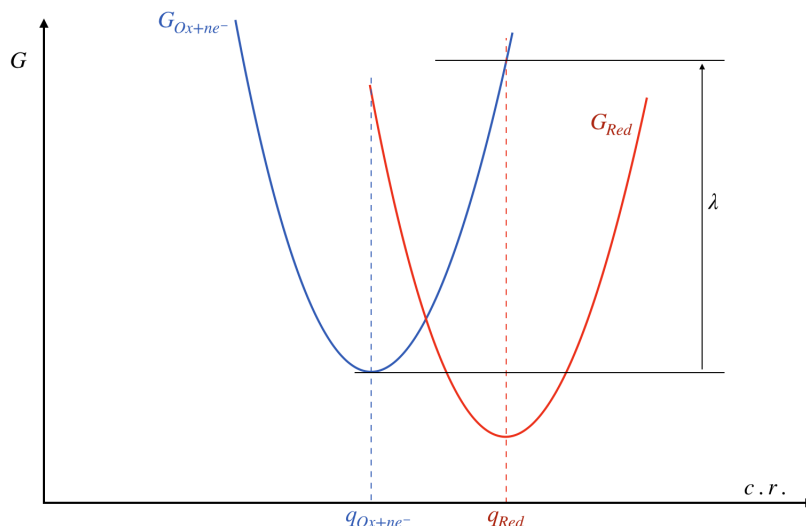
Ce qui donne :

$$q^\ddagger = \frac{1}{2}(q_O + q_R) + \frac{1}{2} \frac{\Delta G}{b(q_R - q_O)}$$

On a donc :

$$\Delta G^\ddagger = G_O(q^\ddagger) - G_O(q_O) = \frac{1}{4}b \left[(q_R - q_O)^2 + 2 \frac{\Delta G}{b} + \frac{\Delta G^2}{b^2(q_R - q_O)^2} \right] \quad (6)$$

L'énergie de réorganisation λ est souvent définie comme la différence d'énergie entre l'état oxydé à la coordonnée de l'état réduit et à son minimum d'énergie (cf. figure ci dessous) :



Soit :

$$\lambda = G_O(q_R) - G_O(q_O) = b(q_R - q_O)^2$$

Ce qui permet de simplifier (6) en :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G}{2} + \frac{\Delta G^2}{4\lambda} = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G}{\lambda} \right]^2 \quad (7)$$

Dans cette équation le terme λ correspond à l'énergie de réorganisation, lorsque les réactifs et les produits ont la même énergie, soit $\Delta G = 0$, l'énergie d'activation de la réaction vaut $\lambda/4$.

On peut faire correspondre ce terme au terme déjà rencontré dans l'équation de Butler Volmer et que nous avons appelée : ΔG^\ddagger° , l'enthalpie libre d'activation standard.

Remarque : Pour comprendre la coordonnée réactionnelle dans le cas de la théorie de Marcus il faut raisonner dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation postule que le temps de relaxation du système électronique est très court par rapport à celui du système nucléaire du fait de l'écart d'ordre de grandeur de masse entre nucléons et électrons. De ce fait les électrons sont toujours en équilibre avec le système nucléaire. La coordonnée réactionnelle intéressante pour modéliser la réaction (le transfert d'électron) correspond à la coordonnée cinétiquement déterminante : bien qu'il s'agisse de transfert électronique il faut étudier la réorganisation des noyaux pour comprendre la réaction. Lorsque la configuration des noyaux des molécules est telle que les énergies des états oxydés et réduits sont identiques, le transfert électronique a lieu.

Remarque 2 : La coordonnée qui est souvent déterminante se trouve être une coordonnée qui reflète l'organisation des molécules de solvant autour de la molécule redox. D'où le terme utilise d'énergie de réorganisation.

2. Puisque ΔG varie linéairement avec le potentiel appliqué on voit que la vitesse de réaction ne va pas varier de la même manière que pour Butler Volmer lorsque l'on modifie le potentiel. Cependant, λ est en général très grand devant ΔG , on peut donc souvent négliger le terme du second ordre lorsque $nF\Delta E/RT$ est petit devant 1, on retrouve alors le profil de courbes $i = f(E)$ que dans la modélisation de Butler-Volmer.

On a dans ce cas de linéarisation de Marcus :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2}\Delta G$$

Soit $\alpha = \frac{1}{2}$.

Si l'on ne linéarise pas alors :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta G}{2\lambda}\right)\Delta G$$

$$\text{Soit } \alpha = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta G}{2\lambda}\right).$$

C'est à dire un coefficient de transfert de charge qui dépend du potentiel... Cela a peu de sens dans le cadre de l'étude des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode mais prends tout son sens quand il s'agit d'étudier la réactivité chimique en solution entre deux espèces RedOx (voir remarque ci dessous).

Remarque : On verra dans la suite du TD que la théorie de Marcus s'applique aux réactions bimoléculaires d'oxydoréduction où ΔG correspond à l'enthalpie libre de réaction et ne dépend plus du potentiel. Dans ce cas là α , tel que défini ci dessus reprends son sens. Les résultats donnés dans le complément de cours sur Butler Volmer montrait que :

- $\alpha > \frac{1}{2}$ correspond à un état de transition plus proche de l'état réduit que de l'état oxydé.
Cela correspond à notre système ici puisque cela voudrait dire $\Delta G > 0$ et donc un état réduit plus proche en énergie de l'état de transition que l'état oxyde.
- $\alpha < \frac{1}{2}$ correspond à un état de transition plus proche de l'état oxydé que de l'état réduit.
Cela correspond à notre système ici puisque cela voudrait dire $\Delta G < 0$ et donc un état oxydé plus proche en énergie de l'état de transition que l'état réduit.

Remarque 2 : La suite du TD montre que la théorie de Marcus devient extrêmement importante lorsque l'énergie de réaction devient proche de l'énergie de réorganisation.

3.2 Application aux réactions RedOx en solution

3.2.1 Théorie :

Il y a une erreur dans l'énoncé, il faut comprendre :

$$\lambda_{AB} = \frac{1}{2}(\lambda_{AA^+} + \lambda_{BB^+}) \quad (8)$$

1. Justifier qualitativement cette expression est difficile, on s'intéresse à la réaction $A + B^+ \rightarrow A^+ + B$.

Donc il faut pouvoir comparer l'énergie de réorganisation du système $\{A + B^+/A^+ + B\}$ aux systèmes unimoléculaire $\{A/A^+\}$ et $\{B/B^+\}$. Cela n'est pas simple puisqu'il faudrait considérer une surface d'enthalpie libre en fonction des coordonnées q_{AA^+} et q_{BB^+} ...

Si l'on considère les réactions modèles :



Leur énergies de réorganisation sont alors notées λ_{AA^+} et λ_{BB^+} respectivement. Il est raisonnable de proposer que ces deux réactions contribuent également à la réorganisation dans la réaction d'intérêt :



Et que l'énergie de réorganisation liée soit donnée par l'équation (8) puisque seule une molécule de l'espèce B et une molécule de l'espèce A sont engagées dans la réaction (11) contre deux dans les équations (9) et (10).

2. Pour la réaction bimoléculaire on peut réécrire l'équation (7) grâce à l'équation (8) sous la forme :

$$\Delta G_{AB}^\ddagger = \frac{\lambda_{AB}}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{AB}}{\lambda_{AB}}\right)^2$$

Un calcul laborieux peut ensuite mener à l'équation (12) :

$$k_{AB} = \sqrt{k_A k_B K_{AB} f} \quad (12)$$

où k_A et k_B sont les constantes de vitesses des échanges dans les réactions (9) et (10), K_{AB} la constante d'équilibre de la réaction (11) et f un paramètre défini tel que :

$$\ln(f) = \frac{\ln(K_{AB})^2}{4 \ln\left(\frac{k_A k_B}{Z^2}\right)} \quad (13)$$

Z correspond au facteur de fréquence de la réaction bimoléculaire.

La dérivation de cette équation est laborieuse, le papier original [2] est plutôt indigeste mais je conseille vivement la lecture du Journal of Chemical Education [4], qui donne une interprétation très physique et de la dérivation de cette équation.

Cette équation est très utilisée en pratique pour décrire et prévoir les vitesses de réactions de transferts électroniques p par sphère externe.

3.2.2 Etude d'une réaction redox inorganique :

1. Faire l'application numérique grâce à l'équation (12) en déterminant K_{AB} à parti de la variation d'enthalpie libre de la réaction. On pourra utiliser la relation :

$$\Delta_r G = nF\Delta E$$

Et Z est donné par A.

2. Commentaire à faire.

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

Cette partie du TD a été traitée en cours.

Un cours détaillé et agréable à lire est disponible sur le site de Martin Vérot, il y traite le même problème que nous, diversifie les exemples et va plus loin dans le détail en ce qui concerne la théorie de Marcus.

Remarque : Pour aller plus loin sur la théorie de Marcus je vous suggère de lire :

— Pour la dimension historique :

La revue de Marcus [3] est très intéressante et se lit agréablement si vous voulez en savoir plus sur le déroulement de ces découvertes.

— Pour la compréhension scientifique des phénomènes mis en jeu et donc modélisables grâce à cette théorie :

Le Journal of Chemical Education de Silverstein [6] est excellent scientifiquement et pédagogiquement.

http://agregationchimie.free.fr/fichiers/Cours_marcus_2017.pdf

Références

- [1] Hubert H. Girault. *ELECTROCHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE*. First edit edition, 2004.
- [2] R.A. Marcus. CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL ELECTRON-TRANSFER THEORY| By R. A. MARCUS2. *Annual Review Physical Chemistry*, 15(1) :155–196, 1964.
- [3] Rudolph A. Marcus. Electron Transfer Reactions in Chemistry : Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(8) :1111–1121, 1993.
- [4] T. W. Newton. The kinetics of oxidation-reduction reactions an alternate derivation of marcus' cross relation. *Journal of Chemical Education*, 45(9) :571–575, 1968.

- [5] Jean-Michel Saveant. *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [6] Todd P. Silverstein. Marcus theory : Thermodynamics CAN control the kinetics of electron transfer reactions. *Journal of Chemical Education*, 89(9) :1159–1167, 2012.
- [7] Thomas Zabulon. Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie - Choix de la fréquence de mesure. *Le Bup*, 104(926) :777–795, 2010.