

TD : Loi de Butler-Volmer.

1 Représentation de Butler Volmer

1.1 Présentation de la théorie

L'objectif est de retrouver la valeur du courant traversant l'électrode de travail lorsqu'il n'y a pas de limitation par transfert de masse (arrivée des réactifs à l'électrode) mais seulement limitation par transfert de charge.

Le courant traversant l'électrode résulte de l'équilibre suivant :



Les valeurs de k_c et k_a dépendent du potentiel d'électrode (E).

On a donc un courant global :

$$i(E) = i_a(E) + i_c(E) = nFS(C_{Ox}k_a(E) - C_{Red}k_c(E)) \quad (2)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, S la surface de l'électrode, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations en oxydant et en réducteur à l'électrode, k_a et k_c les constantes de vitesses anodique (oxydation) et cathodique (réduction).

Par convention on prendra le courant anodique positif : $i_a > 0$.

L'enjeu de la théorie de Butler Volmer est donc de modéliser la variation des vitesses de réactions k_a et k_c en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. La stratégie adoptée est de modéliser le profil réactionnel d'enthalpie libre entre les réactifs ($Ox + ne^-$) et Red comme présenté figure 1 :

1. La modélisation utilisée repose sur la définition de trois points :
 - $(cr_{Ox+ne^-}, G(Ox + ne^-))$ le point de la surface d'enthalpie libre correspondant à l'état du système : $Ox + ne^-$
 - $(cr_{Red}, G(Red))$ le point de la surface d'enthalpie libre correspondant à l'état du système : Red
 - $(cr_{ET^\ddagger}, G(ET^\ddagger))$ le point de la surface d'enthalpie libre correspondant à l'état de transition : maximum de la surface.
2. Ces trois points sont reliés par des segments de droite pour compléter le profil ; c'est l'hypothèse forte de la théorie : on suppose que les variations d'enthalpie libres sont linéaires par rapport à la coordonnée de réaction choisie.
3. Paramètre α (défini les pentes relatives des deux segments de droites) voir section 1.2.3
4. $G(Ox + ne^-)$ est une fonction du potentiel de l'électrode du fait de la présence des électrons dans l'électrode ($\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-}^\circ - F\Phi_M$).

Cette modélisation permet d'obtenir une énergie d'activation pour les réactions de réduction (ΔG_c^\ddagger) et d'oxydation (ΔG_a^\ddagger) comme présenté figure 1. Les expressions de ces énergies d'activation en fonction du potentiel permettent, grâce à Arrhenius, d'obtenir les courants en oxydation en fonction du potentiel :

$$k_c = k_c^\circ e^{-\Delta G_c^\ddagger/RT} \text{ et } k_a = k_a^\circ e^{-\Delta G_a^\ddagger/RT}$$

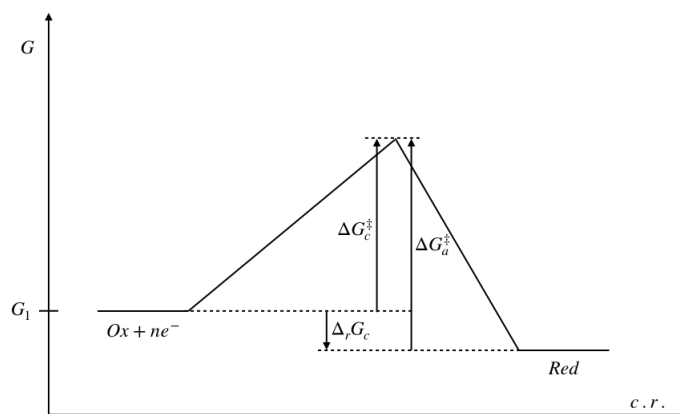


FIGURE 1: Modélisation du profil d'enthalpie libre entre $Ox + ne^-$ et Red , pour un potentiel d'électrode E_1 quelconque

1.2 Revue de hypothèses de la théorie :

1.2.1 Choix de la coordonnée réactionnelle

Le premier point qui pose problème lorsque l'on regarde la modélisation est la question de la signification de la coordonnée réactionnelle. Les coordonnées réactionnelles usuellement définies lorsque l'on dessine un profil d'énergie en chimie organique sont des longueurs inter atomiques ou des angles. On verra plus tard que la position des molécules de solvant peut aussi être une coordonnée réactionnelle importante. Or ici il s'agit de passer de $Ox + ne^-$ à Red . Une coordonnée tentante serait la distance des électrons à Ox , cependant il est clair que la nature quantique de l'électron nous interdit de définir une telle coordonnée.

Il faut donc faire preuve d'abstraction et admettre l'existence d'une surface d'enthalpie libre qui permet de passer des réactifs aux produits. Cette surface existe de par l'expérience, puisque l'on sait que les états Ox en solution $+ ne^-$ sur l'électrode et Red sont des états stables d'un même système et donc correspondent à des minima d'enthalpie libre de ce même système.

1.2.2 Modélisation linéaire du profil réactionnel

En ce qui concerne la modélisation du profil d'enthalpie libre entre ces deux minima, l'existence d'un point selle : l'état de transition est triviale. La théorie de Butler Volmer rajoute l'hypothèse que les variations d'enthalpie libres sont une fonction linéaire de l'énergie libre de réaction. Cette hypothèse est justifiée à posteriori par le fait que les courbes obtenues correspondent à ce qui est observé expérimentalement.

1.2.3 Coefficient de transfert de charge α

Pour compléter le modèle, il faut quantifier la dissymétrie du profil : c'est le paramètre α qui permet de le faire. Ce paramètre est défini section 2.3 lorsque la modification du profil d'enthalpie libre en fonction du potentiel appliqué est étudié.

2 Loi de Butler Volmer

2.1 Rappel des hypothèses de travail :

On se place dans le cas où :

— $C = C_{Red} = C_{Ox}$

— le transfert de masse est rapide devant le transfert électronique :

on peut donc considérer que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations en solution.

— les coefficients d'activité d' Ox et de Red peuvent être considérés égaux à 1.

2.2 Détermination des paramètres standards de réaction

Sous ces hypothèses de travail, à l'équilibre : $i = 0$ (par définition) et $E = E_{eq} = E^\circ$ (cf. Nernst). Le profil d'enthalpie libre correspond à celui illustré figure 2.

Attention, $i = 0$ ne veut pas dire que $i_a = i_c = 0$ mais bien que $i_a = -i_c \neq 0$: les réactions de réduction et d'oxydation ont lieu et se compensent.

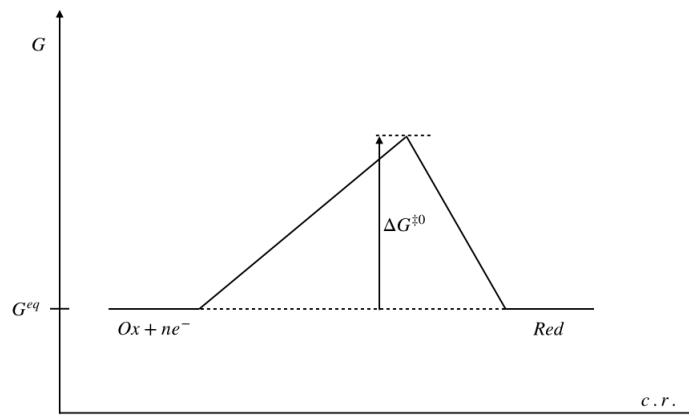


FIGURE 2: Profil d'enthalpie libre pour $E = E^{eq} = E^\circ$

Il vient :

$$\Delta_r G_c = \Delta_r G_a = 0 \text{ et } \Delta G_c^\ddagger = \Delta G_a^\ddagger = \Delta G^\ddagger_0$$

On appelle ΔG^\ddagger_0 l'enthalpie libre d'activation standard.

La compensation des courants anodiques se traduit donc par :

$$k_c^\circ e^{-\Delta G^\ddagger_0/RT} = k_a^\circ e^{-\Delta G^\ddagger_0/RT}$$

Soit :

$$k_c^\circ = k_a^\circ$$

On pose :

$$k^\circ = k_c^\circ e^{-\Delta G^\ddagger_0/RT} = k_a^\circ e^{-\Delta G^\ddagger_0/RT}$$

On appelle k° la constante standard de vitesse. Elle correspond à la vitesse de conversion entre les deux espèces redox à l'équilibre.

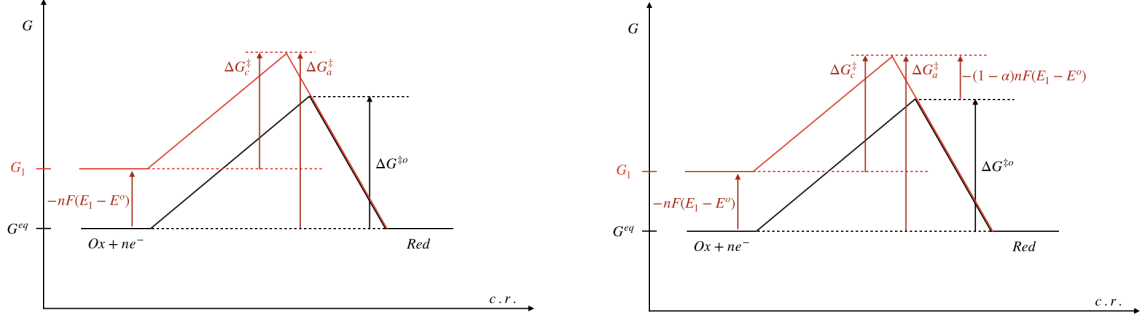
La valeur du courant à l'électrode pour tout potentiel E appliqué se simplifie donc :

$$i = nFSCk^\circ (e^{-(\Delta G_a^\ddagger - \Delta G^\ddagger_0)/RT} - e^{-(\Delta G_c^\ddagger - \Delta G^\ddagger_0)/RT}) \quad (3)$$

Il nous reste donc à calculer la variation des enthalpies libres de réaction en fonction du potentiel E .

2.3 Détermination des enthalpies libres d'activation pour $E \neq E^\circ$

Lorsque l'on applique un potentiel à l'électrode (E_1) différent du potentiel standard, le potentiel électrochimique de l'électron : $\mu_{e^-} - F\Phi_M$ varie de $-F(E_1 - E^\circ)$, donc l'enthalpie libre du système $Ox + ne^-$ de $-nF(E_1 - E^\circ)$. C'est ce qui est présenté figure 3a, attention on a choisi le cas d'un potentiel qui favorise la réduction donc $E_1 - E^\circ < 0$.



(a) En appliquant un potentiel $E_1 - E^\circ$ on fournit une énergie libre $-nF(E_1 - E^\circ)$ à $Ox + ne^-$.

(b) Sur l'énergie libre $-nF(E_1 - E^\circ)$ fournie à $Ox + ne^-$, seulement une fraction $\alpha nF(E_1 - E^\circ)$ sert à abaisser la barrière d'activation ΔG_c^\ddagger , l'autre fraction $-(1 - \alpha)nF(E_1 - E^\circ)$ sert à augmenter la barrière d'activation ΔG_a^\ddagger .

FIGURE 3: Profil d'enthalpie libre pour $E = E^\circ$ en noir et $E = E_1 < E^\circ$ en rouge.

On constate qu'en abaissant le potentiel on favorise la réduction par rapport à l'oxydation, en effet $\Delta G_c^\ddagger(E_1) < \Delta G_a^\ddagger(E_1)$. La figure 3b montre que sur toute l'énergie fournie, seule une fraction modifie l'énergie d'activation en réduction, cette fraction est notée $\alpha nF(E_1 - E^\circ)$ avec $0 < \alpha < 1$. α est appelé **coefficient de transfert de charge** et est défini comme **la fraction de l'énergie fournie qui modifie effectivement la barrière d'activation en réduction**.

L'autre fraction de l'énergie fournie : $(1 - \alpha)nF(E_1 - E^\circ)$ sert à modifier la barrière d'activation en oxydation. Les expressions des énergies d'activation sont donc les suivantes :

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G^\ddagger^\circ + \alpha nF(E_1 - E^\circ) \quad (4)$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G^\ddagger^\circ - (1 - \alpha)nF(E_1 - E^\circ) \quad (5)$$

On vérifie les signes des expressions de (4) et (5) :

— lorsque l'on augmente le potentiel, on favorise l'oxydation et $E_1 - E^\circ > 0$:

$$\Delta G_c^\ddagger > \Delta G^\ddagger^\circ \text{ et } \Delta G_a^\ddagger < \Delta G^\ddagger^\circ$$

— lorsque l'on diminue le potentiel, on favorise la réduction et $E_1 - E^\circ < 0$:

$$\Delta G_c^\ddagger < \Delta G^\ddagger^\circ \text{ et } \Delta G_a^\ddagger > \Delta G^\ddagger^\circ$$

Remarque 1 : Lorsque l'on parle d'énergie fournie, il s'agit d'énergie au point de vue thermodynamique de la réaction. Cette énergie est en fait l'enthalpie libre ($|\Delta_r G_c|$ cf. fig 1) de la réaction d'oxydoréduction étudiée.

Remarque 2 : Il s'agit là encore d'une convention, vous pourrez trouver les notations α_c et α_a à la place de α et $1 - \alpha$, voir même $1 - \alpha$ et α à la place de α et $1 - \alpha$...

2.4 Courant total

En combinant les expressions précédentes on obtient la loi de Butler Volmer :

$$i = nFSCk^\circ (e^{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)/RT} - e^{-\alpha nF(E-E^\circ)/RT}) \quad (6)$$

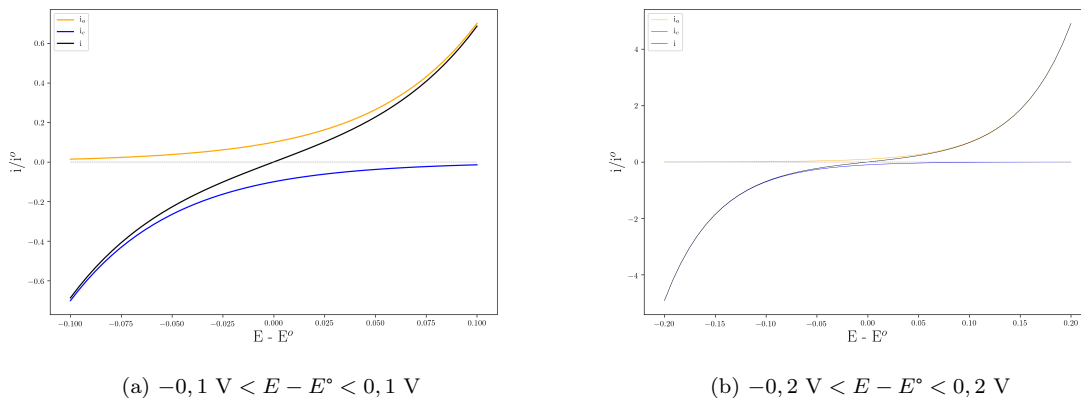


FIGURE 4: Tracé du courant anodique, cathodique et total en fonction de la différence de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre (confondu avec E° ici). Le système contient *Ox* et *Red* à la même concentration et $\alpha = 1/2$.

Lorsque l'on se place en oxydation à des potentiels $E \gg E^\circ$ (en pratique 0,1 V suffit voir figures 4) on peut faire l'approximation :

$$i \simeq i_a = nFSCk^\circ e^{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)/RT}$$

Lorsque l'on se place en réduction à des potentiels $E \ll E^\circ$ (en pratique 0,1 V suffit voir figures 4) on peut faire l'approximation :

$$i \simeq i_c = -nFSCk^\circ e^{-\alpha nF(E-E^\circ)/RT}$$

On retrouve bien les exponentielles décrites expérimentalement lorsque l'on fait le blanc de notre solution et que l'on balaye au niveau des *murs* du solvant. Les *murs* sont des courbes $i = f(E)$ exponentielles (figure 4).

3 Variation des courbes intensités potentiel en fonction des paramètres α et k°

3.1 Coefficient de transfert de charge

Lorsque l'on fait varier le coefficient de transfert de charge on obtient les courbes figure 5.

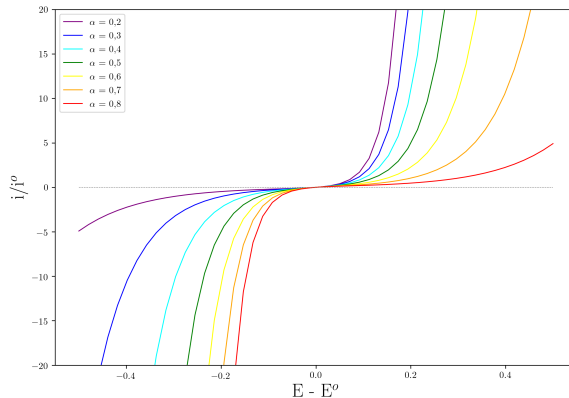


FIGURE 5: Evolution du courant selon Butler Volmer en fonction du coefficient de transfert de charge, dans les mêmes conditions que figure 4.

3.1.1 $\alpha = \frac{1}{2}$

Ce cas est parfaitement symétrique, le courant obtenu est représenté figure 4, en terme électrochimique si l'on applique une différence de potentiel $-|\Delta E|$ on favorise la réduction d'autant que l'oxydation est favorisée lorsque la ddp appliquée est de $+|\Delta E|$.

Ceci est évident lorsque que l'on remplace α par son expression numérique dans les équations 4 et 5, on obtient des équations symétriques :

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G^{\ddagger^\circ} + \frac{1}{2}nF(E_1 - E^\circ) \text{ et } \Delta G_a^\ddagger = \Delta G^{\ddagger^\circ} - \frac{1}{2}nF(E_1 - E^\circ)$$

Le coefficient de transfert de charge peut aussi être interprété comme une information sur la position de l'état de transition. Dans le cas $\alpha = 1/2$, le profil réactionnel est parfaitement symétrique et l'état de transition est donc à mi-chemin entre les états oxydé et réduit.

3.1.2 $\alpha \rightarrow 0$

Dans ce cas, on voit (figure 5, $\alpha = 0,2$) qu'une faible surtension positive permet d'induire un fort courant en oxydation alors qu'il faut une bien plus grande surtension en réduction pour obtenir une même intensité de courant en réduction. En effet si l'on se réfère à la définition donnée plus haut :

Le coefficient de transfert de charge est défini comme la fraction de l'énergie fournie qui modifie effectivement la barrière d'activation en réduction.

Ce coefficient étant faible, l'énergie fournie sert peu à modifier la barrière d'activation en réduction et donc par complémentarité, modifie considérablement la barrière d'activation en oxydation. D'où le profil observé.

En ce qui concerne la position de l'état de transition cela revient à dire que l'état de transition est plus proche de l'état réduit que de l'état oxydé (voir figure 6).

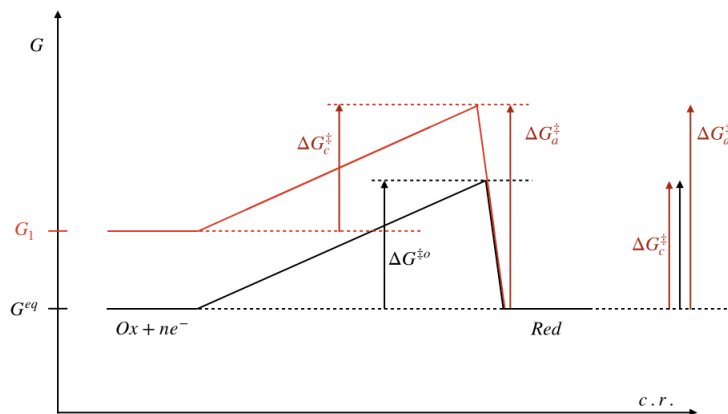


FIGURE 6: profil réactionnel dans le cas $\alpha \rightarrow 0$. Les énergies d'activations ΔG_c^\ddagger , ΔG_a^\ddagger et $\Delta G^{\ddagger^\circ}$ sont comparées sur la droite du schéma.

3.1.3 $\alpha \rightarrow 1$

Dans ce cas, on voit (figure 5, $\alpha = 0,8$) qu'une faible surtension négative permet d'induire un fort courant en réduction alors qu'il faut une bien plus grande surtension positive pour obtenir une même intensité de courant en oxydation. En effet si l'on se réfère à la définition donnée plus haut :

Le coefficient de transfert de charge est défini comme la fraction de l'énergie fournie qui modifie effectivement la barrière d'activation en réduction.

Ce coefficient étant grand, l'énergie fournie sert essentiellement à modifier la barrière d'activation en réduction et donc par complémentarité, modifie peu la barrière d'activation en oxydation. D'où le profil observé.

En ce qui concerne la position de l'état de transition cela revient à dire que l'état de transition est plus proche de l'état oxyde que de l'état réduit (voir figure 7).

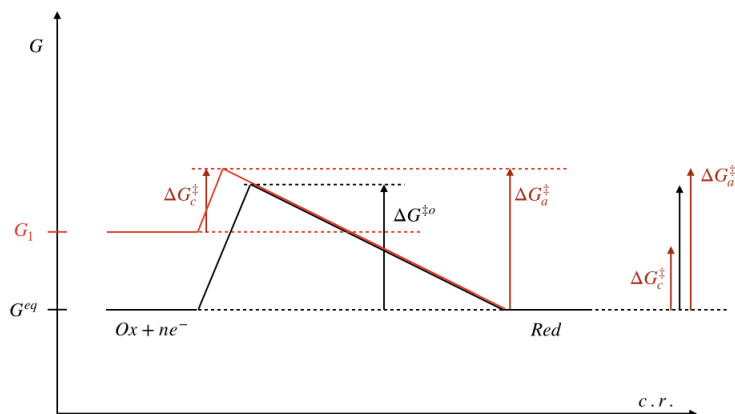


FIGURE 7: profil réactionnel dans le cas $\alpha \rightarrow 1$. Les énergies d'activations ΔG_c^\ddagger , ΔG_a^\ddagger et ΔG^\ddagger_o sont comparées sur la droite du schéma.

3.1.4 Conclusion

Lors du tracé des courbes en réduction de l'eau sur platine ou carbone vitreux vous avez vu que les potentiels de réduction empirique obtenus (valeur du potentiel pour lequel une certaine densité de courant est atteinte) différaient grandement. Le paramètre α qui décrit la position de l'état de transition dans le modèle de Butler Volmer peut en partie expliquer cela.

Dans le cas des couples *Red/Ox* en solution le coefficient de transfert de charge décrit une barrière d'activation plus ou moins favorable dans un sens ou dans l'autre. Sa valeur est liée au changement de structure lors du transfert électronique et au fait que l'état de transition ressemble plutôt au réactif qu'au produit.

- Si oxydant et réducteur possèdent des structures voisines, le profil énergétique sera globalement « centré » sur l'état de transition et le coefficient de transfert de charge sera voisin de 0,5 (cas du couple du ferrocène méthanol (Fe^{II}/Fe^{III}) étudié en TP).
- Si oxydant et réducteur diffèrent fondamentalement, l'état de transition sera plus proche du réactif ou du produit en termes de coordonnées réactionnelles et le coefficient de transfert de charge peut alors être différent de 0,5. C'est le cas de la réduction de $tBu - Br$ qui génère le radical tBu^\bullet . La valeur de α est alors de 0,3.

Remarque : De manière générale, le coefficient de transfert de charge peut être défini par l'équation :

$$\alpha = \frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta G_c^\ddagger}{\partial E} \quad (7)$$

Cette définition colle parfaitement avec celle donnée précédemment, en effet (7) peut se réécrire :

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G_c^\ddagger}{\partial nF(E - E^\circ)}$$

Autrement dit, le coefficient de transfert de charge est égal à la variation de la barrière d'activation en réduction en fonction de l'énergie injectée dans le système. Et puisque l'hypothèse forte de Butler Volmer est de dire que ΔG_c^\ddagger varie linéairement avec $\Delta_r G_c$, on retombe sur nos pieds.

3.2 Constante standard de vitesse

Lorsque l'on fait varier la constante standard de vitesse on obtient les courbes figure 8.

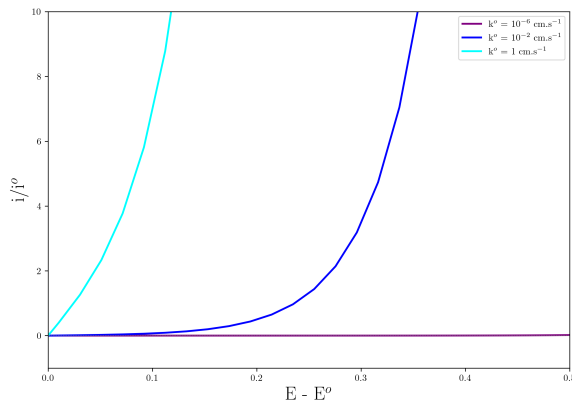


FIGURE 8: Evolution du courant anodique selon Butler Volmer en fonction de la valeur de la constante standard de vitesse, dans les mêmes conditions que figure 4.

En pratique, la valeur de k° est plus déterminante en ce qui concerne l'écart entre le potentiel à appliquer pour que le courant soit significatif et le potentiel standard (voir courbes de réduction du proton sur électrode de platine ou sur carbone vitreux) que la valeur α . La figure 8 montre que pour des valeurs faibles de k° il faut appliquer de fortes surtension ($> 0,5 \text{ V}$) pour obtenir un courant significatif alors que pour des valeurs de k° élevées un courant significatif est obtenu pour de faibles surtensions.

Il convient d'être plus rigoureux dans la définition de constantes standard de vitesse k° « faibles » ou « élevées ». Il est communément admis la convention suivante :

- k° est considérée élevée si elle est supérieure à $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$. On parle alors de **transfert électronique rapide** ou de couple **électrochimiquement réversible**.
- k° est considérée faible si elle est inférieure à $10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$. On parle alors de **transfert électronique lent** ou de couple **électrochimiquement irréversible**.
- pour les valeurs de k° intermédiaires on parle de couple quasi-réversibles.

Remarque 1 : Comme vous l'avez constaté expérimentalement, la valeur de k° n'est pas une constante intrinsèque au couple *Red/Ox* étudié mais dépend de tout l'environnement de la réaction : solvant, surface de l'électrode, électrolyte...

Remarque 2 : Les appellations « réversibles » et « irréversibles » ne renvoient pas à des considérations thermodynamiques. Il s'agit seulement de la vitesse de retour à l'équilibre d'un système électrochimique (8) lorsqu'il est mis hors d'équilibre suite à l'application d'un potentiel différent du potentiel d'équilibre.



En effet plus k° est élevé plus k_a et k_c le seront et donc plus le retour à l'équilibre sera rapide. En fonction de la valeur de k° on peut donc parler de transfert de charge rapide ou lent et ce par rapport à la vitesse de variation du potentiel ou par rapport au transfert de masse (c'est le plus souvent ce paramètre auquel on compare le transfert de charge).