
Thermodynamique et cinétique électrochimique

*L'essentiel du cours**

*B. Le Gorrec
Septembre 2004*

*Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayant droit, ou ayant cause, est illicite (loi du 15 Mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal. La loi du 11 Mars autorise uniquement, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part et, d'autre part, les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

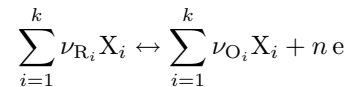
Table des matières

1	Équilibres électrochimiques	3
2	Réactions d'oxydo-réduction spontanées	4
3	Diagrammes E-pH	5
4	Chaînes électrochimiques	6
5	Caractéristiques statiques	8
6	Vitesse d'une réaction électrochimique	10
7	Interprétation cinétique des tension d'électrodes	12
8	Méthodes d'étude des système électrochimiques	13
9	Systèmes linéaires	14
10	Les régulations électrochimiques	16
11	Les analyseurs de fonction de transfert	17
12	Éléments de modélisation des réactions d'électrodes	17
13	Évolutions des concentration volumiques	19
14	Électrolyte support et électrode à disque tournant	20
15	Système électrochimique modèle : mécanisme E	21
16	Mécanisme E : étude stationnaire	22
16.1	Expression théorique de la courbe courant tension	22
16.2	Expression de δ_{X_i}	22
17	Exemples de courbe statique (I vs. E)	23
18	Mécanisme E : impédance	24
19	Mécanisme E : voltampérométrie classique	24

1 Équilibres électrochimiques

L'électrode

En général, une électrode est formée de l'association d'un conducteur électronique et d'un conducteur ionique. Dans certaines conditions, la surface du conducteur électronique peut être le siège d'un équilibre de transfert électronique entre une espèce R et une espèce O (réaction redox) à l'interface électrode | solution. Cet équilibre s'écrit sous une forme générale, dans le sens de l'oxydation par exemple, selon :



où les X_i représentent les espèces qui interviennent dans l'écriture de l'équilibre réalisé à l'interface, ν_{R_i} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce réductrice ou d'une espèce réagissant avec la précédente, ν_{O_i} le coefficient stœchiométrique de l'espèce oxydante ou d'une espèce réagissant avec cette dernière et n le nombre d'électrons transférés.

Classification des électrodes

Électrode redox : tous les équilibres électrochimiques sont des équilibres redox dans la mesure où ils mettent en jeu un couple redox. Cependant le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre redox est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable.

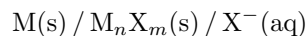
Électrode métallique de première espèce : le métal attaqué est en équilibre avec l'ion métallique correspondant ou un complexe de cet ion. Exemple : Cu^{2+}/Cu ou $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)]^+/\text{Ag}$.

Électrode métallique de deuxième espèce : le métal attaqué est en équilibre avec un composé peu soluble (sel ou oxyde de ce métal), lui-même en équilibre avec l'anion correspondant. Exemple : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$.

Électrode à gaz : l'une au moins des espèces électroactives appartient à une phase gazeuse. C'est le cas de l'électrode au dihydrogène, de l'électrode au dioxygène et de l'électrode au dichlore.

Électrodes de référence pratiques

Ce sont en général des chaînes électrochimiques, de tension d'équilibre parfaitement stable, du type :



où M est un métal, $\text{M}_n\text{X}_m(\text{s})$ un composé solide insoluble du cation métallique et $\text{X}^-(\text{aq})$ une solution contenant l'anion correspondant (Électrodes métalliques de deuxième espèce).

TAB. 1 – Électrodes de référence courantes.

	$\theta/^\circ\text{C}$	mV/ENH à 25°C	Solution de remplissage	Utilisation
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	0 - 70	244	KCl saturée	Courante
$\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$	0 - 70	658	K_2SO_4 saturée	Réaction avec Cl^-
HgO/Hg	0 - 70	140	NaOH 0,1 à 1 M	Milieux très alcalins
AgCl/Ag	0 - 80	197	KCl saturée	Courante
Thermag	0 - 130	207	KCl 3 M	Courante

Électrodes à jonction électrolytique simple

Les jonctions par fritté de verre ou de céramique ont une faible impédance. Leur inconvénient est de permettre une diffusion importante des électrolytes et l'apparition d'une tension de jonction qui peut atteindre quelques millivolts. Cette tension de jonction étant stable et reproductible, ces électrodes sont d'un usage général. Elles peuvent être utilisées directement lorsque l'électrolyte dans lequel elles sont plongées et celui de remplissage de l'électrode sont compatibles.

Électrodes à double jonction électrolytique

Lorsqu'il y a risque d'interférence chimique (réaction chimique ou pollution de l'électrolyte), on peut munir l'électrode de référence d'une allonge remplie d'un électrolyte indifférent. L'introduction d'une seconde jonction électrolytique a pour inconvénient d'augmenter la valeur des tensions de jonction, aussi préfère-t-on utiliser dans ce cas d'autres dispositifs de jonction réduisant la surface de contact entre électrolytes comme les électrodes à faible écoulement, à jonction gélifiée, à dépression ou à capillaire.

Électrodes à capillaire

Dans ces électrodes, la jonction entre électrolytes s'effectue à travers une fibre de quartz creuse enrobée de verre qui forme un microcapillaire à très faible écoulement, ce qui évite toute contamination de l'électrolyte dans lequel est plongé l'électrode de référence. L'inconvénient de ces électrodes est d'avoir une très forte impédance électrique ($|Z| \gg \text{qq } \text{M}\Omega$), ce qui les rend difficilement utilisables pour la mise en œuvre de techniques de mesure particulières comme l'étude des impédances des réactions électrochimiques.

2 Réactions d'oxydo-réduction spontanées

Lorsque l'on met en présence les espèces de deux couples redox de potentiels thermodynamiques $E_{\text{th},\text{O}_1/\text{R}_1}$ et $E_{\text{th},\text{O}_2/\text{R}_2}$ différents, la réaction qui se déroule spontanément est celle de l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé sur le réducteur du couple de potentiel le plus faible.

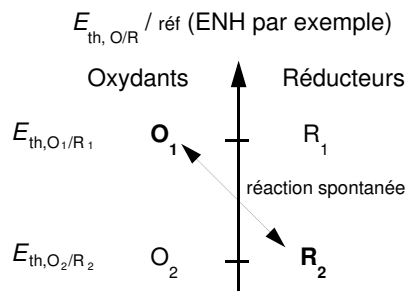


FIG. 1 – Réaction spontanée de l'oxydant du couple de potentiel thermodynamique le plus élevé sur le réducteur du couple de potentiel thermodynamique le plus faible. En pratique la présence de O_1 et R_2 suffit pour que la réaction soit possible.

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode inattaquable plongée dans une solution qui contient les espèces O_1 et ou R_1 du couple redox O_1/R_1 et les espèces O_2 et ou R_2 du couple redox O_2/R_2 , dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$ peut être :

- une tension d'équilibre lorsque sont seules présentes les espèces O_2 , R_2 et O_1 , ou R_2 , O_1 et R_1 :

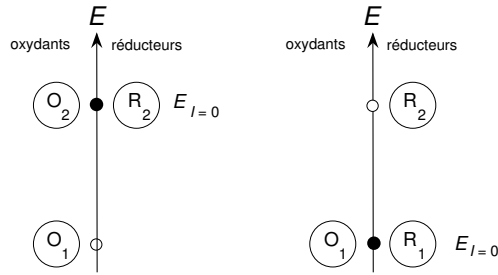


FIG. 2 – Tension d’abandon $E_{I=0}$ d’une électrode inattaquable plongée dans une solution qui contient les espèces O_2 , R_2 et O_1 , ou R_2 , O_1 et R_1 dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d’abandon prise par l’électrode est une tension d’équilibre.

- ou une tension mixte lorsque sont présentes en solution les espèces O_2 et R_1 et éventuellement O_1 et/ou R_2 :

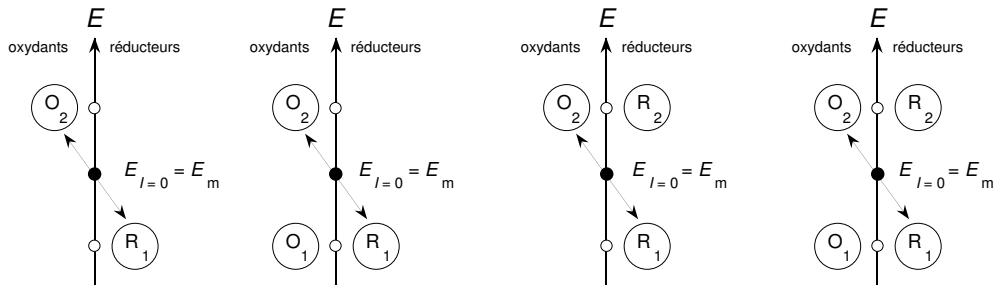


FIG. 3 – Tension d’abandon $E_{I=0}$ d’une électrode inattaquable plongée dans une solution désoxygénée qui contient les seules espèces O_2 et R_1 ou les espèces O_2 et R_1 et R_2 ou / et O_1 dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d’abandon prise par l’électrode est une tension mixte E_m comprise entre les potentiels thermodynamiques E_{O_2/R_2} et E_{O_1/R_1} .

3 Diagrammes E-pH

Conventions thermodynamiques

Les diagrammes potentiel-pH présentent l’évolution du potentiel thermodynamique de couples redox en fonction du pH pour différentes valeurs du logarithme décimal des concentrations des espèces dissoutes. Ces diagrammes sont tracés à la température de 25°C en admettant :

- que le solvant est l’eau,
- qu’à l’état standard, la concentration des composés dissous vaut 1 mol L^{-1} ,
- que les seuls composés solides sont des oxydes ou des hydroxydes, à l’exclusion des sels peu solubles,
- que l’activité des corps solides, simples ou composés, supposés seuls dans leur phase, est égale à l’unité,
- que le potentiel thermodynamique de référence est celui de l’électrode normale (standard) à dihydrogène (ENH),

- que l'on peut négliger les équilibres de complexation,
- que les solutions sont diluées ou idéales. On peut alors confondre les activités des espèces dissoutes avec leurs concentrations adimensionnelles.

Conventions de tracé

On représente conventionnellement sur un diagramme potentiel-pH (ou E-pH) :

- l'isoconcentration entre deux composés dissous en trait pointillé court,
- l'équilibre entre deux composés solides en trait continu gras,
- l'équilibre entre un composé solide et une espèce dissoute en trait continu fin.

Sur chaque trait du diagramme est indiquée dans un cercle un numéro ou une lettre (*a*) et (*b*) qui renvoie à l'équation chimique de la réaction considérée et à la relation thermodynamique d'équilibre qui lui correspond.

À côté de chaque ligne du graphe est indiquée en italique la valeur du logarithme décimal de la concentration pour laquelle le tracé du diagramme potentiel-pH a été effectué. Ces conventions de tracé sont celles de l'Atlas des équilibres électrochimiques en solution aqueuse de M. Pourbaix.

La superposition de diagrammes E-pH permet de prévoir les réactions spontanées entre des oxydants et des réducteurs appartenant à des couples redox différents, pour une valeur du pH et une composition de solution données.

4 Chaînes électrochimiques

Définitions

Une chaîne électrochimique élémentaire est composée d'un conducteur ionique (**solution d'électrolyte**) pris en sandwich entre deux conducteurs électroniques (**les électrodes**). Par définition **le pôle (+)** d'une chaîne électrochimique est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée, **le pôle (-)** est l'autre électrode. La **force électromotrice** (*fem*) d'une chaîne, notée $U_{I=0}$ est la ddp aux bornes de la chaîne lorsque celle-ci n'est parcourue par aucun courant. La *fem* est égale à la différence entre la tension sous courant nul ou **tension d'abandon** de l'électrode pôle (+) de la chaîne et celle de l'électrode pôle (-) mesurées toutes deux par rapport à la même référence (Fig. ??) :

$$U_{I=0} = E_{I=0}^{(+)} - E_{I=0}^{(-)}$$

Les tensions sous courant nul des électrodes peuvent être des tensions mixtes ou des tensions d'équilibre thermodynamique.

Courant électrique : convention de signe

En physique le courant est compté positivement et l'on précise son sens de parcours. En électrochimie le sens du courant s'inversant lorsque l'électrode fonctionne en anode et cathode on affecte par convention un signe au courant selon que le mode de fonctionnement de l'électrode. Le courant (ou la densité) de courant sera décompté positivement lorsque l'électrode fonctionne globalement en anode et négativement dans cas contraire (Fig. 5).

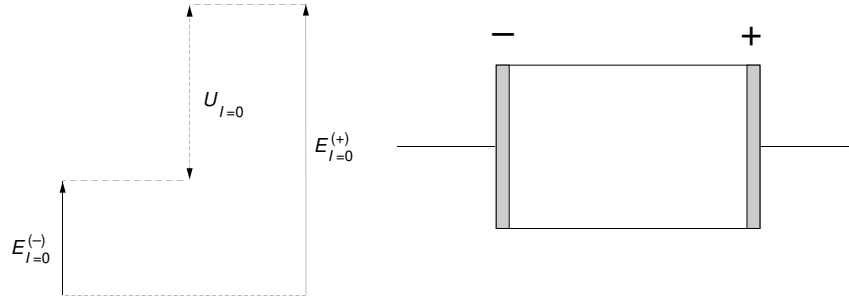


FIG. 4 – Chaîne électrochimique à l'équilibre

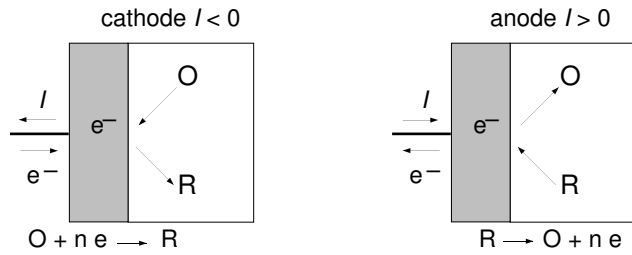


FIG. 5 – Convention de signe sur le courant traversant une électrode.

Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode. L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement).

Polarisation

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode métallique est égale à la ddp interfaciale $\Delta\phi_{m/s, I=0}$, à une constante près qui dépend du choix de l'électrode de référence :

$$E_{I=0} = \Delta\phi_{m/s, I=0} - \text{cst} = (\phi_m - \phi_s)_{I=0} - \text{cst}$$

La tension de l'électrode qui est traversée par un courant est modifiée par rapport à sa valeur à l'abandon $E_{I=0}$.

La différence $E - E_{I=0}$ qui traduit la variation de tension due au passage du courant est appelée polarisation d'électrode. C'est la somme de la variation de la ddp interfaciale ou polarisation interfaciale Π et du terme de chute ohmique RI dans la solution :

$$E - E_{I=0} = \Pi + RI = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{m/s, I=0} + RI$$

Π et I sont des grandeurs algébriques. Les produits ΠI et $(E - E_{I=0}) I$ sont toujours positifs lorsque l'électrode est traversée par un courant. Ils sont nuls pour une électrode à l'abandon.

- $E > E_{I=0} \Leftrightarrow \Pi > 0$ et $I > 0 \Leftrightarrow$ production d'électrons à l'interface (bilan = oxydation)
- $E = E_{I=0} \Leftrightarrow \Pi = 0$ et $I = 0 \Leftrightarrow$ électrode à l'abandon (équilibre ou tension mixte)
- $E < E_{I=0} \Leftrightarrow \Pi < 0$ et $I < 0 \Leftrightarrow$ consommation d'électrons à l'interface (bilan = réduction).

Surtension électrochimique

La polarisation d'une électrode est définie indépendamment du nombre et de la nature des réactions qui se déroulent à l'interface électrode, solution. La surtension d'électrode à l'inverse ne peut être définie que pour une réaction électrochimique donnée.

Lorsqu'une réaction se déroule seule à la surface d'une électrode, la surtension d'électrode relative à cette réaction est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et le potentiel thermodynamique du couple redox mis en jeu dans la réaction. Cette différence $E - E_{th}$ se décompose en une contribution purement électrochimique ou surtension interfaciale, notée η , qui est le moteur de la réaction électrochimique et le terme de chute ohmique RI située entre l'interface électrode, solution et le plan équipotentiel de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence :

$$E - E_{th} = \eta + RI$$

Remarque : La tension d'une électrode à l'état d'équilibre est égale au potentiel thermodynamique du couple redox O/R mis en jeu dans l'équilibre. Lorsqu'une telle électrode est parcourue par un courant, la surtension interfaciale η relative à la réaction $O + n e \leftrightarrow R$ est donc égale à la polarisation interfaciale Π . Dans les autres cas, les valeurs de polarisation et de surtension peuvent être différentes.

5 Caractéristiques statiques

Caractéristiques U vs. I d'un système électrochimique

Courbe U vs. I représentant la relation expérimentale entre le courant qui traverse le système électrochimique la ddp a ses bornes. Les deux grandeurs sont prises positives par convention.

Caractéristiques I vs. E d'une électrode

Courbe courant, tension relative à une électrode du système électrochimique. Le signe du courant d'électrode est fixé par la convention des électrochimistes, celui de la tension d'électrode dépend de la nature de l'interface électrode, solution et du choix de l'électrode de référence. On représente de préférence la caractéristique densité de courant, tension d'électrode : i vs. E afin de s'affranchir du multiplicateur qu'est la surface de l'électrode.

Fonctionnement des chaînes électrochimiques

Une chaîne électrochimique dont la fem n'est pas nulle peut débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur. Elle fonctionne alors comme générateur électrochimique en décharge (pile ou accumulateur en décharge).

Lorsque le système électrochimique fonctionne comme un générateur (Fig. ??) son pôle positif est une cathode ($I < 0$ par convention) :

$$E^{(+)} - E_{réf} = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c + R_{(+)}I = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c - R_{(+)}|I|$$

et son pôle négatif est une anode ($I > 0$ par convention) :

$$E^{(-)} - E_{réf} = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_a + R_{(-)}I$$

¹ Abréviation du mot latin **versus** utilisé en lieu et place de "en fonction de".

et il vient :

$$\begin{aligned}
 U &= (E^{(+)} - E_{\text{réf}}) - (E^{(-)} - E_{\text{réf}}) \\
 &= E_{I=0}^{(+)} + \Pi_c - R_{(+)}|I| - (E_{I=0}^{(-)} + \Pi_a + R_{(-)}I) \\
 &= U_{I=0} + \Pi_c - \Pi_a - RI
 \end{aligned}$$

et $U < U_{I=0}$ lorsque le système électrochimique fonctionne comme un générateur.

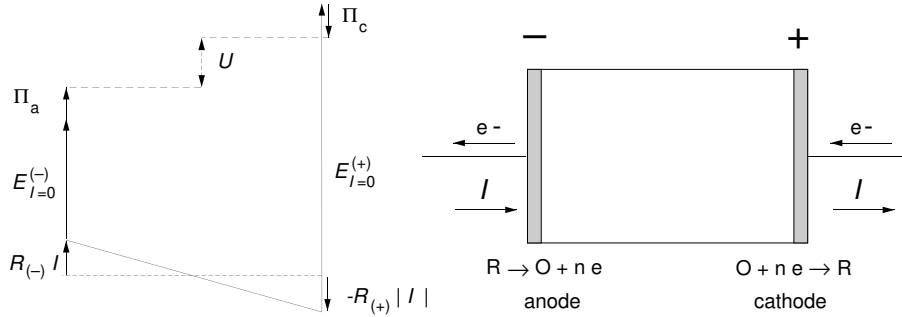


FIG. 6 – Chaîne électrochimique fonctionnant comme un générateur débitant sur une charge.

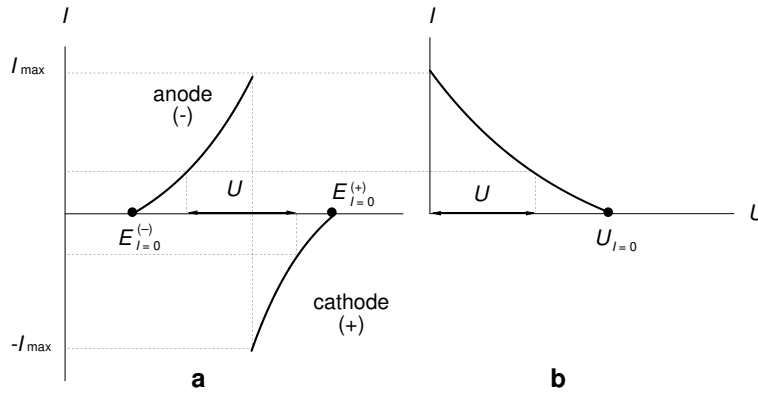


FIG. 7 – Caractéristiques statiques d'un générateur électrochimique débitant sur une charge. Courbes courant, tension des électrodes (a), courant, ddp aux bornes du générateur (b).

En imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge). Dans ce cas l'électrode reliée au pôle positif du générateur est une anode ($I > 0$ par convention) :

$$E^{(+)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(+)} + \Pi_a + R_{(+)}I$$

et l'électrode reliée au pôle négatif du générateur est une cathode ($I < 0$ par convention) :

$$E^{(-)} - E_{\text{réf}} = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c + R_{(-)}I = E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c - |R_{(-)}I|$$

et il vient :

$$\begin{aligned}
 U &= (E^{(+)} - E_{\text{réf}}) - (E^{(-)} - E_{\text{réf}}) \\
 &= E_{I=0}^{(+)} + \Pi_a + |R_{(+)}I| - (E_{I=0}^{(-)} + \Pi_c - |R_{(-)}I|) \\
 &= U_{I=0} + \Pi_a - \Pi_c + RI
 \end{aligned}$$

et $U > U_{I=0}$ lorsque le système électrochimique fonctionne comme un récepteur.

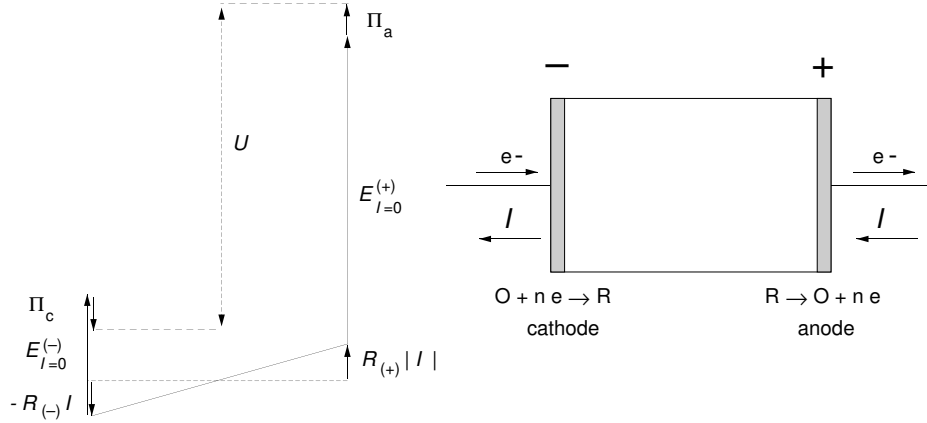


FIG. 8 – Chaîne électrochimique fonctionnant comme un récepteur alimenté par un générateur.

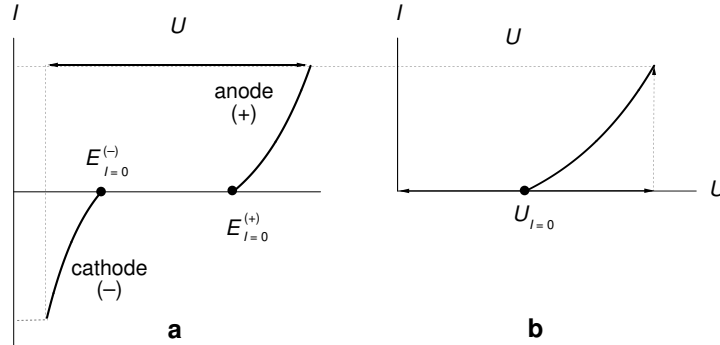
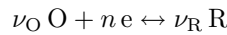


FIG. 9 – Chaîne électrochimique fonctionnant comme un récepteur alimenté par un générateur (cellule d'électrolyse ou d'un accumulateur en charge). Courbes courant, tension des électrodes (a), courant, ddp aux bornes de la cellule d'électrolyse ou du générateur (b).

6 Vitesse d'une réaction électrochimique

La réaction électrochimique est une réaction hétérogène qui se déroule à la surface de contact de phases homogène ou hétérogènes. Dans l'exemple de la réaction électrochimique formée d'une étape élémentaire écrite dans le sens de la réduction :



supposée se dérouler globalement dans le sens gauche \rightarrow droite la vitesse s'écrit :

$$v_r = -\frac{1}{\nu_O} \frac{dn_O}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{\nu_R} \frac{dn_R}{dt}$$

Le quotient $|dn_i|/\nu_i$, qui est indépendant du constituant considéré, définit l'avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction :

$$v_r = -\frac{1}{\nu_O} \frac{dn_O}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{\nu_R} \frac{dn_R}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

L'avancement ξ s'exprime en mol. La vitesse de réaction v_r , supposée le plus souvent identique en tout point de la surface réactionnelle, est proportionnelle à l'aire S de la surface de contact entre les deux phases. Par contre, la vitesse v de réaction rapportée à cette surface, c'est-à-dire exprimée par unité de surface, n'en dépend pas :

$$v = \frac{v_r}{S} = -\frac{1}{S\nu_O} \frac{dn_O}{dt} = -\frac{1}{Sn} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{S\nu_b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

La vitesse d'une réaction électrochimique s'exprime habituellement en $\text{mol cm}^2\text{s}^{-1}$.

Dans le cas d'une réaction électrochimique on peut remplacer la variation du nombre de moles d'électrons par la variation de la charge électrique dQ qui traverse la surface de l'électrode ce qui conduit à la relation :

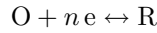
$$\frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt} = \frac{I}{nF}$$

où le **Faraday** F , produit du nombre d'Avogadro N_A et de la charge e de l'électron vaut :

$$F = N_A e = 6,022142 \times 10^{23} \times 1,602176 \times 10^{-19} = 96\,485,34 \text{ C mol}^{-1}$$

et la vitesse de la réaction est proportionnelle à la densité du courant qui traverse l'électrode.

Dans le cas où la réaction d'électrode est une réaction élémentaire qui s'écrit :



la relation conventionnelle qui lie la vitesse de réaction au courant ou à la densité du courant qui traverse l'électrode a pour expression :

$$v = v_O = -v_R = \frac{I}{nFS} = \frac{i}{nF}$$

et la mesure du courant ou de la densité du courant qui traverse une électrode permet de mesurer la vitesse de la ou des réactions qui se déroulent à sa surface et dont les paramètres cinétiques varient avec la tension de l'électrode. Les relations qui caractérisent le fonctionnement des systèmes électrochimiques sont donc des relations de type $(I, E, X_i(0, t))$.

D'une manière générale, lorsqu'aucune espèce de la phase adsorbée n'intervient on suppose que les constantes cinétiques K_i qui interviennent dans l'expression des vitesses de réactions de transfert, varient exponentiellement avec la tension d'électrode $E(t)$ selon :

$$K_{o,i}(t) = k_{o,i} \exp[n_i \alpha_{o,i} f E(t)]$$

$$K_{r,i}(t) = k_{r,i} \exp[-n_i \alpha_{r,i} f E(t)]$$

avec $f = F/(RT)$ et $\alpha_{o,i} + \alpha_{r,i} = 1$. $k_{o,i}$ est le paramètre cinétique de transfert de l'étape se déroulant dans le sens de l'oxydation, $k_{r,i}$ celui de l'étape se déroulant dans le sens de la réduction, $\alpha_{o,i}$ est le facteur de symétrie du transfert électronique dans le sens de l'oxydation pour la i ème étape, $\alpha_{r,i}$ le facteur de symétrie dans le sens de la réduction, F le faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température absolue.

La somme des deux facteurs de symétrie d'une même étape électrochimique étant égale à 1, on peut éliminer un des deux facteurs de symétrie. Les facteurs de symétrie $\alpha_{o,i}$ et $\alpha_{r,i}$ sont le plus

souvent supposés indépendants de la valeur de la tension d'électrode.

Les relations qui caractérisent le fonctionnement des systèmes électrochimiques sont donc des relations de type $(I, E, X_i(0, t))$. Elles expliquent le choix des méthodes électriques pour l'étude des systèmes électrochimiques. Les valeurs $X_i(0, t)$ des concentrations qui interviennent dans l'expression des vitesses de réactions sont celles devant la surface de l'électrode. Elles peuvent être différentes de celles $X_i(r, t)$ présentes au sein de la solution en un point de coordonnées x, y, z .

Lorsque l'on néglige l'appauvrissement des espèces devant la surface de l'électrode la valeur du stationnaire du courant qui traverse l'électrode peut en général être représenté en première approximation et dans des cas simples par la somme algébrique de deux courant partiels de transfert I_{t_o} dans le sens d'oxydation et I_{t_r} dans le sens de réduction variant exponentiellement avec la tension de l'électrode.

$$I = I_{t_o} + I_{t_r} = n F S [k_o C_O \exp(\alpha_o f E) - k_r C_R \exp(-\alpha_r f E)]$$

7 Interprétation cinétique des tension d'électrodes

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode plongée dans une solution qui met en présence l'espèces O_1 et ou R_1 du couple redox O_1/R_1 et les espèces O_2 et ou R_2 du couple redox O_2/R_2 , dans le cas où $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$ peut être une tension d'équilibre :

- Lorsque sont seules présentes les espèces O_1, R_1 et O_1 la vitesse d'oxydation de l'espèce O_1 est égale à la vitesse de réduction de l'espèce R_1 ce qui se traduit par $I_{O_1} = |I_{R_1}|$ et la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique du couple O_1/R_1 soit $E_{I=0} = E_{O_1/R_1}$ (Fig. 10 a).
- Lorsque sont seules présentes les espèces O_2, R_2 et R_1 la vitesse d'oxydation de l'espèce O_2 est égale à la vitesse de réduction de l'espèce R_2 ce qui se traduit par $I_{O_2} = |I_{R_2}|$ et la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique du couple O_2/R_2 soit $E_{I=0} = E_{O_2/R_2}$ (Fig. 10 b).

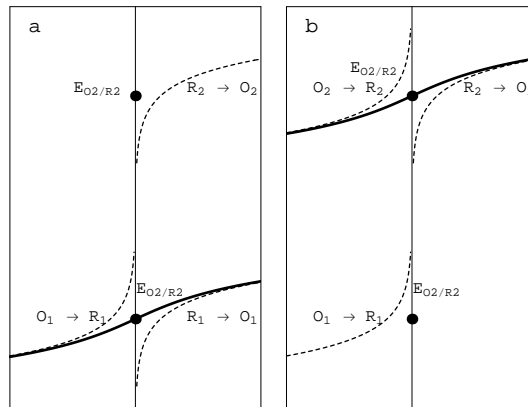


FIG. 10 – Interprétation cinétique de la tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode plongée dans une solution dans le cas où les espèces R_2, O_1 et R_1 ou O_2, R_2 et O_1 sont présentes et les tension thermodynamiques des couples telles que $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d'abandon de l'électrode est une tension d'équilibre (a) égale $E_{I=0} = E_{O_1/R_1}$ lorsque O_1, R_1 et R_2 sont présents, (b) égale à $E_{I=0} = E_{O_2/R_2}$ lorsque O_2, R_2 et O_1 sont présents.

Ce peut être une tension mixte lorsque sont présentes en solution les espèces O_2 et R_1 et éventuellement O_1 et/ou R_2 . Dans ce cas la tension d'abandon prise par l'électrode est une tension mixte. Elle correspond à l'égalité $I_{O_2} = |I_{R_1}|$ entre les courants d'oxydation de l'espèce O_2 et de réduction de l'espèce R_1 .

Plusieurs cas peuvent se produire selon la cinétique de chacun des couples redox en présence.

- la valeur de la tension mixte est proche du potentiel thermodynamique E_{O_2/R_2} (Fig. 11a) lorsque la cinétique d'oxydation de l'espèce R_1 est beaucoup plus faible que celle de réduction de l'espèce O_2 et les aires anodique et cathodiques voisines ou lorsque les cinétiques de ces réactions sont voisines et l'aire anodique beaucoup plus faible que l'aire cathodique. On dit alors que la réaction anodique contrôle la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode (contrôle anodique).

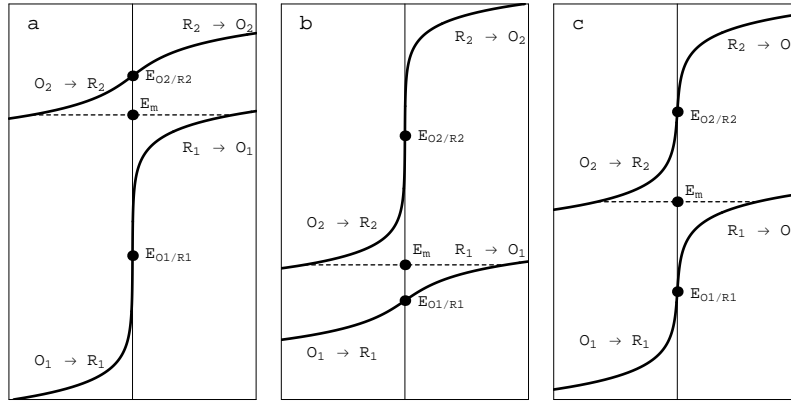


FIG. 11 – Interprétation cinétique de la tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode plongée dans une solution dans le cas où les espèces O_2 , R_1 ou O_2 , R_1 et R_2 ou / et O_1 sont présentes et les tension thermodynamiques des couples telles que $E_{O_1/R_1} < E_{O_2/R_2}$. La tension d'abandon prise par l'électrode est une tension mixte E_m comprise entre les potentiels thermodynamiques E_{O_2/R_2} et E_{O_1/R_1} . (a) contrôle anodique de la tension, (b) contrôle cathodique de la tension, (c) contrôle mixte de la tension.

- la valeur de la tension mixte est proche du potentiel thermodynamique E_{O_1/R_1} (Fig. 11b) lorsque la cinétique de réduction de l'espèce O_2 est beaucoup plus faible que celle d'oxydation de l'espèce R_2 et les aires anodique et cathodiques voisines ou lorsque les cinétiques de ces réactions sont voisines et l'aire cathodique beaucoup plus faible que l'aire anodique. On dit alors que la réaction cathodique contrôle la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode (contrôle anodique).
- enfin la valeur de la tension mixte sera approximativement à mi chemin entre les potentiels thermodynamiques E_{O_1/R_1} et E_{O_1/R_1} (Fig. 11c) lorsque les cinétiques de réduction de l'espèce O_2 et d'oxydation de l'espèce R_1 son comparables et les aires anodique et cathodiques voisines ou lorsque les cinétiques de ces réactions et les aires réactionnelles correspondantes sont inversement proportionnelles. On dira alors que les réactions exercent un contrôle mixte sur la valeur de la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode.

8 Méthodes d'étude des système électrochimiques

Les systèmes électrochimiques sont des système électriques particuliers. Leurs principales méthodes d'études sont donc celles des systèmes électriques pour lesquels on définit plusieurs régimes

de fonctionnement :

- le régime statique pour lequel le fonctionnement du système est indépendant du temps,
- le régime de fonctionnement dynamique périodique pour lequel le fonctionnement du système électrochimique peut être linéarisé autour d'un point de fonctionnement et son comportement représenté par celui d'un système linéaire invariant dans le temps (signaux modulés de faibles amplitudes de modulation),
- le régime de fonctionnement transitoire ou régime transitoire (signaux de fortes amplitudes, rampes créneaux, ...).

Comme dans le cas des systèmes électriques les études des systèmes électrochimiques peuvent être effectuées par une commande en courant (régime intensiostatique ou intensiodynamique) ou par une commande en tension (régime potentiostatique ou potentiodynamique).

9 Systèmes linéaires

Les systèmes électrochimiques sont des systèmes non linéaires. Étudiés avec des signaux de faible amplitude leurs comportements sont assimilables à ceux de systèmes linéaires.

Définition

Un système linéaire et invariant dans le temps (SLIT) est un système qui satisfait aux principes de superposition et de permanence dans le temps.

Courbe courant tension statique

En régime statique l'entrée e et la sortie s du système sont indépendantes du temps. L'équation de la caractéristique statique d'un système linéaire s vs. e est celle d'une droite de pente K , appelée gain statique du système.

Fonction de transfert

La fonction de transfert $H(p)$ d'un système linéaire et invariant dans le temps, appelée aussi transmittance, est par définition le rapport de la transformée de Laplace de la sortie du système sur la transformée de Laplace de l'entrée.

Dans le cas d'un système à paramètres localisés c'est une fraction rationnelle, c'est-à-dire le rapport de deux polynômes à coefficients réels en p qui peut toujours mettre sous la forme d'un produit de facteurs du premier degré ou du second degré :

$$H(p) = \frac{K \prod_i (1 + \tau_{N_i} p) \prod_j (1 + 2\gamma_{N_j} + \delta_{N_j} p^2)}{p^q \prod_i (1 + \tau_{D_i} p) \prod_j (1 + 2\gamma_{D_j} + \delta_{D_j} p^2)}$$

où q est un entier positif, négatif ou nul et les constantes K , τ , γ , δ sont réelles.

K est la partie statique de la fonction de transfert. Si $q = 0$, K est le gain statique de la fonction de transfert. Les valeurs de p qui annulent le numérateur sont appelées **zéros de la fonction de transfert**, celles qui annulent le dénominateur sont appelées **pôles de la fonction de transfert**. La représentation graphique des pôles et des zéros d'une fonction de transfert dans le plan de p est appelée carte des pôles et des zéros (cpz) ou lieu d'Evans. Le degré en p du dénominateur est appelé ordre de la fonction de transfert.

Dans le cas d'un système à paramètres distribués qui est décrit par une équation différentielle dont les paramètres a_i ou b_j dépendent d'une coordonnée d'espace q est réel et l'on peut obtenir des fonctions de transfert qui ne font pas apparaître exclusivement des fonctions polynomiales. Ce cas encore plus compliqué est, bien entendu, celui de l'électrochimie.

Réponse à une entrée quelconque

La fonction de transfert $H(p)$ d'un SLIT caractérise complètement le comportement dynamique du système. Elle permet de calculer sa sortie $s(t)$ quelle que soit l'entrée $e(t)$ qui lui est appliquée. Lorsque la fonction de transfert d'un SLIT est connue, la sortie $s(t)$ pour une entrée $e(t)$ se calcule en trois étapes :

- calcul de la transformée de Laplace de l'entrée, par lecture dans une table de transformées de Laplace :

$$\Delta E(p) = \text{TL}[\Delta e(t)]$$

- calcul de la transformée de Laplace de la sortie, par multiplication par $H(p)$:

$$\Delta S(p) = H(p) \Delta E(p)$$

- calcul de la sortie temporelle par transformation inverse de Laplace, par lecture dans une table de transformées inverses :

$$\Delta s(t) = \text{TL}^{-1}[\Delta S(p)]$$

Réponse indicielle

La réponse indicielle d'un SLIT stable est composée d'une réponse transitoire et d'une réponse permanente.

Réponse à une entrée sinusoïdale

La réponse à une entrée sinusoïdale d'un SLIT stable est composé d'une réponse transitoire et d'une réponse permanente.

Réponse à une entrée modulée

D'une manière plus générale on peut démontrer que la réponse temporelle $s(t)$ d'un système linéaire stable invariant dans le temps à une entrée modulée $e(t) = e_0 + \delta e \sin(\omega t)$ se compose d'un régime transitoire s_{tr} qui s'amortit avec le temps et d'un régime permanent s_{perm} :

$$s_{perm} = a_0 + \delta s \sin[\omega t + \Phi(\omega)] = a_0 + a_1 \sin(\omega t) + b_1 \cos(\omega t)$$

qui est un signal modulé de même pulsation que le signal d'entrée. La valeur moyenne a_0 du signal de sortie est égale à la valeur moyenne du signal d'entrée multipliée par la valeur $|H(\omega = 0)|$ du module de la fonction de transfert $H(p)$ dans laquelle on a remplacé p par $j\omega$.

$$a_0 = e_0 |H(\omega = 0)|$$

L'amplitude de modulation $\delta s(\omega)$ du signal de sortie à la pulsation ω , est égale au produit de l'amplitude $\delta e(\omega)$ du signal d'entrée par le module $|H(\omega)|$ de la fonction de transfert dans laquelle p est remplacé par $j\omega$:

$$\delta s(\omega) = \delta e(\omega) |H(\omega)| = \delta e(\omega) \sqrt{a_1^2(\omega) + b_1^2(\omega)}$$

Le déphasage $\Phi(\omega)$ du signal de sortie par rapport au signal sinusoïdal d'entrée est donné par l'argument de la fonction de transfert dans laquelle on a également remplacé p par $j\omega$:

$$\Phi(\omega) = \arctan \left[\frac{a_1(\omega)}{b_1(\omega)} \right]$$

Représentation des fonctions de transfert

Plan de Nyquist

La fonction de transfert $H(\omega)$ d'un système peut se mettre sous forme cartésienne :

$$H(\omega) = \text{Re}[H(\omega)] + j \text{Im}[H(\omega)]$$

avec $\omega = 2\pi\nu$ où ν est la fréquence de la modulation du signal et $\text{Re}[H(\omega)]$ et $\text{Im}[H(\omega)]$ désignent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction de transfert $H(\omega)$ pour la valeur ω de la pulsation. C'est une fonction paramétrée qui peut être représentée dans un plan orthonormé appelé plan de Nyquist où l'on porte $\text{Im}[H(\nu)]$ en ordonnée et $\text{Re}[H(\nu)]$ en abscisse. Cette représentation est utilisée par les électriciens et les automaticiens. Les électrochimistes préfèrent porter $-\text{Im}[H(\nu)]$ en ordonnée.

Plan de Bode

L'expression $H(\omega)$ de la fonction de transfert d'un système est un nombre complexe qui peut être mis sous la forme module, argument avec :

$$|H(\omega)| = \sqrt{(\text{Re}[H(\nu)]^2 + (\text{Im}[H(\nu)])^2} \quad \Phi_H(\omega) = \arctan\left(\frac{\text{Im}[H(\nu)]}{\text{Re}[H(\nu)]}\right)$$

On peut alors tracer le graphe du module et celui de l'argument en fonction de la pulsation ou de la fréquence. Les électriciens et les automaticiens portent $20 \lg |H(\omega)|$, en décibel notés dB, en fonction de $\lg \omega$ ou de $\lg \nu$. Les électrochimistes portent $\lg |H(\omega)|$ en fonction $\lg \omega$ ou de $\lg \nu$ en choisissant une représentation orthonormée du module lorsque cela est possible .

Autres modes de représentation

D'autres modes de représentation sont occasionnellement utilisés comme le tracé de la partie réelle et de la partie imaginaire de la fonction de transfert avec $\lg f$, mais les représentations des fonctions de transfert dans le plan de Nyquist ou de Bode restent les plus utilisées.

10 Les régulations électrochimiques

Les régulations électrochimiques, conçues pour être utilisées en tension, peuvent l'être en courant. Dans ce cas c'est la tension au sortir du convertisseur courant tension qui est comparée à la tension de consigne à l'entrée de l'amplificateur de régulation.

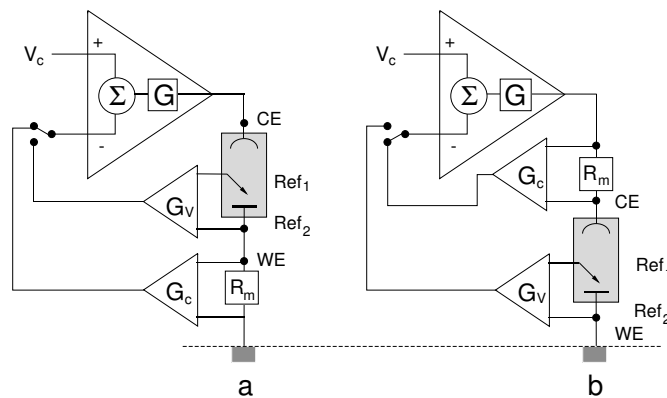


FIG. 12 – Régulation électrochimique en tension ou en courant. Convertisseur courant tension placé : dans le circuit de l'électrode auxiliaire (a), dans le circuit de l'électrode de travail (b).

Cette disposition permet aux régulations de fonctionner au choix de l'utilisateur en tension ou en courant. Dans le cas d'une régulation en tension la différence de potentiel $V_{\text{réf},1}(t) - V_{\text{réf},2}(t)$ est comparée à une différence de $V_c(t)$ de consigne. Le résultat amplifié, constitue la force électromotrice $U(t)$ d'un générateur quasi idéal qui alimente le système électrochimique. Dans le cas d'une régulation en courant c'est la tension $RI(t)$ résultant de la conversion courant tension qui est comparée à la tension de consigne $V_c(t)$.

11 Les analyseurs de fonction de transfert

Un analyseur de fonction de transfert (AFT) calcule les coefficients a_n et b_n du développement en série de Fourier d'un signal périodique $f(t)$ dans une bande de fréquence $[\nu_{\text{min}}, \nu_{\text{max}}]$ déterminée. Ce calcul peut être effectué successivement par une technique d'analyse harmonique du signal pour différentes valeurs de la fréquence ou simultanément par une technique de transformation de Fourier du signal pour une série de fréquences réparties linéairement. Les AFT comprennent un générateur de signaux périodiques et une ou plusieurs voies d'analyse. Le générateur peut être utilisé pour l'excitation des systèmes étudiés. Le signal du générateur de l'analyseur est utilisé comme signal de référence d'analyse des signaux.

L'analyse harmonique d'un signal $f(t)$ à la fréquence ν consiste en une détermination successive des coefficients $a_n(\nu)$ et $b_n(\nu)$ du développement en série de Fourier du signal. Cette détermination s'effectue dans une bande de fréquence $\nu_{\text{min}}, \nu_{\text{max}}$ en utilisant comme signal d'analyse un signal sinusoïdal et cosinusoïdal de fréquence unique $\nu = 1/T$. Le signal $f(t)$ multiplié par $\cos(2\pi n\nu t)$ et $\sin(2\pi n\nu t)$ est intégré sur un nombre entier k de périodes .

Le signal $f(t)$ analysé est donc le produit du signal $f(t)$ par une porte de durée k/ν . C'est un signal périodique de période k/ν . La détermination des composantes a_n et b_n peut être effectuée de manière analytique ou numérique. Dans ce dernier cas l'échantillonnage des signaux est effectué sur k périodes de raison de m échantillons par période ($m = T/\Delta t$).

$$a_n = \frac{2}{km} \sum_{q=1}^{km} f(q\Delta t) \cos(2\pi nq/m) \quad b_n = \frac{2}{km} \sum_{q=1}^{km} f(q\Delta t) \sin(2\pi nq/m)$$

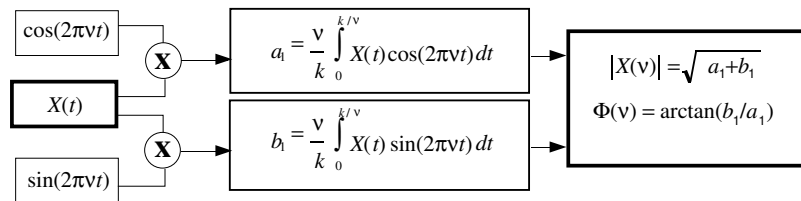


FIG. 13 – Principe de l'analyse harmonique d'un signal $x(t)$ à la fréquence ν .

12 Éléments de modélisation des réactions d'électrodes

La réaction d'électrode

La réaction d'électrode peut comporter plusieurs étapes, successives ou parallèles, chimiques ou électrochimiques. La où les étapes de transfert électronique correspondent au passage du courant électrique à travers la surface de l'électrode. Ce courant électrique, appelé courant faradique, noté

I_f , a pour expression :

$$I_f = \frac{dQ}{dt} = F \sum_i \frac{dn_{e,i}}{dt} = n_i S F v_i$$

où $dn_{e,i}$ est la variation du nombre de moles d'électrons, v_i la vitesse de la réaction par unité de surface d'électrode écrite dans le sens de l'oxydation, n_i le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape de transfert de rang i , et S la surface de l'électrode.

Même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface électrode | électrolyte, on peut observer, en régime dynamique, le passage d'un courant qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface. Il existe à l'interface une double couche électrochimique ou double couche de Helmholtz qui se comporte en première approximation comme un condensateur appelé condensateur de double couche. Le courant de charge ou de décharge de ce condensateur s'écrit :

$$I_{dc}(t) = S C_{dc} \frac{dE}{dt}$$

lorsque la valeur de sa capacité C_{dc} par unité de surface (exprimée en $F \text{ cm}^{-2}$) est supposée indépendante de celle de la tension de l'électrode. On admet généralement, pour simplifier, que le courant total, lorsqu'une réaction électrochimique se déroule à l'interface électrode, électrolyte, est égale à la somme du courant faradique et du courant capacitif :

$$I(t) = I_f(t) + I_{dc}(t)$$

qui s'écrit encore :

$$i(t) = \frac{I(t)}{S} = i_f(t) + i_{dc}(t)$$

où $i(t)$ est la densité de courant total, $i_f(t)$ la densité du courant faradique et $i_{dc}(t)$ celle du courant capacitif.

D'une manière générale, lorsqu'aucune espèce de la phase adsorbée n'intervient on suppose que les constantes cinétiques K_i qui interviennent dans l'expression des vitesses de réactions de transfert, varient exponentiellement avec la tension d'électrode $E(t)$ selon :

$$K_{o,i}(t) = k_{o,i} \exp[n_i \alpha_{o,i} f E(t)]$$

$$K_{r,i}(t) = k_{r,i} \exp[-n_i \alpha_{r,i} f E(t)]$$

avec $f = F/(RT)$ et $\alpha_{o,i} + \alpha_{r,i} = 1$. $k_{o,i}$ est le paramètre cinétique de transfert de l'étape se déroulant dans le sens de l'oxydation, $k_{r,i}$ celui de l'étape se déroulant dans le sens de la réduction, $\alpha_{o,i}$ est le facteur de symétrie du transfert électronique dans le sens de l'oxydation pour la i ème étape, $\alpha_{r,i}$ le facteur de symétrie dans le sens de la réduction, F le faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T la température absolue.

La somme des deux facteurs de symétrie d'une même étape électrochimique étant égale à 1, on peut éliminer un des deux facteurs de symétrie. Les facteurs de symétrie $\alpha_{o,i}$ et $\alpha_{r,i}$ sont le plus souvent supposés indépendants de la valeur de la tension d'électrode.

Les relations qui caractérisent le fonctionnement des systèmes électrochimiques sont donc des relations de type $(I, E, X_i(0, t))$. Elles expliquent le choix des méthodes électriques pour l'étude des systèmes électrochimiques. Les valeurs $X_i(0, t)$ des concentrations qui interviennent dans l'expression des vitesses de réactions sont celles devant la surface de l'électrode. Elles peuvent être différentes de celles $X_i(r, t)$ présentes au sein de la solution en un point de coordonnées r ⁽²⁾.

²_r : x, y, z, pour simplifier.

Le transport d'espèces en solution

Les espèces présentes dans un électrolyte ou une électrode peuvent se déplacer par migration électrique, diffusion chimique et par convection forcée ou naturelle. Le flux moléculaire de transport d'une espèce X_i , qui est le nombre de moles de cette espèce qui traversent par unité de temps une surface unitaire du milieu considéré parallèle à la surface de l'électrode, est égal à la somme des flux de migration, diffusion et convection.

La migration électrique

La migration électrique est un déplacement de particules chargées créé par le gradient de potentiel électrique $\Phi(r, t)$ en un point de coordonnées r .

La diffusion chimique

La diffusion est un déplacement d'espèces chargées ou non, créé par un gradient de potentiel chimique $\bar{\mu}(r, t)$. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu par une source ou un puits de matière, le milieu tend à retrouver son homogénéité par l'intermédiaire de ce déplacement. Les espèces se déplacent en sens inverse du gradient de potentiel chimique.

La convection

La convection est un déplacement d'espèces créé par le mouvement du milieu dans lequel elles sont présentes. Ce mouvement peut être provoqué par un gradient thermique ou mécanique.

13 Évolutions des concentration volumiques

Équations de la diffusion

En absence de convection, lorsque la solution contient un sel support en forte concentration devant celle de l'espèce X_i , le flux de transport de cette espèce est égal à son flux de diffusion. En absence de réaction chimique en volume et, si l'on suppose constante la valeur du coefficient de diffusion :

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = D_{X_i} \nabla^2 X_i(r, t)$$

où ∇^2 (nabla²) symbolise la divergence d'un gradient et $r = (x, y, z)$.

Équations de la diffusion, convection

Dans le cas d'un fluide contenant un sel support concentré et qui se déplace à une vitesse $V(r, t)$:

$$\frac{\partial X_i(r, t)}{\partial t} = D_{X_i} \nabla^2 X_i(r, t) - V(r, t) \nabla X_i(r, t)$$

Dans le cas d'une électrode plane uniformément accessible (vitesse de production ou de consommation d'espèce identique en tout point de la surface de l'électrode) on admet que les concentrations des espèces électroactives sont homogènes devant cette surface dans tout plan parallèle à la surface de l'électrode et qu'elles ne dépendent plus que d'une seule coordonnée d'espace, selon :

$$\boxed{\frac{\partial X_i(x, t)}{\partial t} = D_{X_i}(x, t) \frac{\partial^2 X_i(x, t)}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial X_i(x, t)}{\partial x}}$$

Cette équation est connue sous le nom d'équation de diffusion convection ou de diffusion convective. En absence de convection $V(x, t) = 0$ et l'on obtient l'expression de la seconde loi de Fick :

$$\boxed{\frac{\partial X_i(x, t)}{\partial t} = D_{X_i}(x, t) \frac{\partial^2 X_i(x, t)}{\partial x^2}}$$

Les équations aux dérivées partielles précédentes peuvent être résolues si l'on y adjoint des conditions initiales et aux limites qui dépendent de la nature et de la géométrie du système étudié. On choisit souvent des conditions expérimentales telles que les concentrations initiales des espèces volumiques soient homogènes dans l'électrolyte ou dans le matériau d'électrode :

$$X_i(x, 0) = X_i^*$$

Une relation de continuité s'écrit à l'interface électrode, électrolyte pour chacune de ces espèces. Le flux interfacial de transport de l'espèce X_i est égal à sa vitesse de transformation dans la réaction d'électrode :

$$J_{X_i}(0, t) = -D_{X_i} \left. \frac{\partial X_i}{\partial x} \right|_{x=0} = v_{X_i}$$

La deuxième condition limite relative à chacune des espèces volumiques dépend de la géométrie du système étudié et s'écrit, par exemple pour une électrode plane, lorsque l'électrolyte est supposé semi-infini :

$$X_i(\infty, t) = X_i^*$$

ou lorsque la cellule comporte une paroi imperméable à l'espèce X_i à la distance δ_{X_i} de l'interface :

$$J_{X_i}(\delta_{X_i}, t) = 0$$

ou encore lorsque l'on suppose que la concentration de l'espèce X_i est constante à la distance δ_{X_i} de l'interface :

$$X_i(\delta_{X_i}, t) = X_i^*$$

14 Electrolyte support et électrode à disque tournant

Electrolyte support

C'est un composé ionique fortement dissocié de 100 à 1 000 fois plus concentré que les espèces électroactives qui participent aux réactions d'électrode. Ses ions doivent être électro-inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas, dans les conditions expérimentales utilisées, participer aux réactions d'électrode ou modifier la concentration des espèces qui y participent. Il permet de négliger, dans les équations qui décrivent le mouvement des espèces en solution, le déplacement des espèces électroactives par migration électrique devant leur déplacement par diffusion chimique ou convection mécanique. En présence d'un électrolyte support on considère donc que le transport des espèces électroactives de la solution vers l'électrode ou de l'électrode vers la solution, s'effectue devant la surface de l'électrode, uniquement par diffusion chimique ou convection mécanique.

Electrode à disque tournant

Un état stationnaire de fonctionnement d'un système électrochimique ne peut être obtenu que dans le cas où la convection est stationnaire c'est-à-dire lorsque la vitesse V du fluide est indépendante du temps ce qui se produit dans le cas d'un disque plan de rayon infini en rotation autour de son axe avec une vitesse angulaire Ω dans un fluide incompressible. La rotation du disque entraîne dans son mouvement le fluide. Le renouvellement de la solution devant le disque s'effectue grâce à un mouvement ascendant de solution le long de la direction normale à sa surface (Fig. 14).

Le comportement dynamique du fluide est décrit par l'équation de Navier-Stokes dans laquelle on néglige l'action des forces extérieures au fluide. Cette équation, munie de ses conditions aux limites, n'admet pas de solution analytique et les valeurs des composantes radiale, axiale et angulaire du vecteur vitesse du fluide V_r , V_x et V_ϕ sont obtenues numériquement. Le tracé de V_x vs. x montre que V_x atteint 80% de sa valeur limite à une distance $\delta_0 = 3,6\sqrt{\nu/\Omega}$ de la surface de l'électrode. Au delà la vitesse du fluide, qui se résume à sa composante axiale V_x , peut être considérée comme constante, les vitesses radiale V_r et tangentielles V_ϕ étant pratiquement nulles.

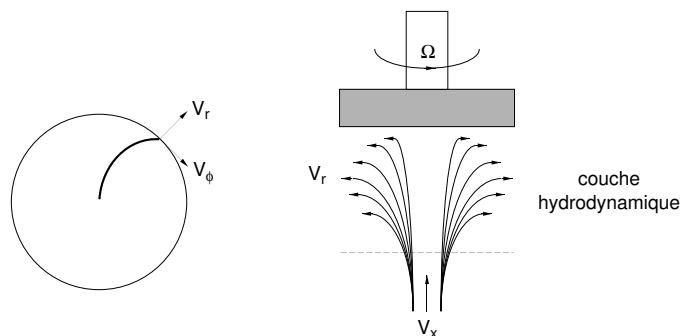


FIG. 14 – Mouvement d'un fluide créé par un disque en rotation uniforme autour de son axe .

Des expressions analytique approchées des composantes V_r , V_x et V_ϕ dans l'intervalle $x \in [0, \delta_0]$ on été établies et aux faibles valeurs de x , les valeurs de composante axiale V_x du fluide peuvent être calculées en utilisant le polynôme :

$$V_x = -0,510 \frac{\Omega^{3/2}}{\nu^{1/2}} x^2 + 0,333 \frac{\Omega^2}{\nu} x^3 - 0,103 \frac{\Omega^{5/2}}{\nu^{3/2}} x^4 + \dots$$

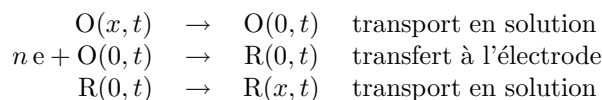
où ν est la viscosité cinématique du fluide qui s'exprime en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ est le rapport de la viscosité de la solution qui s'exprime en g cm s^{-1} et de sa masse volumique qui s'exprime en g cm^{-3} . Dans la couche hydrodynamique d'épaisseur δ_0 les vitesses V_r , V_x et V_ϕ varient avec la distance x au disque.

15 Système électrochimique modèle : mécanisme E

La réaction d'électrode la plus simple qui puisse être considérée comporte une seule étape de transfert électronique à l'interface électrode, solution. Un tel mécanisme, appelé mécanisme E (pour électrochimique) par les électrochimistes organiciens s'écrit généralement :



O et R désignant respectivement l'espèce oxydée et l'espèce réduite d'un couple redox, toutes deux dissoutes dans l'eau ou dans un solvant organique, et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Ce nombre est le plus souvent égal à un. Une réaction électrochimique procédant selon le mécanisme E met en jeu deux processus physiques élémentaires : le transfert électronique interfacial entre l'électrode et les espèces du couple redox et le transport des espèces au sein de la solution, ce qui fait que ce mécanisme peut être détaillé en trois étapes suivantes :



Du point de vue thermodynamique le couple redox est caractérisé par son potentiel standard $E_{\text{O/R}}^\circ$ et du point de vue cinétique par quatre paramètres qui sont la constante de vitesse standard k° de la réaction d'interface, le coefficient de symétrie α_{O} et les coefficients de diffusion D_{O} et D_{R} des deux espèce. Les valeurs de ces différents paramètres peuvent être mesurées à partir de résultats obtenus lors de l'étude expérimentale du système redox considéré en régime statique et dynamique.

Dans le domaine de la cinétique électrochimique inorganique le comportement du système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dilué dans un électrolyte support est le système qui se rapproche le plus d'un système élémentaire dont le comportement peut être décrit par un mécanisme (E). Dans ce cas de ce mécanisme la relation qui lie la vitesse de réaction à la densité du courant s'écrit :

$$I_f(t) = n F S v(t) \tag{1}$$

et la relation courant tension est déduite du système d'équation :

$$i(t) = \frac{I(t)}{S} = i_f(t) + i_{dc}(t) \quad (2)$$

$$v(t) = K_o(E, t) R(0, t) - K_r(E, t) O(0, t) \quad (3)$$

$$J_O(0, t) = -D_O \frac{\partial O(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = v(t) \quad (4)$$

$$J_R(0, t) = -D_R \frac{\partial R(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -v(t) \quad (5)$$

dans lequel les concentrations $O(x, t)$ et $R(x, t)$ sont les solution de l'équation différentielle :

$$\frac{\partial X_i(x, t)}{\partial t} = D_{X_i} \frac{\partial^2 X_i(x, t)}{\partial x^2} - V(x) \frac{X_i(x, t)}{\partial x}$$

où $X_i(x, t)$ représente $O(x, t)$ ou $R(x, t)$, munie de ses conditions initiales et aux limites.

16 Mécanisme E : étude stationnaire

16.1 Expression théorique de la courbe courant tension

Dans le cas du mécanisme (E) la relation qui lie l'intensité du courant à la tension d'électrode dans une solution idéale a pour expression :

$$I_f = \frac{n F S [K_o R^* - K_r O^*]}{1 + K_o m_R^{-1} + K_r m_O^{-1}} \quad (6)$$

$$I_f = \frac{n F S [k_o R^* \exp(\alpha_o n f E) - k_r O^* \exp(-\alpha_r n f E)]}{1 + k_o m_R^{-1} \exp(\alpha_o n f E) + k_r m_O^{-1} \exp(-\alpha_r n f E)} \quad (7)$$

où S est la surface de l'électrode, k_o et k_r les constante d'oxydation et de réduction des espèces correspondantes, R^* et O^* les concentrations initiales des espèces, α_o et α_r les coefficients de transfert ($\alpha_o + \alpha_r = 1$). Les paramètres cinétiques $m_O = D_O/\delta_O$, $m_R = D_R/\delta_R$ sont les constantes de vitesse de transport des espèces O et R par diffusion convection en régime stationnaire, où D_O et D_R sont les coefficients de diffusion des espèces redox et δ_O et δ_R les longueurs caractéristiques de transport des espèces électroactives par diffusion convective.

En posant $k^o = k_o \exp(\alpha_o n f E_{O/R}^o) = k_r \exp(-\alpha_r n f E_{O/R}^o)$ cette expression s'écrit autrement :

$$I_f = \frac{n F S k^o [R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)]}{1 + k^o [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)]} \quad (8)$$

où $\xi = n f (E - E_{O/R}^o)$ est la tension adimensionnelle.

16.2 Expression de δ_{X_i}

Lorsque le mécanisme E est étudié en utilisant une électrode à disque tournant, dans une solution aqueuse qui contient un électrolyte support, la longueur caractéristique de transport des espèces électroactives par diffusion convective se calcule selon :

$$\boxed{\delta_{X_i}(Sc) = 1,61173 Sc^{-1/3} \sqrt{\nu/\Omega}} \quad (9)$$

où $X_i = O, R$ et $Sc = \nu/D_{X_i}$ représente le nombre de Schmidt ⁽³⁾ lorsque l'on limite le développement du vecteur vitesse $V_x(x)$ du fluide devant la surface de l'électrode à son premier terme. En

³Nombre adimensionnel utilisé en dynamique des fluides appelé aussi nombre de Prandtl.

utilisant les trois premiers termes du développement de $V_x(x)$ on obtient l'expression :

$$\delta_{X_i}(Sc) = \left(1,61173 Sc^{-\frac{1}{3}} + 0,48030 Sc^{-\frac{2}{3}} + 0,23393 Sc^{-1}\right) \sqrt{\nu/\Omega} \quad (10)$$

où ν désigne la viscosité cinématique ⁽⁴⁾ de l'électrolyte qui s'exprime en $(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$ et Ω la vitesse angulaire de rotation de l'électrode qui s'exprime en rad s^{-1} . Le paramètre δ_{X_i} , qui caractérise la longueur du transport de l'espèce X_i par diffusion et convection, est parfois appelé épaisseur de couche de diffusion ⁽⁵⁾.

17 Exemples de courbe statique (I vs. E)

Trois exemples de courbe courant, tension d'électrode, en régime stationnaire, sont représentés sur la Fig. 15 dans le cas où une seule espèce redox est présente initialement au sein de la solution (Fig. 15 a et c) ou bien lorsque les deux espèces sont présentes simultanément.

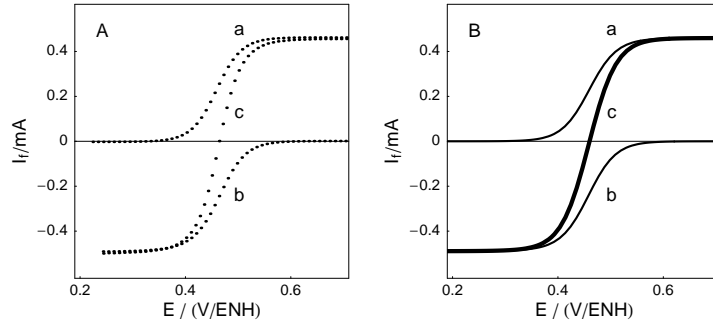


FIG. 15 – Caractéristiques courant tension statiques expérimentales du système $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (A), et théoriques (B) du mécanisme (E) à 25 °C sur EDT de 0,0314 cm^2 de surface. $k^o = 0,12 \text{ cm.s}^{-1}$; $E'_{\text{O/R}} = 0,46 \text{ V/ENH}$; $\alpha_o = 0,6$; $\Omega = 2000 \text{ tr min}^{-1}$; $D_{\text{R}} = 5,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$; $D_{\text{O}} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$; $R^* = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ et $O^* = 0$ (a); $R^* = O^* = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ (b); $O^* = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ et $R^* = 0$ (c).

Elles présentent des asymptotes horizontales lorsque la tension d'électrode est suffisamment éloignée du potentiel standard du couple redox. Lorsque cette tension est suffisamment positive le courant I_f tend vers une valeur constante I_{dR} appelé courant limite de diffusion de l'espèce R en régime stationnaire ⁽⁶⁾ et qui a pour expression :

$$E \rightarrow \infty \Rightarrow I_f \rightarrow I_{\text{dR}} = nFSm_{\text{R}}R^* = nFSD_{\text{R}}R^*/\delta_{\text{R}} \quad (11)$$

où S est la surface de l'électrode et δ_{R} est donnée par (9) ou par (10). Cette limite est atteinte lorsque la valeur stationnaire de la concentration de l'espèce consommée par la réaction électrochimique, ici l'espèce R, est nulle à l'interface électrode | solution autrement dit lorsque la valeur absolue du flux de diffusion interfacial de cette espèce est maximale.

⁴Rapport entre la viscosité η de la solution exprimée en poises (g cm s^{-1}) et sa masse volumique exprimée en (g cm^{-3}).

⁵Cette "couche" n'a pas d'existence physique et le transport de matière s'y effectue à la fois par convection et diffusion. La convection du fluide, qui diminue avec la distance à l'électrode, est nulle à la surface de l'électrode ($V_x(0) = 0$)

⁶Cette appellation est consacrée par l'usage, il serait plus correct de parler de courant limite de diffusion convection de l'espèce R en régime stationnaire sur électrode à disque tournant

De la même manière, lorsque cette tension est suffisamment négative (Fig. 15), le courant d'électrode I_f atteint une seconde valeur limite I_{dO} , appelée courant limite de diffusion (convection) de l'espèce O en régime stationnaire, qui a pour expression :

$$E \rightarrow -\infty \Rightarrow I_f \rightarrow I_{dO} = -nFSm_OO^* = -\frac{nFSD_OO^*}{\delta_O} \quad (12)$$

où S est la surface de l'électrode et δ_O est donnée par (9) ou par (10). I_f atteint sa valeur limite I_{dO} lorsque la concentration interfaciale de l'espèce consommée par la réaction, ici l'espèce O, est nulle à l'interface électrode, solution, c'est à dire lorsque la valeur absolue du flux de diffusion interfacial de l'espèce O est maximale.

18 Mécanisme E : impédance

19 Mécanisme E : voltampérométrie classique