

Réaction redox (E)

1. Introduction

La réaction de réduction de l'ion complexe cyané du fer $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ou la réaction inverse d'oxydation de l'ion complexe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se déroulant selon :



à la surface d'une électrode inattaquable, platine par exemple, plongée dans une solution aqueuse d'hexacyanoferrate III de potassium, d'hexacyanoferrate II de potassium et de potasse, est considérée comme une réaction redox simple car, d'une part, le mécanisme réactionnel comporte une seule étape de transfert électronique à l'interface électrode, solution et, d'autre part, la réaction s'effectue sans modification de la géométrie de coordination de l'ion complexe. Il n'y a donc pas d'étape chimique précédant ou suivant l'étape de transfert électronique. Un tel mécanisme, appelé mécanisme E (pour électrochimique) par les électrochimistes organiciens s'écrit plus 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 (cf. part. I, chap. 2, fig. 2.1).

2. Relations cinétiques générales

2.1. Hypothèses

Pour faire l'étude cinétique d'une réaction électrochimique redox, on suppose que cette réaction se déroule à la surface d'une électrode plane et uniformément accessible, c'est à dire que la vitesse de transfert électronique est la même en tous points de l'interface électrode, solution. On considère le transport de matière dans la solution électrolytique selon la normale à la surface de l'électrode et l'on néglige les flux de migration électrique des espèces électroactives devant leurs flux de diffusion convection, en présence d'un sel support. Le choix d'une électrode à disque tournant permet de contrôler les mouvements de convection dans la solution.

2.2. Relations cinétiques

Pour le mécanisme redox (E) écrit dans le sens de la réduction :



la vitesse globale de la réaction électrochimique $v(t)$, en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, s'exprime comme la différence entre la vitesse de la réaction partielle de réduction $v_r(t)$ et celle de la réaction partielle d'oxydation $v_o(t)$:

$$v(t) = v_r(t) - v_o(t) = K_r(t) \text{O}(0,t) - K_o(t) \text{R}(0,t) \quad (2.4)$$

Les constantes de vitesse de transfert électronique $K_o(t)$ et $K_r(t)$ varient exponentiellement avec la tension d'électrode $E(t)$, selon :

$$K_o(t) = k_o \exp [\alpha_o n f E(t)] \quad (2.5)$$

$$K_r(t) = k_r \exp [-\alpha_r n f E(t)] ; f = F/(RT) ; \alpha_o + \alpha_r = 1 \quad (2.6)$$

où k_o , k_r , en cm s^{-1} , sont les paramètres cinétiques du transfert électronique dans le sens de l'oxydation et de la réduction et α_o , α_r les facteurs de symétrie correspondants supposés invariants avec la tension d'électrode.

La densité $i(t)$ du courant traversant l'électrode est la somme de la densité $i_f(t)$ du courant faradique lié au déroulement de la réaction électrochimique et de la densité $i_{dc}(t)$ du courant de charge de la capacité de double couche interfaciale C_{dc} supposée indépendante de la tension d'électrode :

$$i(t) = i_f(t) + i_{dc}(t) = i_f(t) + C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad (2.7)$$

avec :

$$i_f(t) = -nFv(t) = nF[v_o(t) - v_r(t)] = nF[K_o(t) R(0,t) - K_r(t) O(0,t)] \quad (2.8)$$

La réaction 2.3 est étudiée sur une électrode à disque tournant. Si l'on suppose les coefficients de diffusion des deux espèces redox constants et l'on néglige les flux de migration électrique de ces espèces devant ceux de diffusion convection, les concentrations volumiques interfaciales $O(0,t)$ et $R(0,t)$, en mol cm^{-3} , sont solutions des équations de diffusion convection dans la solution, où $V(x)$ désigne la vitesse de déplacement de la solution perpendiculairement à la surface de l'électrode (cf. part. I, chap. 2, § 6.3) :

$$\frac{\partial O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 O(x,t)}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial O(x,t)}{\partial x} \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 R(x,t)}{\partial x^2} - V(x) \frac{\partial R(x,t)}{\partial x} \quad (2.10)$$

compte tenu des conditions de continuité entre les vitesses de transformation des espèces redox et leurs flux de transport de matière à l'interface électrode, solution :

$$J_O(0,t) = -D_O \frac{\partial O(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = v_O(t) = -v(t) \quad (2.11)$$

$$J_R(0,t) = -D_R \frac{\partial R(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = v_R(t) = v(t) \quad (2.12)$$

et de l'hypothèse d'un milieu électrolytique semi-infini :

$$O(\infty,t) = O^* \quad (2.13)$$

$$R(\infty,t) = R^* \quad (2.14)$$

O^* et R^* désignant les concentrations constantes au sein de la solution.

3. Relations cinétiques en régime stationnaire

Un état stationnaire de non équilibre d'un système électrochimique est réalisé lorsque le courant et la tension d'électrode sont constants dans le temps, ce qui implique que les concentrations des espèces qui participent à la réaction d'électrode, les conditions de convection de la solution, la température de la cellule électrochimique, la surface active de l'électrode soient invariantes. Les équations 2.4-2.6 deviennent en régime stationnaire :

$$v = K_r O(0) - K_o R(0) \quad (2.15)$$

avec :

$$K_o = k_o \exp(\alpha_o n f E) \quad (2.16)$$

$$K_r = k_r \exp(-\alpha_r n f E) \quad (2.17)$$

La cinétique de la réaction redox est décrite par les relations suivantes tirées des équations 2.7 & 2.8 et de la résolution des équations de transport de matière 2.9-2.14 dans le cadre de la théorie de Levich (cf. part. II, chap. 1. § 2.3):

$$i = i_f = -nFv = nF[K_o R(0) - K_r O(0)] \quad (2.18)$$

$$J_O(0) = -m_O [O^* - O(0)] = v_O = -v = K_o R(0) - K_r O(0) \quad (2.19)$$

$$J_R(0) = -m_R [R^* - R(0)] = v_R = v = -[K_o R(0) - K_r O(0)] \quad (2.20)$$

où les paramètres cinétiques :

$$m_O = D_O/\delta_O ; m_R = D_R/\delta_R \quad (2.21)$$

sont les constantes de vitesse de transport des espèces O et R par diffusion convection en régime stationnaire, dont les expressions s'écrivent :

$$m_O = 0,620 D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (2.22)$$

$$m_R = 0,620 D_R^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (2.23)$$

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 dont les expressions sont données par la théorie de Levich (cf. part. II, chap. 1, éq. 1.41).

3.1. État d'équilibre, état standard

Le courant d'électrolyse, la vitesse de la réaction redox, les flux de diffusion des espèces électroactives sont nuls à l'état d'équilibre (eq) et leurs concentrations interfaciales sont égales aux concentrations du sein de la solution :

$$i_{eq} = i_{f,eq} = 0 ; R_{eq}(0) = R^* ; O_{eq}(0) = O^* ; E = E_{eq} \quad (2.24)$$

$$i_{f,eq} = nF[k_o R^* \exp(\alpha_o n f E_{eq}) - k_r O^* \exp(-\alpha_r n f E_{eq})] = 0 \quad (2.25)$$

Bien que le courant d'électrolyse soit nul, il y a échange continu entre l'électrolyte et l'électrode à l'état d'équilibre. Les deux réactions partielles de transfert électronique dans le sens de l'oxydation et dans celui de la réduction, définies selon l'expression 2.4, se déroulent avec des vitesses égales à l'interface électrode, solution : $v_{o,eq} = v_{r,eq} = i_0/(nF)$. Chacune de ces vitesses est proportionnelle à la densité de courant d'échange i_0 , en $A \text{ cm}^{-2}$, dont les deux expressions équivalentes suivantes sont tirées de la condition d'équilibre 2.25 :

$$i_0 = nFk_o R^* \exp(\alpha_o n f E_{eq}) = nFk_r O^* \exp(-\alpha_r n f E_{eq}) \quad (2.26)$$

La tension d'abandon de l'électrode ou tension sous courant nul, tirée également de l'expression 2.25, est dans ce cas une tension d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_{th,O/R} = E^{\circ}_{O/R} + (nf)^{-1} \ln(O^*/R^*) = E^{\circ}_{O/R} + [RT/(nF)] \ln(O^*/R^*) \quad (2.27)$$

où :

$$E^{\circ}_{O/R} = (nf)^{-1} \ln(k_r/k_o) \quad (2.28)$$

désigne le potentiel standard du couple redox.

Les expressions 2.26 de i_0 se réécrivent, compte-tenu de 2.27 :

$$i_0 = nFk_o R^* \exp[\alpha_o n f E^{\circ}_{O/R} + \alpha_o \ln(O^*/R^*)] = nFk_o R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \exp(\alpha_o n f E^{\circ}_{O/R}) \quad (2.29)$$

et, de manière équivalente :

$$i_0 = nFk_r O^* \exp[-\alpha_r n f E^{\circ}_{O/R} - \alpha_r \ln(O^*/R^*)] = nFk_r R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \exp(-\alpha_r n f E^{\circ}_{O/R}) \quad (2.30)$$

Des relations précédentes, on tire :

$$i_0 = nFk_o R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \exp(\alpha_o n f E^{\circ}_{O/R}) = nFk_r R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \exp(-\alpha_r n f E^{\circ}_{O/R}) \quad (2.31)$$

soit :

$$i_0 = nF k^{\circ} R^{*\alpha_r} O^{*\alpha_o} \quad (2.32)$$

en posant :

$$k^{\circ} = k_o \exp(\alpha_o n f E^{\circ}_{O/R}) = k_r \exp(-\alpha_r n f E^{\circ}_{O/R}) \quad (2.33)$$

$$k^{\circ} = k_o^{\alpha_r} k_r^{\alpha_o} \quad (2.34)$$

k° , en cm s^{-1} , est la constante standard de vitesse de transfert électronique du système redox. C'est la valeur *ER@SE, Extrait de Cinétique Electrochimique, Jean-Paul Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, 1996*

commune des constantes de vitesse K_o et K_r lorsque la tension stationnaire de l'électrode est égale au potentiel standard du système $E = E^{\circ}_{O/R}$. La constante de vitesse k° est aussi la moyenne géométrique des paramètres cinétiques k_o et k_r lorsque le facteur de symétrie du transfert est égal à 1/2. La valeur de la constante standard de vitesse de transfert électronique k° est indépendante du choix de l'électrode de référence utilisée lors de l'étude d'un système redox, alors que celles des paramètres cinétiques de transfert k_o dans le sens de l'oxydation et k_r dans celui de la réduction en dépendent.

3.2. Relations densité de courant, concentrations interfaciales

Il est possible, à partir des relations 2.18-2.20, d'exprimer la densité du courant stationnaire en fonction de la concentration interfaciale de l'espèce produite ou de celle de l'espèce consommée par la réaction d'électrode selon :

$$i_f = -nFm_O [O^* - O(0)] \Leftrightarrow O(0) = O^* + i_f / (nFm_O) \quad (2.35)$$

$$i_f = nFm_R [R^* - R(0)] \Leftrightarrow R(0) = R^* - i_f / (nFm_R) \quad (2.36)$$

Sur ces expressions, on vérifie qu'il y a appauvrissement (resp. enrichissement) interfacial en O et enrichissement (resp. appauvrissement) en R lorsque la réaction redox se déroule globalement dans le sens de la réduction correspondant à $i_f < 0$ (resp. de l'oxydation pour $i_f > 0$).

De 2.35 & 2.36, on déduit :

$$m_O [O(0) - O^*] + m_R [R(0) - R^*] = 0 \quad (2.37)$$

ou encore après simplification, compte tenu des expressions 2.22 & 2.23 des constantes de vitesse de transport de matière m_O et m_R :

$$D_O^{2/3} [O(0) - O^*] + D_R^{2/3} [R(0) - R^*] = 0 \quad (2.38)$$

ce qui montre que lorsque les coefficients de diffusion sont égaux, la somme des concentrations interfaciales des deux espèces redox est constante et égale à la somme des concentrations de ces mêmes espèces au sein de la solution électrolytique :

$$D_O = D_R \Rightarrow O(0) + R(0) = O^* + R^* \quad (2.39)$$

Par ailleurs, les relations 2.8, 2.11 & 2.12 montrent qu'il y a proportionnalité, pour la réaction redox, entre la densité du courant faradique et la pente à l'interface du profil de concentration de l'espèce consommée ou de l'espèce produite par la réaction d'électrode. Ceci est également vérifié en régime stationnaire par la densité du courant total d'électrolyse puisque alors $i = i_f$.

3.3. Relation densité de courant, tension en k_o , k_r , E

En remplaçant les concentrations interfaciales $R(0)$ et $O(0)$ dans la relation 2.18 par leurs expressions tirées des relations 2.35 & 2.36, on établit une première expression de la densité du courant d'électrolyse en fonction de la tension d'électrode en régime stationnaire :

$$i_f = \frac{nF (K_o R^* - K_r O^*)}{1 + K_o m_R^{-1} + K_r m_O^{-1}} \quad (2.40)$$

qui s'écrit encore, en explicitant les constantes de vitesse K_o et K_r selon 2.16 & 2.17 :

$$i_f = \frac{nF [k_o R^* \exp(\alpha_o n f E) - k_r O^* \exp(-\alpha_r n f E)]}{1 + k_o m_R^{-1} \exp(\alpha_o n f E) + k_r m_O^{-1} \exp(-\alpha_r n f E)} \quad (2.41)$$

3.4. Relation densité de courant, tension en k° , $E - E^{\circ}_{O/R}$

En utilisant les deux expressions équivalentes 2.33 de la constante standard de vitesse de transfert électronique k° , puis en posant :

$$\xi = n f (E - E^{\circ}_{O/R}) \quad (2.42)$$

on déduit de 2.41 l'expression suivante de la densité de courant stationnaire en fonction de la tension d'électrode réduite ξ :

$$i_f = \frac{nFk^o[R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)]}{1 + k^o[m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)]} \quad (2.43)$$

3.5. Relation densité de courant, surtension en i_0 , η

On obtient une troisième expression de la densité de courant en introduisant dans la relation 2.18 la densité du courant d'échange définie précédemment (éq. 2.26) et la surtension d'électrode relative à la réaction redox qui est égale à la différence entre la tension stationnaire de l'électrode et la tension d'équilibre du système redox :

$$\eta = E - E_{eq} = E - E_{th,O/R} \quad (2.44)$$

Multiplions et divisons l'expression 2.18 de i_f par i_0 . Il vient :

$$i_f = i_0 \{ [R(0)/R^*] \exp(\alpha_o n f \eta) - [O(0)/O^*] \exp(-\alpha_r n f \eta) \} \quad (2.45)$$

De 2.35 & 2.36 on tire :

$$O(0)/O^* = 1 + i_f/(nFm_O O^*) \quad (2.46)$$

$$R(0)/R^* = 1 - i_f/(nFm_R R^*) \quad (2.47)$$

et l'on déduit, en portant les expressions précédentes dans 2.45, que :

$$i_f = \frac{i_0 [\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)]}{1 + (i_0/nF) [(R^* m_R)^{-1} \exp(\alpha_o n f \eta) + (O^* m_O)^{-1} \exp(-\alpha_r n f \eta)]} \quad (2.48)$$

ou encore, en faisant apparaître les densités des courants limites i_{dR} et i_{dO} définies selon 2.50 & 2.53 :

$$i_f = \frac{i_0 [\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)]}{1 + i_0 \{ [\exp(\alpha_o n f \eta)/i_{dR}] - [\exp(-\alpha_r n f \eta)/i_{dO}] \}} \quad (2.49)$$

Remarque : Lorsque les deux espèces du couple redox sont présentes au sein de la solution à l'instant initial ($O^* \neq 0$ et $R^* \neq 0$), les trois expressions de la densité de courant 2.41, 2.43 et 2.49 peuvent être utilisées indifféremment. Dans le cas contraire, lorsque $O^* = 0$ ou lorsque $R^* = 0$, la densité de courant d'échange 2.32 et la surtension d'électrode relative à la réaction 2.44 ne peuvent pas être définies. Les deux premières expressions de la densité de courant 2.41 & 2.43 sont alors seules valides.

4. Caractéristique stationnaire densité de courant, tension ou densité de courant, surtension d'électrode

4.1. Courbe i_f, E ou i_f, η

Trois exemples de courbe densité de courant, tension d'électrode, en régime stationnaire, sont montrés sur la figure 2.1A pour un même jeu de valeurs des paramètres cinétiques, dans l'hypothèse où une seule espèce redox est présente initialement au sein de la solution ($O^* = 0$ ou $R^* = 0$) ou bien lorsque les deux espèces sont présentes simultanément ($O^* \neq 0$ et $R^* \neq 0$). On peut définir dans ce dernier cas la surtension d'électrode relative à la réaction selon la relation 2.44. Le graphe i_f, η ou courbe de surtension d'électrode se déduit alors du graphe i_f, E par une simple translation sur l'axe horizontal (fig. 2.1B).

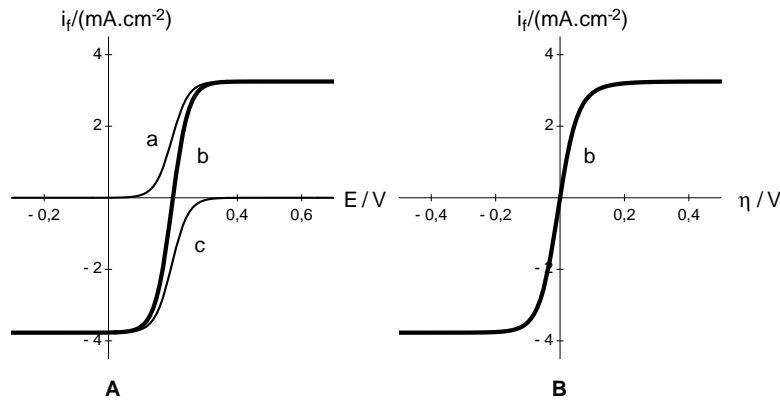


Figure 2.1 : Caractéristiques stationnaires d'une électrode redox à 25 °C. A : Courbes densité de courant, tension d'électrode. B : Courbe densité de courant, surtension d'électrode. $n = 1$; $k^\circ = 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$; $E^\circ_{\text{O/R}} = 0,2 \text{ V/Ref}$; $\alpha_o = 0,4$; $\Omega = 100 \text{ rd.s}^{-1}$; $D_R = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $D_O = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $v = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $R^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ et $O^* = 0$ (a) ; $R^* = O^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ (b) ; $O^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ et $R^* = 0$ (c)

4.2. Densité de courant limite

Les courbes densité de courant, tension ou surtension d'électrode des figures 2.1A et 2.1B présentent des asymptotes horizontales lorsque la tension d'électrode est suffisamment éloignée du potentiel standard du couple redox. La densité de courant tirée de 2.43 tend en effet vers une valeur constante notée i_{dR} lorsque $E - E^\circ_{\text{O/R}}$ est suffisamment positif (fig. 2.2) :

$$E - E^\circ_{\text{O/R}} \rightarrow \infty \Rightarrow i_f \rightarrow i_{dR} = nFm_R R^* \quad (2.50)$$

i_{dR} est la densité du courant limite d'oxydation de l'espèce R en régime stationnaire. Des relations 2.36 & 2.50 on déduit :

$$R^* \neq 0 \Rightarrow R(0) = R^* (1 - i_f / i_{dR}) \quad (2.51)$$

ce qui montre que la densité de courant atteint sa valeur limite i_{dR} 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 :

$$i_f \rightarrow i_{dR} \Leftrightarrow R(0) \rightarrow 0 \quad (2.52)$$

donc lorsque la valeur absolue du flux de diffusion interfacial de cette espèce est maximale. On considère ici la valeur absolue du flux de diffusion qui est compté négativement pour l'espèce consommée, compte-tenu de l'orientation de l'axe des x (distance à l'interface) (cf. part. I, chap. 2, fig. 2.1). i_{dR} est appelé densité du courant limite de diffusion de l'espèce R en régime stationnaire. Cette appellation est consacrée par l'usage, il serait plus correct de parler de la densité du courant limite de diffusion convection de l'espèce R en régime stationnaire sur électrode à disque tournant.

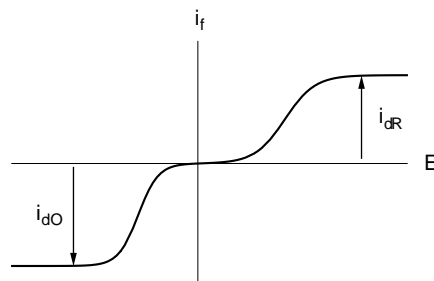


Figure 2.2 : Densités des courants limites de diffusion convection pour une réaction redox.

La densité du courant d'électrode atteint une seconde valeur limite i_{dO} lorsque $E - E^\circ_{\text{O/R}}$ est suffisamment négatif (fig. 2.2) :

$$E - E^\circ_{\text{O/R}} \rightarrow -\infty \Rightarrow i_f \rightarrow i_{dO} = -nFm_O O^* \quad (2.53)$$

i_{dO} est la densité du courant limite de réduction de l'espèce O en régime stationnaire. En portant 2.53 dans 2.35, il *ER@SE, Extrait de Cinétique Electrochimique, Jean-Paul Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, 1996*

vient :

$$O^* \neq 0 \Rightarrow O(0) = O^* (1 - i_f/i_{dO}) \quad (2.54)$$

ce qui montre que 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 :

$$i_f \rightarrow i_{dO} \Leftrightarrow O(0) \rightarrow 0 \quad (2.55)$$

c'est à dire lorsque la valeur absolue du flux de diffusion interfacial de l'espèce O est maximale. La valeur limite de i_f est également appelée densité du courant limite de diffusion (convection) de l'espèce O en régime stationnaire.

4.3. Formes limites de la courbe i_f, E

Le transfert électronique à l'interface électrode, solution est dit rapide lorsque la valeur de sa constante standard de vitesse est élevée et en pratique un transfert tel que $k^\circ > 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$ est considéré comme rapide. À l'inverse il est dit lent lorsque cette valeur est faible et en pratique un transfert tel que $k^\circ < 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ est considéré comme lent. Les conditions précédentes sur k° permettent d'observer des formes limites du graphe i_f, E sur la figure 2.3.

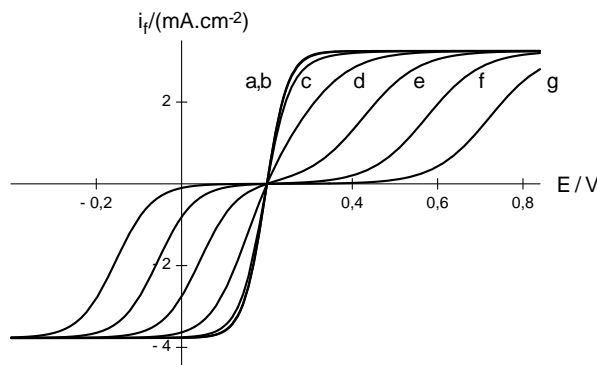


Figure 2.3 : Influence de la rapidité du transfert électronique sur l'allure du graphe densité de courant, tension stationnaire, tracé à 25 °C. $n = 1$; $E^\circ_{O/R} = 0,2 \text{ V/Ref}$; $\alpha_o = 0,4$; $R^* = O^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $\Omega = 100 \text{ rd.s}^{-1}$; $D_R = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $D_O = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $v = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $k^\circ/(\text{cm.s}^{-1}) = 1$ (a), 10^{-1} (b), 10^{-2} (c), 10^{-3} (d), 10^{-4} (e), 10^{-5} (f), 10^{-6} (g).

Pour les valeurs élevées de k° , traduit mathématiquement par $k^\circ \rightarrow \infty$, on déduit de l'expression 2.43 de la densité de courant, en notant que $\alpha_o + \alpha_r = 1$, que :

$$k^\circ \rightarrow \infty \Rightarrow i_f \approx \frac{nF(R^* \exp \xi - O^*)}{m_R^{-1} \exp \xi + m_O^{-1}} \quad (2.56)$$

et la courbe stationnaire densité de courant, tension d'électrode est alors indépendante de k° . Ce comportement caractéristique d'un transfert électronique rapide est observé en pratique lorsque $k^\circ \geq 10^{-1} \text{ cm.s}^{-1}$ (fig. 2.3a,b). Inversement, pour les faibles valeurs de k° ($k^\circ \rightarrow 0$), l'expression 2.43 de la densité de courant se simplifie dans les domaines de tension d'électrode suivants, du coté cathodique ($i_f < 0$) :

$$k^\circ \rightarrow 0 \text{ et } E - E^\circ_{O/R} \ll 0 \Rightarrow i_f \approx \frac{-nFk^\circ O^* \exp(-\alpha_r \xi)}{1 + k^\circ m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)} \quad (2.57)$$

et du coté anodique ($i_f > 0$) :

$$k^\circ \rightarrow 0 \text{ et } E - E^\circ_{O/R} \gg 0 \Rightarrow i_f \approx \frac{nFk^\circ R^* \exp(\alpha_o \xi)}{1 + k^\circ m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi)} \quad (2.58)$$

En faisant le changement de variable :

$$k^\circ m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi) = \exp(-\alpha_r \xi') \Leftrightarrow \xi' = \xi - \alpha_r^{-1} \ln(k^\circ m_O^{-1}) \quad (2.59)$$

et en utilisant l'expression 2.53 de i_{d0} , la relation 2.57 se réécrit :

$$k^\circ \rightarrow 0 \text{ et } E - E^\circ_{O/R} \ll 0 \Rightarrow i_f \approx \frac{i_{d0} \exp(-\alpha_r \xi')}{1 + \exp(-\alpha_r \xi')} \quad (2.60)$$

La courbe limite cathodique i_f, ξ' est indépendante de k° lorsque la valeur de ce paramètre est suffisamment petite. Pour les faibles valeurs de k° (transfert électronique lent), les caractéristiques stationnaires cathodiques i_f, E tracées dans un domaine de tension d'électrode tel que $E - E^\circ_{O/R} \ll 0$ pour deux valeurs de la constante de vitesse k° telles que $k^\circ_2 < k^\circ_1$, se déduisent l'une de l'autre par translation du terme $(nf\alpha_r)^{-1} \ln(k^\circ_2/k^\circ_1)$ parallèlement à l'axe des tensions d'électrode. Ceci est observé en pratique pour les valeurs de constante de vitesse de transfert telles que $k^\circ \leq 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ (fig. 2.3f,g).

Le même raisonnement s'applique dans le domaine anodique pour la relation 2.58 qui se réécrit après le changement de variable approprié $\xi'' = \xi + \alpha_o^{-1} \ln(k^\circ m_R^{-1})$:

$$k^\circ \rightarrow 0 \text{ et } E - E^\circ_{O/R} \gg 0 \Rightarrow i_f \approx \frac{i_{dR} \exp(\alpha_o \xi'')}{1 + \exp(\alpha_o \xi'')} \quad (2.61)$$

et les courbes anodiques i_f, E tracées pour deux valeurs de k° telles que $k^\circ_2 < k^\circ_1 \leq 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ se déduisent l'une de l'autre par une translation du terme $(nf\alpha_o)^{-1} \ln(k^\circ_1/k^\circ_2)$ parallèlement à l'axe des tensions d'électrode.

4.4. Représentation de Tafel de la relation densité de courant, tension

La représentation de Tafel de la caractéristique stationnaire consiste à porter le logarithme décimal de la valeur absolue de la densité de courant (ou du courant) en fonction de la tension ou de la surtension d'électrode selon $\log |i_f|, E$ ou $\log |i_f|, \eta$ pour une vitesse de rotation d'électrode constante. Des exemples de graphes de Tafel sont présentés sur la figure 2.4 pour les mêmes valeurs de la constante standard de vitesse de transfert électronique que celles de la figure 2.3. On observe des droites de Tafel sur les graphes de la figure 2.4 lorsque le transfert électronique est suffisamment lent (fig. 2.4f,g).

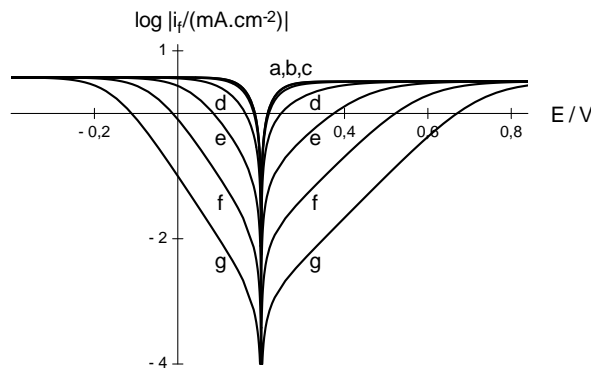


Figure 2.4 : Représentation de Tafel de la caractéristique densité de courant, tension d'électrode en régime stationnaire. Paramètres comme figure 2.3.

5. Contrôle cinétique d'une réaction redox

5.1. Régime de transfert électronique ou de transport de matière, régime mixte

Soit l'expression 2.43 de la densité de courant stationnaire :

$$i_f = \frac{nFk^\circ [R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)]}{1 + k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)]} \quad (2.62)$$

Lorsque les conditions expérimentales d'étude d'un système redox : tension et vitesse de rotation de l'électrode, température de la cellule d'électrolyse, sont telles que la condition suivante se trouve remplie :

$$k^{\circ}[m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \ll 1 \quad (2.63)$$

l'expression de la densité de courant se simplifie selon :

$$i_f \approx i_t = nFk^{\circ}[R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)] \quad (2.64)$$

i_t est appelé densité de courant de transfert électronique. Il s'agit de la densité de courant que l'on mesurerait si la réaction de transfert électronique pouvait s'effectuer à l'interface sans entraîner de variation de concentration des espèces redox dans l'électrolyte. Lorsque la condition 2.63 est vérifiée, la densité de courant d'électrolyse i_f ne dépend que des seuls paramètres cinétiques de transfert électronique α_o , α_r et k° , les constantes de vitesse de diffusion convection m_O et m_R ne figurant plus dans l'expression de i_t .

Ce comportement limite est appelé régime cinétique limite de transfert électronique ou contrôle de la cinétique de réaction par le transfert électronique. Il faut utiliser ces expressions avec précaution car elles peuvent entraîner une certaine confusion de sens. Dire que le transfert électronique contrôle la cinétique d'une réaction électrochimique ou que le régime cinétique de cette réaction est un régime limite de transfert ne signifie pas que le transport de matière ne joue aucun rôle. Il y a en effet égalité entre la vitesse de transformation $i_f/(nF)$ des espèces O et R par la réaction de transfert électronique et les vitesses d'apport ou d'éloignement de l'interface de ces espèces par diffusion, convection : $-m_O[O^* - O(0)]$ et $m_R[R^* - R(0)]$. L'expression en absence de diffusion parfois utilisée pour caractériser un courant de transfert électronique est un contresens puisque le processus diffusif n'est absent que dans les conditions d'équilibre du système redox où le courant d'électrolyse et les flux de diffusion sont nuls.

On utilise par la suite le concept de contrôle cinétique en lui donnant le sens suivant : on dit qu'une étape d'une réaction électrochimique contrôle la cinétique de cette réaction lorsque la réponse du système électrochimique au signal d'entrée dépend préférentiellement de la constante de vitesse de cette étape. On dit, de même, que deux ou plusieurs étapes ou processus élémentaires contrôlent simultanément la cinétique de réaction (contrôle mixte) lorsque la réponse du système dépend simultanément des constantes de vitesse de ces étapes.

Lorsque la condition

$$k^{\circ}[m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \gg 1 \quad (2.65)$$

est vérifiée, l'expression de la densité de courant se simplifie à nouveau¹ :

$$i_f \approx i_d = \frac{nF(R^* \exp \xi - O^*)}{m_R^{-1} \exp \xi + m_O^{-1}} \quad (2.66)$$

i_d est appelé densité de courant de diffusion convection qu'il ne faut pas confondre avec les densités de courant limite i_{dO} et i_{dR} de diffusion convection des espèces O et R observées lorsque $E - E^{\circ}_{O/R} \rightarrow \pm \infty$.

Dans les conditions d'étude précédentes la densité de courant d'électrolyse est sensible aux seules constantes de vitesse de transport de matière m_O et m_R puisque les paramètres cinétiques de transfert électronique ne figurent plus dans l'expression de i_d . Lorsque la valeur de la densité de courant i_f est proche de celle de i_d , l'on peut dire que le transport des espèces O et R par diffusion convection dans l'électrolyte contrôle la cinétique de la réaction redox.

5.2. Diagramme de zones de contrôle cinétique

On déduit des expressions de i_f , i_t et i_d que l'inverse de la densité de courant s'exprime comme la somme des inverses des densités de courant de transfert électronique et de transport de matière :

$$1/i_f = 1/i_t + 1/i_d \quad (2.67)$$

ce qui montre que la valeur absolue de i_f est toujours inférieure à celles de i_t et de i_d . L'on peut déterminer dans quels domaines de valeurs des paramètres cinétiques et des paramètres expérimentaux d'un système redox la densité de courant i_f est proche de i_t ou de i_d , en utilisant le critère de comparaison suivant :

$$\frac{(i_{lim} - i_f)/i_f \leq \varepsilon \Leftrightarrow i_{lim}/i_f \leq 1 + \varepsilon \quad (2.68)$$

¹ On note que la condition 2.65 est vérifiée quel que soit ξ lorsque k° est grand devant m_O et m_R et que l'on retrouve ainsi l'expression 2.56.

où i_{lim} désigne soit i_t , soit i_d et ε est une constante de faible valeur, choisie par exemple égale à 0,05, soit :

$$i_{lim} = i_t \Rightarrow i_t/i_d \leq \varepsilon \Leftrightarrow k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \leq \varepsilon \quad (2.69)$$

$$i_{lim} = i_d \Rightarrow i_d/i_t \leq \varepsilon \Leftrightarrow k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \geq 1/\varepsilon \quad (2.70)$$

et l'on dit que la cinétique de la réaction redox est contrôlée par le transfert électronique dans des conditions expérimentales telles que :

$$k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \leq \varepsilon$$

par le transport de matière lorsque :

$$k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \geq 1/\varepsilon$$

ou simultanément lorsque :

$$\varepsilon < k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] < 1/\varepsilon.$$

dernier cas qui correspond à un contrôle mixte de la cinétique de réaction par le transfert électronique et par le transport de matière.

Plusieurs paramètres figurent dans les conditions précédentes : paramètres cinétiques de transfert électronique k° , α_o , α_r et de transport de matière m_O , m_R , tension d'électrode E et température d'étude T contenues dans la variable ξ , ce qui rend difficile la représentation graphique de ces inéquations. Cette difficulté peut-être levée en effectuant les changements de variables suivants :

$$\Lambda = k^\circ / (m_O^{\alpha_o} m_R^{\alpha_r}) ; \xi''' = \xi + \ln(m_O/m_R) \quad (2.71)$$

qui mènent à :

$$k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] = \Lambda [\exp(\alpha_o \xi''') + \exp(-\alpha_r \xi''')] \quad (2.72)$$

Le paramètre adimensionnel Λ compare la constante de vitesse de transfert électronique k° aux constantes de vitesse de diffusion convection m_O et m_R et ξ''' est une nouvelle tension d'électrode écrite sous forme adimensionnelle. Notons qu'à une valeur donnée d'un paramètre adimensionnel correspondent différentes combinaisons possible des valeurs des paramètres ordinaires d'un système redox. Ainsi, une valeur élevée de Λ indique soit une constante standard de vitesse de transfert électronique k° élevée, soit des valeurs des constantes de vitesse de transport m_O et m_R faibles, obtenues pour D_O et D_R petits et/ou pour δ_O et δ_R élevés, c'est à dire pour une faible vitesse de rotation de l'électrode. Différentes conditions d'étude peuvent ainsi correspondre à une même valeur du paramètre Λ et donc donner le même type de réponse du système redox².

Pour une valeur de α_o donnée, il est possible de représenter graphiquement dans le plan Λ , ξ''' les conditions d'observation d'un courant de transfert d'électrons ou d'un courant de transport de matière. Le diagramme de zones cinétiques d'un système redox, tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$ en prenant $\varepsilon = 0,05$, est présenté sur la figure 2.5A.

La tension d'équilibre du système redox réécrite sous forme adimensionnelle se repère sur le diagramme précédent selon :

$$\xi'''_{eq} = \ln [(1 - \chi)/\chi] \quad (2.73)$$

où

$$\chi = m_R R^* / (m_O O^* + m_R R^*) = D_R^{2/3} R^* / (D_O^{2/3} O^* + D_R^{2/3} R^*) \quad (2.74)$$

² Ce qui justifie l'utilisation de paramètres adimensionnels.

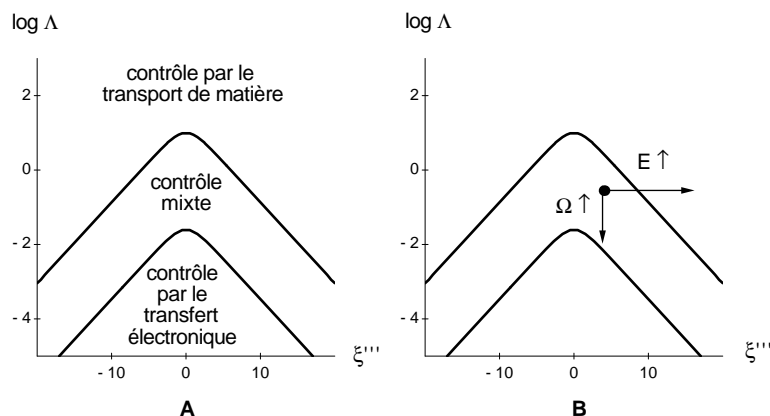


Figure 2.5 : Diagramme de zones de contrôle de la cinétique d'une réaction redox par le transfert électronique et/ou le transport de matière en régime stationnaire. A : Diagramme tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$ et $\epsilon = 0,05$. B : Exemple de point de fonctionnement d'un système redox et directions des trajectoires en tension d'électrode ou en vitesse de rotation d'électrode. $k^\circ = 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$; $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$; autres paramètres comme figure 2.1.

Le paramètre adimensionnel χ est compris entre zéro et un selon les valeurs des concentrations initiales des espèces O et R dans l'électrolyte. On remarque que la cinétique de la réaction redox n'est contrôlée par aucun processus élémentaire à l'état d'équilibre, la densité de courant étant dans ce cas nulle et insensible aux paramètres cinétiques de transfert électronique et de transport de matière ; les zones de contrôle cinétique ne sont donc pas définies sur la verticale d'abscisse ξ'''_{eq} .

5.3. Trajectoire en tension d'électrode

Si l'on donne des valeurs numériques aux différents paramètres cinétiques d'un système redox : k° , α_o , α_r , D_O , D_R ainsi qu'à ses paramètres expérimentaux ; tension d'électrode E, vitesse de rotation de l'électrode Ω et température d'étude T, on peut calculer les valeurs correspondantes des paramètres adimensionnels Λ et ξ''' et porter le point de coordonnées $\log \Lambda$, ξ''' sur le diagramme de zones de contrôle cinétique (fig. 2.5B). Lorsqu'on augmente la tension d'électrode, en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux du système redox, le point de coordonnées $\log \Lambda$, ξ''' décrit de la gauche vers la droite une droite horizontale appelée trajectoire en tension d'électrode.

L'observation de la figure 2.6 montre qu'une réaction redox (E) peut présenter trois séquences différentes de régimes cinétiques selon la valeur du paramètre $\Lambda = k^\circ / (m_O \alpha_o m_R \alpha_r)$ qui est fixée par celles des paramètres du système redox : k° , α_o , α_r , D_O , D_R , et les conditions expérimentales de son étude (Ω , T), lorsqu'on fait croître la tension d'électrode de moins à plus l'infini.

Pour les valeurs de Λ très supérieures à 1 (fig. 2.6A), la courbe densité de courant, tension d'électrode est entièrement observée dans des conditions de contrôle de la cinétique de la réaction par le transport des espèces redox dans l'électrolyte. Une telle courbe est représentée sur la figure 2.6A dans les trois conditions suivantes : l'espèce O est seule présente dans l'électrolyte à l'instant initial ($R^* = 0$) ou l'espèce R est seule présente ($O^* = 0$) ou les deux espèces sont présentes initialement en concentrations équimolaires ($O^* = R^*$).

Pour les valeurs intermédiaires du paramètre Λ (fig. 2.6B), la courbe densité de courant, tension correspond à la séquence des régimes cinétiques décrite par valeur de tension croissante :

diffusion, convection \rightarrow transfert et diffusion, convection \rightarrow diffusion, convection

La séquence complète des régimes cinétiques s'observe enfin lorsque la valeur de Λ est très inférieure à 1 (fig. 2.6C) :

diffusion, convection \rightarrow transfert et diffusion, convection \rightarrow transfert \rightarrow transfert et diffusion, convection \rightarrow diffusion, convection.

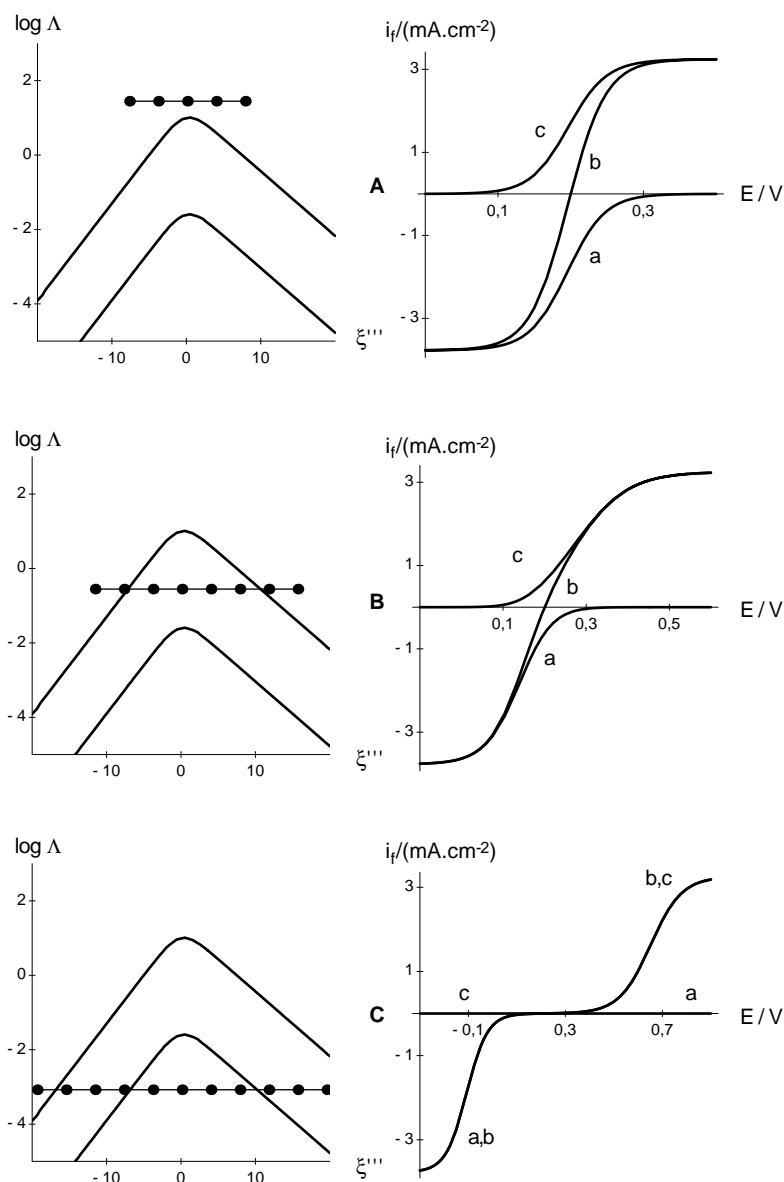


Figure 2.6 : Rappel du diagramme de zones de la figure 2.5 et différents types de trajectoires en tension d'électrode ; 1 point tous les 0,1 V. $k^{\circ}/(\text{cm.s}^{-1}) = 10^{-1}$ (A), 10^{-3} (B), 10^{-5} (C) ; autres paramètres comme figure 2.3. Espèce O seule présente (a), $O^* = R^*$ (b), espèce R seule présente (c).

5.4. Trajectoire en vitesse de rotation d'électrode

Si l'on augmente la vitesse de rotation de l'électrode en maintenant constantes sa tension et la température d'étude, le point de coordonnées $\log \Lambda$, ξ''' décrit du haut vers le bas une droite verticale dans le diagramme de zones cinétiques puisque $\log \Lambda$ varie comme $-(1/2) \log \Omega$ (fig. 2.5B). Une seule séquence de régimes cinétiques s'observe lorsque Ω varie de zéro à l'infini, quelles que soient les valeurs des paramètres cinétiques du système redox :

diffusion convection \rightarrow transfert et diffusion, convection \rightarrow transfert.

5.5. Fenêtre expérimentale d'étude d'un système redox

Il est théoriquement possible, par déplacement le long des trajectoires en tension ou en vitesse de rotation d'électrode, d'atteindre tout point de l'espace paramétrique d'un système redox et en particulier ceux situés à l'intérieur des zones de cinétiques limites où la mesure des paramètres cinétiques du système peut être effectuée à l'aide de représentations graphiques simples décrites ultérieurement (cf. § 6). Les limitations expérimentales : plages réalisables de variation des paramètres expérimentaux, domaine électrochimique d'étude limité, restreignent cependant la partie de l'espace paramétrique accessible à l'expérimentation, c'est-à-dire la fenêtre expérimentale au travers de laquelle on observe ER@SE, Extrait de Cinétique Electrochimique, Jean-Paul Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Hermann, 1996

en pratique le comportement du système redox.

Le domaine de tension d'électrode utilisable pour l'étude d'un système électrochimique est toujours limité par les réactions d'oxydation et de réduction du solvant et/ou du sel support dissous dans la solution d'électrolyte. Des réactions parasites liées à la présence d'impuretés dans la solution, réduction du dioxygène dissous par exemple, peuvent également restreindre ce domaine selon :

$$E_{\min} \leq E \leq E_{\max} \Leftrightarrow \xi'''_{\min} \leq \xi''' \leq \xi'''_{\max} \quad (2.75)$$

E_{\min} et E_{\max} désignant les bornes du domaine d'étude en tension.

Le domaine de variation de la vitesse de rotation de l'électrode est limité pour des raisons d'ordre hydrodynamique. En effet l'électrode ne peut plus être considérée comme uniformément accessible lorsque l'on diminue trop la vitesse de rotation en raison d'effets de bord et il existe d'autre part une vitesse maximale de vitesse de rotation d'électrode au delà de laquelle l'écoulement du fluide électrolytique devient turbulent au voisinage du disque. Le transport des espèces redox n'est plus décrit dans ce cas par la théorie de Levich. La plage de vitesse de rotation utilisable en pratique pour des diamètres d'électrode de l'ordre de quelques millimètres est donnée par :

$$10 \leq \Omega / (\text{rd.s}^{-1}) \leq 10^3$$

et la valeur du paramètre adimensionnel Λ est donc bornée selon

$$\Lambda_{\min} \leq \Lambda \leq \Lambda_{\max} \quad (2.76)$$

avec :

$$\Lambda_{\min} = 1,611 k^{\circ} (D_O \alpha_o D_R \alpha_r)^{-2/3} \nu^{1/6} \Omega_{\max}^{-1/2} \quad (2.77)$$

$$\Lambda_{\max} = 1,611 k^{\circ} (D_O \alpha_o D_R \alpha_r)^{-2/3} \nu^{1/6} \Omega_{\min}^{-1/2} \quad (2.78)$$

où Ω_{\min} et Ω_{\max} désignent respectivement la valeur minimale et la valeur maximale de vitesse de rotation permises.

Pour une température de cellule fixée, la fenêtre d'étude expérimentale d'un système redox en régime stationnaire sur une électrode à disque tournant se représente donc par un rectangle dans le plan $\log \Lambda$, ξ''' :

$$\xi'''_{\min} \leq \xi''' \leq \xi'''_{\max} ; \log \Lambda_{\min} \leq \log \Lambda \leq \log \Lambda_{\max} \quad (2.79)$$

Les systèmes redox peuvent être classés en trois groupes selon la position de cette fenêtre expérimentale dans le diagramme de zones de contrôle cinétique de la figure 2.5 (fig. 2.7).

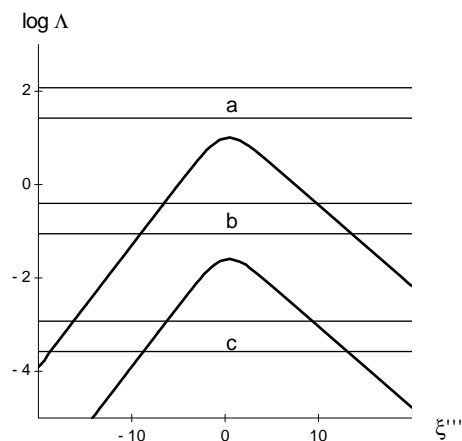


Figure 2.7 : Rappel du diagramme de zones de contrôle cinétique et exemples de fenêtres d'étude expérimentale de systèmes redox. $\alpha_o = 0,4$ et $\varepsilon = 0,05$; $\Omega_{\min} = 50 \text{ rd.s}^{-1}$; $\Omega_{\max} = 10^3 \text{ rd.s}^{-1}$; $k^{\circ} / (\text{cm.s}^{-1}) = 3 \cdot 10^{-1}$ (a) ; 10^{-3} (b) ; $3 \cdot 10^{-6}$ (c) ; autres paramètres comme figure 2.5. Les limites en tension d'électrode ne sont pas figurées.

La fenêtre a est entièrement située dans la zone de contrôle de la cinétique de la réaction redox par le transport des espèces O et R dans l'électrolyte. Quelles que soient les valeurs imposées de vitesse de rotation et de tension d'électrode, la densité de courant reste insensible aux paramètres de transfert électronique. Le transfert électronique est dans ce cas trop rapide pour que l'on puisse déterminer ses paramètres cinétiques par une étude en régime stationnaire sur

une électrode à disque tournant. Les courbes densité de courant, tension tracées pour différentes vitesse de rotation d'électrode et correspondant à la fenêtre expérimentale a sont présentées sur la figure 2.8 dans les trois cas particuliers où $R^* = 0$, $O^* = R^*$ et $O^* = 0$.

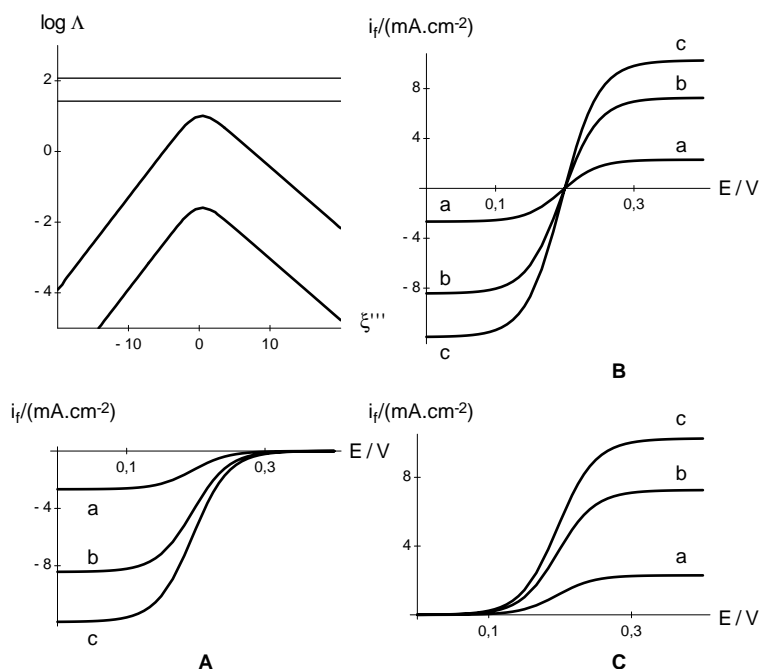


Figure 2.8 : Courbes densité de courant, tension stationnaires tracées pour des valeurs de paramètres correspondant à la fenêtre expérimentale a de la figure 2.7 à 25 °C. Ω /(rd.s⁻¹) = 50 (a), 5 10² (b), 10³(c). A : $R^* = 0$; B : $O^* = R^*$; C : $O^* = 0$.

La fenêtre expérimentale c de la figure 2.7 intersecte la zone de contrôle de la cinétique de réaction par le transfert électronique dans la zone centrale du diagramme. La densité de courant est alors sensible préférentiellement aux paramètres cinétique de transfert. Le transfert électronique est alors suffisamment lent pour que l'on puisse déterminer ses paramètres cinétiques k° , α_o et α_r par la méthode de mesure directe de Tafel présentée ultérieurement (cf. § 6.3). Les courbes i_f, E correspondant à la fenêtre expérimentale c sont présentées sur la figure 2.9.

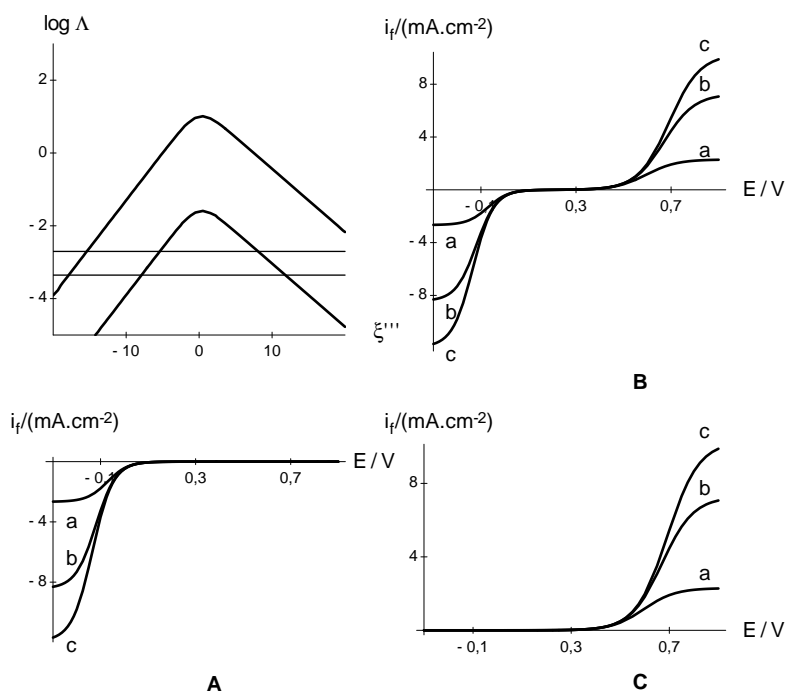


Figure 2.9 : Courbes densité de courant, tension stationnaires tracées pour des valeurs de paramètres correspondant à la fenêtre expérimentale c de la figure 2.7. Valeurs de Ω , O^* et R^* comme figure 2.8.

Un cas intermédiaire existe enfin pour les valeurs de paramètres correspondant à la fenêtre b de la figure 2.7. Cette fenêtre intersecte la zone de contrôle mixte de la cinétique de réaction par le transfert électronique et le transport des espèces redox. Pour les valeurs de tension d'électrode correspondant à cette zone, la densité de courant présente une sensibilité simultanée à la constante standard de vitesse de transfert électronique k° et aux constantes de vitesse de diffusion convection m_O et m_R . La détermination de k° s'effectue dans ce cas (système redox de rapidité intermédiaire) par une méthode d'extrapolation ou une méthode de calcul (cf. § 6.4 & 6.5). Les courbes i_f, E correspondant à la fenêtre expérimentale c sont présentées sur la figure 2.10.

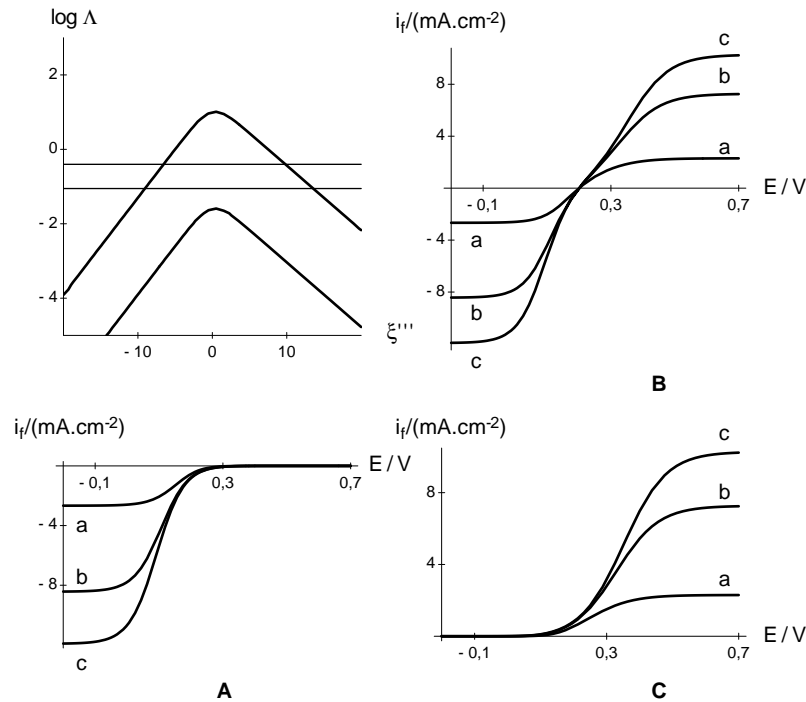


Figure 2.10 : Courbes densité de courant, tension stationnaires tracées pour des valeurs de paramètres correspondant à la fenêtre expérimentale b de la figure 2.7. Valeurs de Ω , O^* et R^* comme figure 2.8.

6. Mesure des paramètres cinétiques

6.1. Principes de mesure des paramètres cinétiques

Considérons le cas où la tension d'électrode est imposée et le courant d'électrolyse mesuré. Le but de l'étude cinétique d'une réaction redox simple, c'est à dire comportant une seule étape de transfert électronique, est de déterminer les valeurs des paramètres cinétiques de transfert électronique k° , α_o , α_r et de transport de matière D_R et D_O , en identifiant les valeurs mesurées du courant d'électrolyse à celles tirées du modèle cinétique de la réaction redox (éq. 2.43).

La possibilité de détermination de la valeur d'un paramètre cinétique à partir de mesures expérimentales du courant dépend de la sensibilité de i_f à ce paramètre. Ainsi, lorsque le transfert électronique est rapide, c'est à dire lorsque la valeur de k° est élevée, le courant n'est pas sensible à ce paramètre (éq. 2.56) et la détermination de k° est impossible par étude en régime stationnaire sur une électrode à disque tournant. Une sensibilité du courant à k° existe par contre pour les transferts électroniques lents, c'est-à-dire pour les faibles valeur de k° (cf. éq. 2.57 & 2.58) et la détermination de la constante de vitesse standard est alors possible

De même, la sensibilité du courant au coefficient de diffusion D_R est maximale sur le palier du courant limite d'oxydation de l'espèce R et la sensibilité à D_O sur le palier du courant limite de réduction de l'espèce O (cf. éq. 2.50 & 2.53)

Deux types de méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres de transfert électronique et de transport de matière. La comparaison des mesures expérimentales du courant et de ses valeurs

théoriques peut être réalisée dans un processus d'identification paramétrique global qui consiste à définir une distance objet, modèle, D_{OM} , entre l'ensemble des valeurs expérimentales $i_{fj,exp}$ et celui des valeurs théoriques $i_{fj,th}$ tirées du modèle cinétique de la réaction redox, par exemple selon :

$$D_{OM} = \sum_j [(i_{fj,exp} - i_{fj,th})/i_{fj,th}]^2 \quad (2.80)$$

puis à déterminer les valeurs de k° , α_o ou α_r , D_R et D_O qui minimisent cette distance, à l'aide d'un algorithme approprié de régression non-linéaire. La comparaison modèle-expérience peut également être réalisée dans un processus d'identification paramétrique local, c'est-à-dire pour des valeurs particulières de la grandeur mesurée. Ainsi la construction graphique de Levich appliquée à la variation du courant limite de diffusion convection en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode permet une mesure directe du coefficient de diffusion de l'espèce redox consommée par la réaction. De même la construction graphique de Tafel appliquée à un courant de transfert électronique dans un domaine de tension d'électrode approprié, permet la mesure de k° et α_o ou α_r . Les principes des deux méthodes sont indiqués dans les paragraphes suivants.

Après avoir déterminé les valeurs des paramètres cinétiques par des méthodes d'identification locales, il est utile de construire les courbes courant, tension théoriques correspondantes et de vérifier que l'accord modèle-expérience est obtenu dans tout le domaine de tension d'électrode.

6.2. Mesure des coefficients de diffusion, critère de Levich

Quelle que soit la rapidité du transfert électronique interfacial, c'est-à-dire quel que soit k° , il suffit en principe d'écarter suffisamment la tension d'électrode de la tension standard du couple redox pour observer le courant limite d'oxydation de l'espèce R ou celui de réduction de l'espèce O. En effet, d'après 2.22, 2.23 & 2.43 :

$$\lim_{E - E^\circ \rightarrow \infty} i_f = i_{dR} = nFm_R R^* = 0,620 \text{ nF } R^* D_R^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (2.81)$$

$$\lim_{E - E^\circ \rightarrow -\infty} i_f = nFm_O O^* = i_{dO} = -0,620 \text{ nF } O^* D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (2.82)$$

En pratique, la mesure expérimentale d'un courant limite peut parfois être gênée par les réactions parasites d'oxydation ou de réduction du solvant ou de l'électrolyte support et éventuellement par la réduction du dioxygène dissous lorsque la solution n'est pas désaérée au cours de l'expérience. Lorsque les courants limites sont mesurables expérimentalement, on construit les graphes i_{dR} et/ou i_{dO} fonction de $\Omega^{1/2}$. D'après 2.81 & 2.82, ces graphes sont des droites (fig. 2.11) de pente anodique p_{La} et cathodique p_{Lc} telles que :

$$p_{La} = 0,620 \text{ nF } R^* D_R^{2/3} \nu^{-1/6} ; p_{Lc} = -0,620 \text{ nF } O^* D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2.83)$$

La mesure des pentes des droites de Levich permet la détermination des valeurs de D_R et/ou de D_O lorsque celle de la viscosité cinématique ν de la solution est connue. Cette valeur est tirée des données de la littérature.

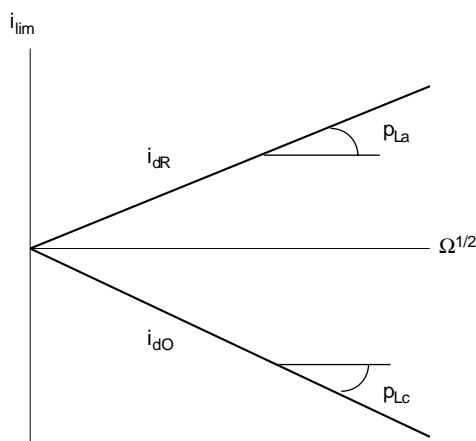


Figure 2.11 : Critère de Levich. Évolutions des densités des courants limites de diffusion convection avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

6.3 Mesure des paramètres cinétiques de transfert électronique sur une droite de Tafel

6.3.1 COURANT DE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE

Le courant de transfert électronique i_t est le courant que l'on mesurerait si la réaction redox ne causait pas de variation des concentrations des espèces O et R à l'interface électrode, électrolyte³. Sa densité a pour expression en k° et $E - E^\circ_{O/R}$:

$$i_t = nFk^\circ [R^* \exp(\alpha_o \xi) - O^* \exp(-\alpha_r \xi)] ; \xi = nf(E - E^\circ_{O/R}) \quad (2.84)$$

Cette expression est générale et s'applique lorsque la solution contient initialement une seule ou les deux espèces du couple redox. Une expression équivalente, appelée loi de Butler-Volmer, valide uniquement lorsque les deux espèces redox sont présentes initialement au sein de la solution, est obtenue en exprimant i_t en fonction de la surtension d'électrode relative à la réaction η et du courant d'échange de la réaction i_0 , selon (cf. éq. 2.45):

$$i_t = i_0 [\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)] ; \eta = E - E_{th,O/R} \quad (2.85)$$

La densité du courant de transfert i_t peut être écrite formellement comme la somme de deux densités de courants partiels, i_{to} dans le sens de l'oxydation et i_{tr} dans celui de réduction :

$$i_t = i_{to} + i_{tr} ; i_{to} = nFk^\circ R^* \exp(\alpha_o \xi) ; i_{tr} = -nFk^\circ O^* \exp(-\alpha_r \xi) \quad (2.86)$$

et de même pour la relation (2.85):

$$i_t = i_{to} + i_{tr} ; i_{to} = i_0 \exp(\alpha_o n f \eta) ; i_{tr} = -i_0 \exp(-\alpha_r n f \eta) \quad (2.87)$$

i_t est égal à i_{to} lorsque $O^* = 0$ et à i_{tr} lorsque $R^* = 0$ (fig. 2.12B). Lorsque les deux espèces redox sont présentes simultanément dans la solution à l'instant initial, i_t tend asymptotiquement vers i_{to} ou vers i_{tr} selon que η est suffisamment positif ou négatif (fig. 2.12A). En pratique i_t atteint i_{to} ou i_{tr} à moins de 5 % près respectivement lorsque $\eta \geq 80$ mV ou $\eta \leq -80$ mV pour $n = 1$ à 25 °C.

En portant $\log |i_t|$ en fonction de E , de $E - E^\circ_{O/R}$ ou de η , on observe (fig. 2.13), selon la (ou les) espèce(s) redox mise(s) en solution, une droite de Tafel anodique et/ou une droite de Tafel cathodique d'équations, selon 2.86 :

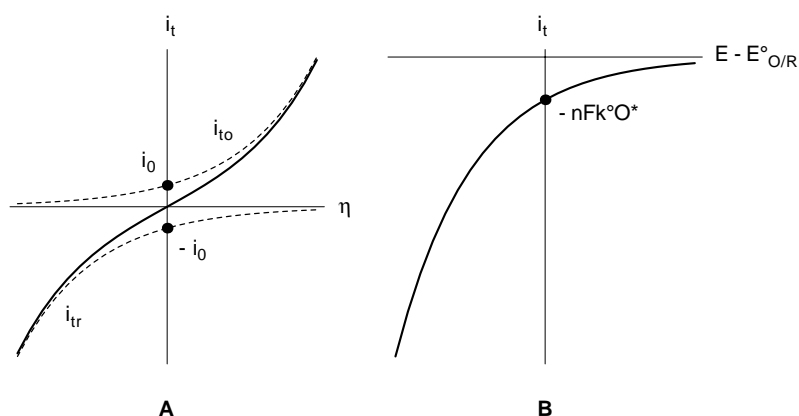


Figure 2.12 : Graphes densité de courant de transfert, surtension ou tension d'électrode. A : Espèces redox O et R présentes initialement dans la solution, B : Forme oxydée seule présente initialement ($R^* = 0$).

$$\log i_{to} = \log (nFk^\circ R^*) + \alpha_o n f (E - E^\circ_{O/R}) / \ln 10 \quad (2.88)$$

$$\log |i_{tr}| = \log (nFk^\circ O^*) - \alpha_r n f (E - E^\circ_{O/R}) / \ln 10 \quad (2.89)$$

ou selon 2.87 :

$$\log i_{to} = \log i_0 + \alpha_o n f \eta / \ln 10 \quad (2.90)$$

³ Par définition le courant d'électrolyse ne peut pas être égal au courant de transfert. Il s'en approche toutefois lorsque la réaction de transfert est lente et que la tension d'électrode ne s'écarte pas trop du potentiel standard du couple redox mis en jeu dans la réaction (cf. diagramme de zones de la figure 2.5).

$$\log |i_{tr}| = \log i_0 - \alpha_r n f \eta / \ln 10 \quad (2.91)$$

dont les pentes anodique p_{Ta} et cathodique p_{Tc} permettent de déterminer le facteur de symétrie du transfert électronique lorsque le nombre n d'électrons échangés dans la réaction est connu :

$$p_{Ta} = \alpha_o n f / \ln 10 ; p_{Tc} = - \alpha_r n f / \ln 10 \quad (2.92)$$

L'ordonnée de la droite de Tafel à l'origine permet la détermination :

- de la densité du courant d'échange i_0 lorsque les deux espèces étant présentes initialement ($O^* \neq 0$ et $R^* \neq 0$) on trace le graphe $\log |i_t|, \eta$ comme indiqué sur la figure 2.13A,

- de la constante standard de vitesse k° lorsque, comme sur la figure 2.13B, on trace le graphe $\log |i_t|, E$ ou $\log |i_t|, (E - E^\circ_{O/R})$, à condition que le potentiel standard $E^\circ_{O/R}$ du couple redox soit connu.

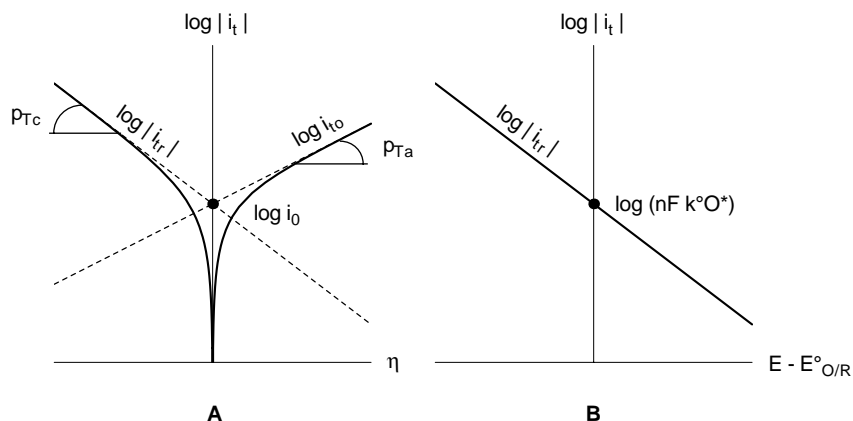


Figure 2.13 : Représentation de Tafel de la densité du courant de transfert électronique. A : Espèces redox O et R présentes initialement dans la solution, B : Forme oxydée seule présente initialement ($R^* = 0$).

6.3.2. CONDITION D'OBSERVATION D'UN COURANT DE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE

L'expression 2.84 de la densité du courant de transfert est le numérateur de l'expression générale 2.43 de la densité du courant. La mesure d'un courant d'électrode proche du courant de transfert est donc possible lorsque la condition suivante sur les paramètres cinétiques de transfert électronique, les paramètres de transport de matière et la tension d'électrode, est vérifiée dans les conditions de l'expérience :

$$k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)] \ll 1 \quad (2.93)$$

La condition précédente (cf. diagramme de zone de la figure 2.5) est remplie dans un domaine de tension d'électrode suffisant pour observer une droite de Tafel lorsque la valeur de k° est très inférieure à celles de m_R et m_O , en pratique pour $k^\circ \leq 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, compte-tenu des valeurs typiques des constantes m_R et m_O en solution aqueuse. Ceci peut être observé sur les figures 2.14B et 2.15B où une droite de Tafel est observée uniquement sur les courbes \log [densité de courant], tension d'électrode repérées par la lettre d (transfert lent).

Comme la plupart des réactions redox simples mettent en jeu un transfert électronique plus rapide, la méthode précédente peut rarement être utilisée directement pour déterminer les paramètres cinétiques k° , α_o et α_r d'une telle réaction et diverses méthodes ont été développées afin de déterminer le courant de transfert à partir de la mesure du courant d'électrode. Les plus utilisées sont la méthode d'extrapolation graphique dite de Koutecky-Levich et la méthode de calcul appelée méthode de correction de diffusion.

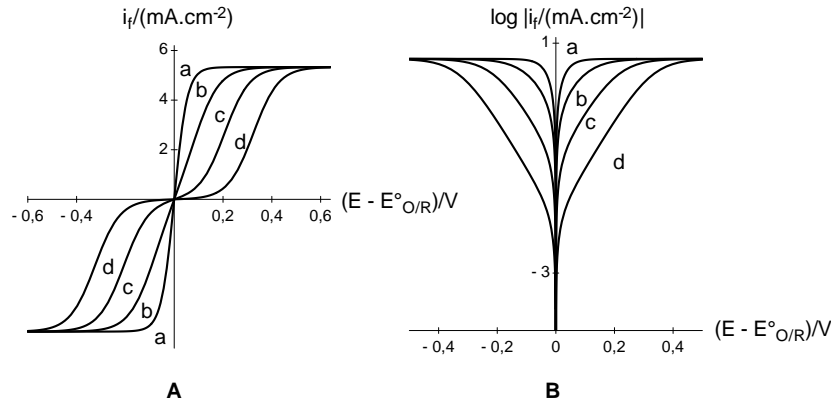


Figure 2.14 : Caractéristique densité de courant, tension d'électrode calculée en régime stationnaire à 25 °C. **A :** Courbe $i_f, (E - E^{\circ}_{O/R})$. **B :** Représentation de Tafel $\log |i_f|, (E - E^{\circ}_{O/R})$. $n = 1$; $O^* = R^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $D_O = D_R = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\Omega = 2 \cdot 10^2 \text{ rd.s}^{-1}$; $\alpha_o = \alpha_r = 0,5$; $k^{\circ}/(\text{cm}.\text{s}^{-1}) = 10^{-1}$ (a), 10^{-3} (b), 10^{-4} (c), 10^{-5} (d).

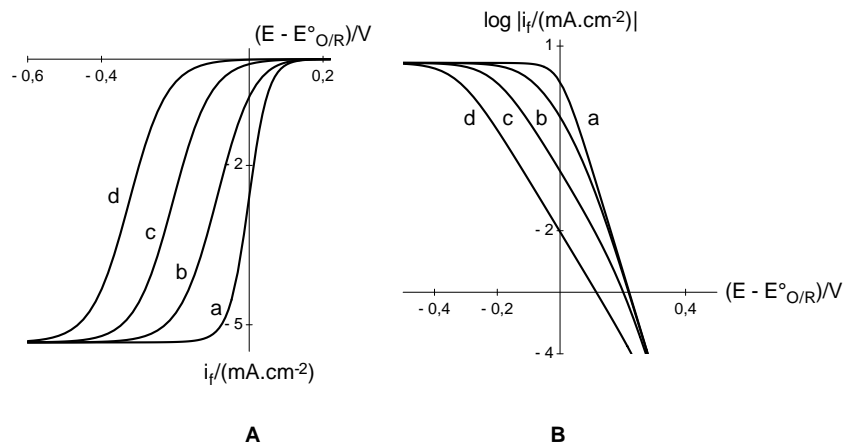


Figure 2.15 : Caractéristique densité de courant, tension d'électrode. **A :** Courbe $i_f, (E - E^{\circ}_{O/R})$. **B :** Représentation de Tafel $\log |i_f|, (E - E^{\circ}_{O/R})$. $R^* = 0$; autres paramètres comme figure 2.14.

6.4. Détermination du courant de transfert par la méthode d'extrapolation de Koutecky-Levich

Cette méthode s'applique indifféremment lorsque la solution contient une seule ou les deux espèces du couple redox à l'instant initial. L'expression de la densité du courant faradique stationnaire est donnée par l'équation 2.43 où le numérateur de la fraction représente la densité du courant de transfert i_t . En reportant dans l'équation 2.43 les expressions 2.22 & 2.23 des constantes de transport de matière m_R et m_O , on obtient :

$$i_f = \frac{i_t}{1 + 1,611 k^{\circ} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2} [D_R^{-2/3} \exp(\alpha_o \xi) + D_O^{-2/3} \exp(-\alpha_r \xi)]} \quad (2.94)$$

Le principe de la méthode de Koutecky-Levich, encore appelée méthode de Levich inverse, est montré sur les figures 2.16A-C. Elle consiste à porter en fonction de $\Omega^{-1/2}$ les inverses des valeurs du courant ou de la densité de courant d'électrolyse, mesurées à tension d'électrode constante pour différentes valeurs de vitesse de rotation, puis à extrapoler la droite obtenue jusqu'à l'origine ($\Omega^{-1/2} \rightarrow 0$ soit $\Omega \rightarrow \infty$) afin de déterminer la valeur du courant ou de la densité de courant de transfert correspondant à la tension imposée, selon :

$$1/i_t = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} 1/i_f \quad (2.95)$$

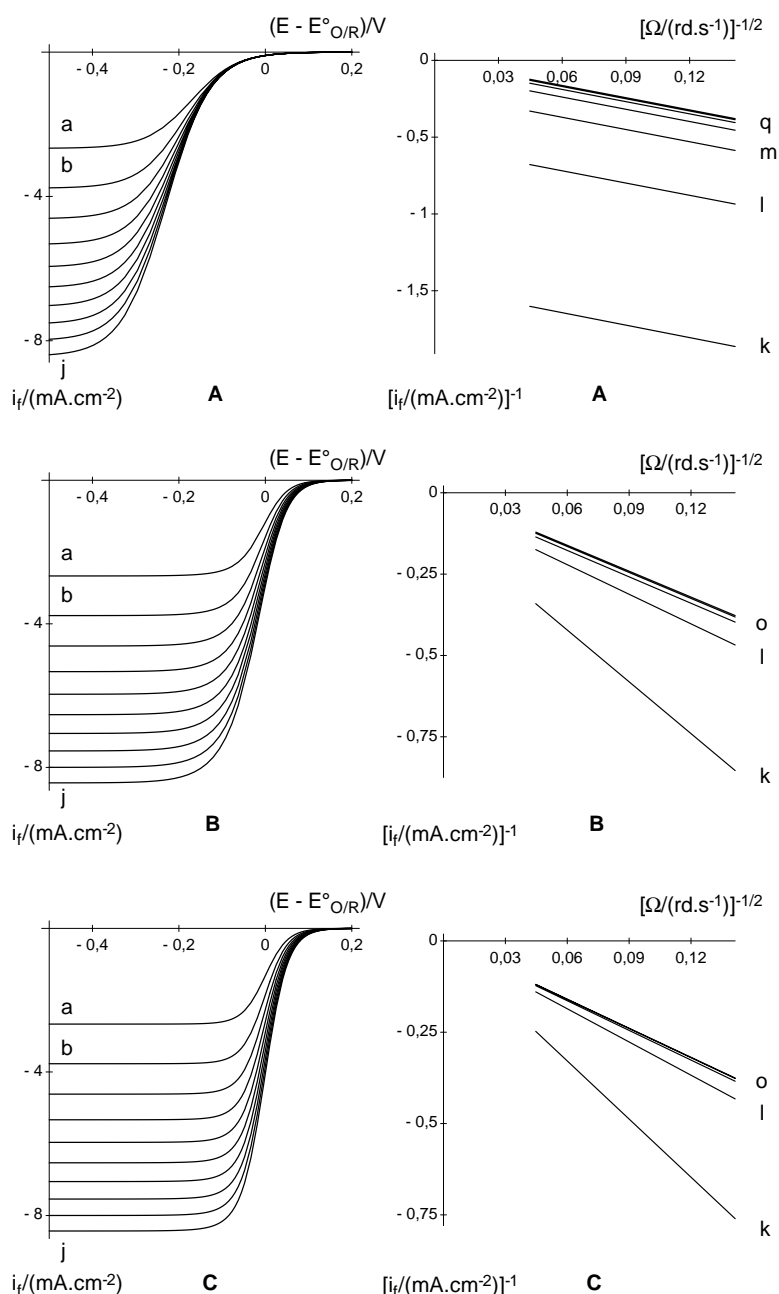


Figure 2.16 : Courbes densité de courant, tension d'électrode stationnaires tracées pour différentes valeurs de vitesse de rotation et représentation de Koutecky-Levich effectuée pour les densités de courant relevées aux tensions d'électrode : $(E - E^{\circ}_{O/R})/V = -0,1(k), -0,15(l) \dots -0,4 (q)$ (A) ; $0 (k), -0,05 (l) \dots -0,2(o)$ (B, C) à 25 °C. $\Omega /(\text{rad.s}^{-1}) = 50(a), 100(b), 150(c) \dots 500(j)$ et $O^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $R^* = 0$; $\alpha_0 = 0,5$; $n = 1$; $D_O = D_R = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\nu = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $k^{\circ}/(\text{cm.s}^{-1}) = 10^{-4}$ (A), 10^{-2} (B), 10^{-1} (C).

Lorsqu'on répète la construction précédente pour différentes valeurs de tension d'électrode, on obtient un faisceau de droites de pente :

$$p_{KL} = 1,611 \nu^{1/6} [D_R^{-2/3} \exp \xi + D_O^{-2/3}] / \{nF[R^* \exp \xi - O^*]\} \quad (2.96)$$

dont les allures sont données sur la figure 2.16 pour trois valeurs de la constante standard de vitesse de transfert électronique k° .

Les valeurs de courant ou de densité de courant de transfert ayant été déterminées par extrapolation selon 2.95 sur des graphes tels que ceux des figures 2.16A ou 2.16B, celles des paramètres cinétiques k° ou i_0 , α_0 et α_r se calculent ensuite en utilisant la construction de Tafel décrite précédemment (cf. § 6.3.1).

La détermination des paramètres cinétiques de transfert électronique par la méthode de Koutecky-Levich suivie du tracé du graphe de Tafel $\log |i_d|, E$ ou $\log |i_d|, \eta$ est possible en pratique jusqu'à des valeurs de constante de vitesse standard de transfert électronique telles que $k^\circ \leq$ quelques $10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$. Pour des valeurs plus élevées de k° , les valeurs extrapolées de i_r^{-1} sont proches de zéro et les incertitudes sur leurs inverses sont trop grandes pour permettre la détermination de k° (fig. 2.16C).

6.5. Détermination du courant de transfert par la méthode de correction de diffusion

6.5.1 PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode de correction de diffusion peut être mise en oeuvre indifféremment lorsque la solution contient soit une seule, soit les deux espèces du couple redox au début de l'expérience, à condition que la réaction de transfert considérée présente un caractère d'irréversibilité cinétique (cf. ap. 1). On considère par la suite le cas où $R^* = 0$. L'expression de la densité de courant est obtenue en faisant $R^* = 0$ dans l'expression 2.43 :

$$R^* = 0 \Rightarrow i_f = \frac{-nFk^\circ O^* \exp(-\alpha_r \xi)}{1 + k^\circ [m_R^{-1} \exp(\alpha_o \xi) + m_O^{-1} \exp(-\alpha_r \xi)]} \quad (2.97)$$

Le numérateur est la densité de courant de transfert i_{tr} dans le sens de la réduction. En réorganisant l'expression 2.97 et en introduisant la densité de courant limite i_{dO} de réduction de l'espèce O, tirée de la relation 2.82, on montre que :

$$i_{tr} = [1 + (k^\circ/m_R) \exp(\alpha_o \xi)] [i_f i_{dO}/(i_{dO} - i_f)] \quad (2.98)$$

La densité de courant corrigée selon :

$$i_{\text{corrigé}} = i_f i_{dO}/(i_{dO} - i_f) = i_{tr}/[1 + (k^\circ/m_R) \exp(\alpha_o \xi)] \quad (2.99)$$

est donc peu différente de i_{tr} lorsque la condition suivante est remplie :

$$(k^\circ/m_R) \exp(\alpha_o \xi) \ll 1 \quad (2.100)$$

Cette inégalité traduit la condition d'irréversibilité cinétique du transfert électronique dans le sens de la réduction lorsque $R^* = 0$ (cf. ap. 1). Le courant de transfert peut donc être calculé à partir des valeurs mesurées du courant d'électrolyse i_f et de sa valeur limite i_{dO} selon :

$$\text{Transfert irréversible en réduction} \Rightarrow i_{tr} = i_{\text{corrigé}} = i_f i_{dO}/(i_{dO} - i_f) \quad (2.101)$$

Le principe de la méthode de correction de diffusion est illustré sur la figure 2.17. La densité du courant de transfert $i_t = i_{tr}$ (puisque $R^* = 0$) ayant été calculée selon 2.101 pour différentes valeurs de tension d'électrode, celles des paramètres k° et α_r peuvent être déterminées par une construction de Tafel comme indiqué précédemment (cf. § 6.3.1).

La méthode de correction de diffusion peut également être utilisée dans le domaine anodique où le courant de transfert d'oxydation se calcule à partir des mesures du courant d'électrolyse et du courant limite de transport de l'espèce R, dans l'hypothèse de l'irréversibilité cinétique de la réaction redox dans le sens de l'oxydation, selon :

$$\text{Transfert irréversible en oxydation} \Rightarrow i_{to} = i_f i_{dR}/(i_{dR} - i_f) \quad (2.102)$$

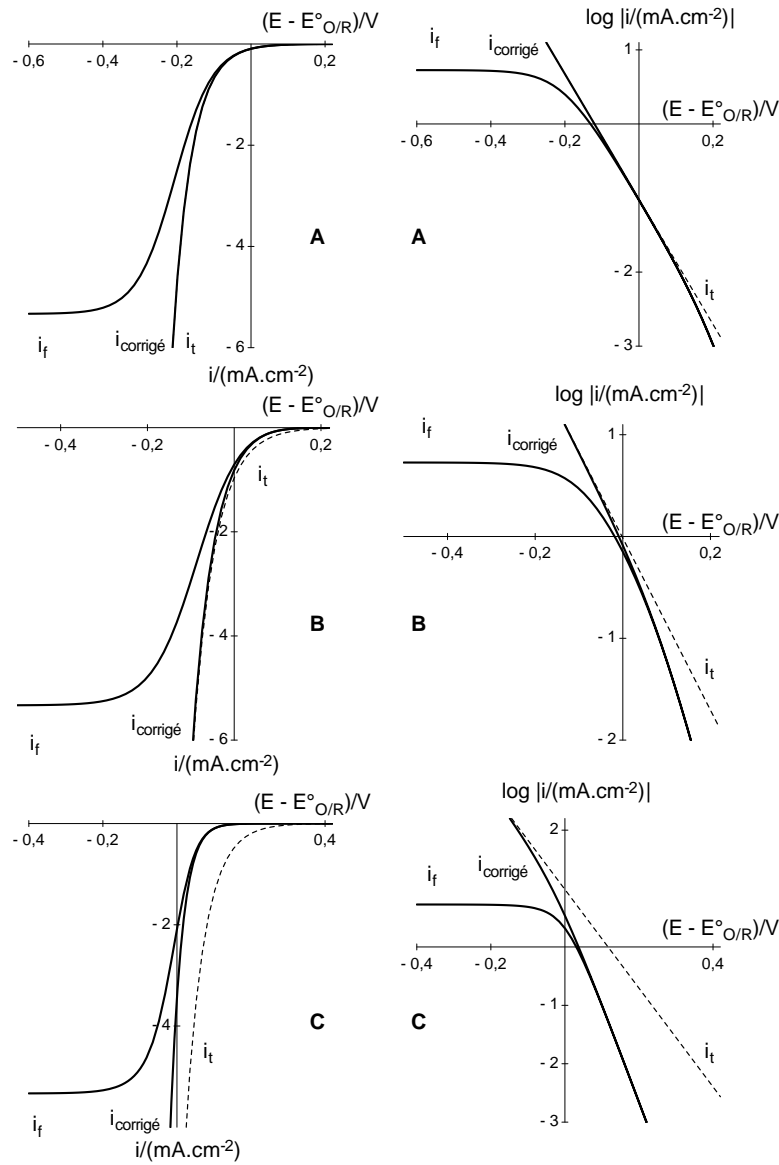


Figure 2.17 : Correction de diffusion appliquée à la densité de courant stationnaire d'électrolyse à 25 °C. $n = 1$; $O^* = 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$; $R^* = 0$; $D_O = D_R = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $v = 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\Omega = 2 \cdot 10^2 \text{ rd.s}^{-1}$; $\alpha_r = 0,5$; $k^0/(\text{cm}.\text{s}^{-1}) = 10^{-4}$ (A), 10^{-3} (B), 10^{-2} (C).

6.5.2. CONDITIONS D'UTILISATION DE LA MÉTHODE

La première condition est celle de l'irréversibilité du transfert électronique dans les conditions de mesure du courant (inégalité 2.100 pour un courant cathodique lorsque $R^* = 0$). La seconde est liée à l'incertitude sur la valeur du courant corrigé. Cette incertitude est d'autant plus grande que i_f est proche de sa valeur limite i_{dO} . En effet, en posant $\psi = i_f/i_{dO}$, il vient d'après 2.101 :

$$\Delta i_{tr}/|i_{tr}| = [(\Delta i_f/i_f) \psi/(1 - \psi)] + [(\Delta i_{dO}/i_{dO})/(1 - \psi)] \quad (2.103)$$

soit, au voisinage du courant limite de diffusion convection :

$$\psi \rightarrow 1 \Rightarrow \Delta i_{tr}/|i_{tr}| \approx (\Delta i_{dO}/i_{dO}) (1 + \psi)/(1 - \psi) \rightarrow \infty \quad (2.104)$$

Pour cette raison, dans le domaine cathodique, on applique la correction de diffusion aux valeurs du courant telles que :

$$\psi \leq 0,9 \Leftrightarrow |i_f| \leq 0,9 |i_{dO}| \quad (2.105)$$

La condition équivalente $i_f \leq 0,9 i_{dR}$ s'applique dans le domaine anodique. Les conditions 2.100 & 2.105 sont compatibles lorsque le transfert électronique interfacial n'est pas trop rapide (figures 2.17A et 2.17B). La méthode de

correction de diffusion suivie de la construction de Tafel permet en pratique de déterminer les valeurs de constante de vitesse k° inférieures ou égales à 10^{-3} cm.s⁻¹. Au dessus de cette valeur, il n'existe pas de domaine de tension d'électrode où les conditions 2.100 & 2.105 soient vérifiées simultanément (fig. 2.17C). Le courant de transfert électronique ne peut pas être calculé dans ce cas par la méthode précédente.

6.6. Détermination du potentiel standard d'un couple redox

Dans l'hypothèse d'un transfert électronique suffisamment rapide ($k^\circ > 10^{-1}$ cm.s⁻¹), la mesure expérimentale de la tension de demi-vague (tension correspondant à un courant stationnaire égal à la demi-somme des courants limites de diffusion convection) permet de déterminer le potentiel standard du couple redox. L'expression de $E_{1/2}$ pour un transfert rapide est obtenue en portant la condition $i_f = (i_{dO} + i_{dR})/2$ dans l'équation 2.56 :

$$E_{1/2} = E^\circ_{O/R} + (nf)^{-1} \ln (m_R/m_O) = E^\circ_{O/R} + [2/(3nf)] \ln (D_R/D_O) \quad (2.106)$$

les valeurs de D_R et D_O se déduisant des pentes des droites de Levich i_{dR} et i_{dO} fonction de $\Omega^{1/2}$. Souvent $D_R \approx D_O$, d'où $m_R \approx m_O$ et $E^\circ_{O/R} \approx E_{1/2}$ lorsque le transfert est rapide.

La relation 2.106 n'est plus valide pour un transfert électronique moins rapide. La mesure des pentes des droites de Koutecky-Levich tracées pour différentes valeurs de tension d'électrode imposées peut permettre dans ce cas la détermination de $E^\circ_{O/R}$ lorsque ce potentiel n'est pas connu a priori. Supposons par exemple que l'on étudie la réaction redox dans le sens de l'oxydation, la forme oxydée du couple étant absente du sein de la solution au début de l'expérience ($O^* = 0$). On peut exprimer la pente de la droite de Koutecky-Levich i_f^{-1} , $\Omega^{-1/2}$ notée p_{KLa} (a pour anodique) en fonction de celle p_{La} de la droite de Levich I_{dR} , $\Omega^{1/2}$. D'après 2.83 et 2.96, il vient :

$$O^* = 0 \Rightarrow p_{KLa} = p_{La}^{-1} [1 + (D_R/D_O)^{2/3} \exp(-\xi)] \quad (2.107)$$

et de même pour les courants cathodiques (c) lorsque $R^* = 0$:

$$R^* = 0 \Rightarrow p_{KLc} = p_{Lc}^{-1} [1 + (D_O/D_R)^{2/3} \exp \xi] \quad (2.108)$$

Les fonctions :

$$f_a = \log (p_{KLa} p_{La} - 1) ; f_c = \log (p_{KLc} p_{Lc} - 1) \quad (2.109)$$

varient linéairement avec la tension d'électrode (fig. 2.18). Les droites f_a, E et f_c, E ont des pentes respectives $-nf/\ln 10$ et $nf/\ln 10$ qui permettent de déterminer le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Ces fonctions s'annulent simultanément lorsque $\exp \xi = (D_R/D_O)^{2/3}$ soit pour la valeur de tension d'électrode :

$$f_a = f_c = 0 \Leftrightarrow E = E^\circ_{O/R} + [2 \ln 10 / (3nf)] \log (D_R/D_O) \quad (2.110)$$

qui est peu différente du potentiel standard du système redox lorsque les coefficients de diffusion D_R et D_O ont des valeurs voisines.

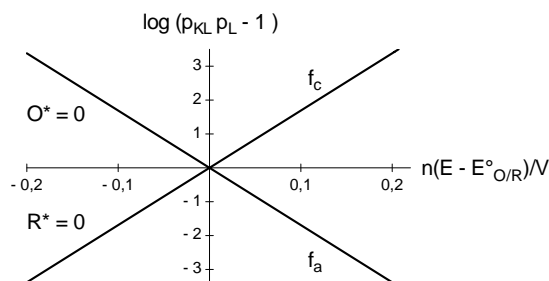


Figure 2.18 : Détermination du potentiel standard d'un couple redox lorsque le transfert électronique n'est pas trop rapide et que $D_O = D_R$.

6.7. Détermination des paramètres cinétiques par identification paramétrique

La comparaison des mesures du courant et des valeurs théoriques déduites du modèle cinétique peut également être réalisée dans un processus d'identification paramétrique global. Pour cela, on calcule la distance entre l'ensemble des valeurs expérimentales $i_{fj,exp}$ et celui des valeurs théoriques $i_{fj,th}$ en utilisant, par exemple, l'écart quadratique moyen

défini selon l'expression 2.80.

La distance objet, modèle D_{OM} ne peut être annulée en raison des bruits de mesure expérimentale et du caractère nécessairement imparfait du modèle. Après avoir déterminé au préalable les valeurs de D_R et D_O par construction de Levich on peut cependant déterminer les valeurs de k° et α_r ou α_o qui minimisent la distance modèle-expérience. La méthode de Gauss peut être utilisée. Elle consiste à faire varier k° en prenant α_r constant jusqu'à l'obtention d'un minimum de la distance modèle-expérience puis à faire varier α_r en prenant k° égal à la valeur correspondant au minimum précédent et ainsi de suite jusqu'à la convergence du calcul. Cette procédure converge lentement et d'autres méthodes plus performantes que la méthode de Gauss sont utilisables.

La méthode d'identification globale peut être utilisée lorsque le courant présente une sensibilité suffisante au paramètre k° , en pratique jusqu'à des valeurs de k° de quelques 10^{-2} $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas d'un transfert électronique plus rapide, lorsque $k^\circ > 10^{-1}$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, la sensibilité à k° est pratiquement nulle et l'étude en régime stationnaire sur une électrode à disque tournant ne permet pas de déterminer la valeur de la constante de vitesse de transfert électronique, ni celle du facteur de symétrie, quelle que soit la méthode d'exploitation de la courbe courant, tension mise en oeuvre.