

Problème II.4 (Réaction sur électrode de Pt recouverte d'un film polymère)

1. Lorsque l'électrode est au repos, le courant et les flux de transport de O dans la solution et le film sont nuls. La concentration en O dans la solution électrolytique et celle dans le film polymère sont alors constantes (Fig. 1A), avec $O_f^* = \gamma O_e^*$.

2. Pour consommer de l'oxydant O il faut que la réaction se déroule dans le sens de la réduction. La tension d'électrode imposée doit donc être inférieure à la tension de l'électrode au repos. Le transport de l'espèce O dans le polymère est supposé diffusionnel et, en régime stationnaire, le flux de diffusion est constant. Puisque le coefficient de diffusion est également pris constant, la concentration de l'espèce O suit une relation affine de la distance à l'interface Pt | polymère. Le profil linéarisé dans l'électrolyte est schématisé par ses deux asymptotes. Un exemple de profils de concentration stationnaires de l'espèce O dans le film polymère et dans l'électrolyte est donné sur la Fig. 1B.

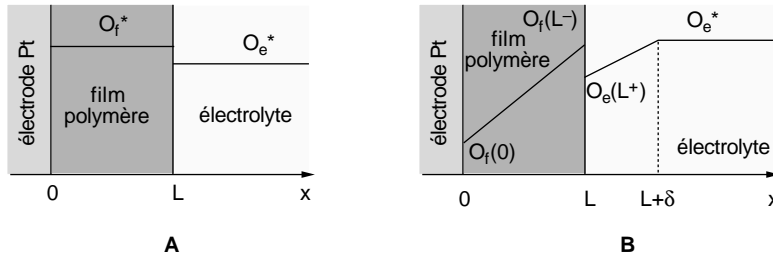


Figure 1: (A) Profils de concentration dans le film polymère et dans la solution électrolytique lorsque l'électrode est au repos (électrode à l'abandon) et $\gamma > 1$. (B) Exemple d'allures du profil de concentration dans le film polymère et du profil linéarisé dans la solution en régime stationnaire pour $\gamma = O_f(L-)/O_e(L+) > 1$.

3. Les équations cinétiques s'écrivent en régime stationnaire :
 - vitesse de la réaction électrochimique à l'interface platine | film ($x = 0$), supposée cinétiquement irréversible et d'ordre un par rapport à O :

$$v = K_r O_f(0) ; K_r = k_r \exp(-b_r E)$$

- flux d'oxydant à l'interface platine | film et relation de continuité flux, vitesse de consommation de O :

$$J_{O_f}(0) = -m_f [O_f(L-) - O_f(0)] = -v$$

- flux d'oxydant à $x = L_-$ (flux constant dans le film en régime stationnaire) :

$$J_{O_f}(L_-) = J_{O_f}(0) = -m_f [O_f(L_-) - O_f(0)] ; m_f = D_f/L$$

- relation de continuité sur les flux à $x = L$ de part et d'autre de l'interface :

$$J_{O_f}(L_-) = J_{O_e}(L_+)$$

- flux d'oxydant à $x = L_+$ dans la solution (théorie de Levich pour l'EDT) :

$$J_{O_e}(L_+) = -m_e[O_e^* - O_e(L_+)] ; m_e = D_e/\delta$$

De ces expressions, on tire la concentration $O_f(0)$ qui, compte tenu de la relation densité de courant, vitesse de réaction à la surface du platine :

$$i_f = -n F v = -n F K_r O_f(0) \quad (1)$$

mène à l'expression :

$$i_f = \frac{-n F K_r \gamma O_e^*}{1 + K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1})} \quad (2)$$

4. La densité du courant de transfert électronique est le numérateur de l'Éq. (2), également obtenu en faisant $O_f(0) = O_f^* = \gamma O_e^*$ dans l'Éq. (1) soit :

$$i_t = -n F K_r \gamma O_e^* \quad (3)$$

La densité du courant limite de diffusion dans le film polymère s'obtient pour $O_f(0) = 0$ et $O_f(L_-) = O_f^* = \gamma O_e^*$:

$$i_{df} = -n F m_f \gamma O_e^* \quad (4)$$

Celle du courant limite de diffusion-convection dans la solution électrolytique est classique, d'après la théorie de Levich pour l'EDT :

$$i_{de} = -n F m_e O_e^* \quad (5)$$

Enfin la densité du courant limite de transport de matière observé en faisant tendre $E \rightarrow -\infty$, soit $K_r \rightarrow \infty$, dans (2) est :

$$i_d = -n F \gamma O_e^* / (m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1}) \quad (6)$$

Des relations précédentes, on déduit aisément :

$$1/i_d = 1/i_{df} + 1/i_{de} \quad (7)$$

$$1/i_f = 1/i_t + 1/i_d = 1/i_t + 1/i_{df} + 1/i_{de} \quad (8)$$

Les graphes i_t , i_d , i_f vs. E sont représentés sur la Fig. 2A et les graphes $\log |i_t|$, $\log |i_d|$, $\log |i_f|$ vs. E correspondants sur la Fig. 2B.

Le régime de transfert électronique, pour lequel $O_f(0) \approx O_f^* = \gamma O_e^*$, s'établit pour une densité de courant très faible ($|i_f| \ll |i_d|$), en pied de la courbe densité de courant, tension d'électrode. Lorsque la tension d'électrode décroît le courant tend vers le courant limite de transport de matière (i_d) qui est soit le courant limite de transport de l'oxydant dans le film (i_{df}), soit celui dans l'électrolyte

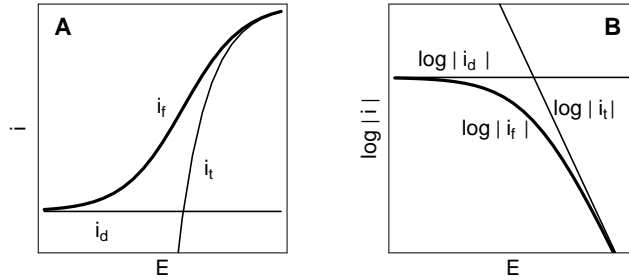


Figure 2: Allure de (A) i_f , i_t , i_d et (B) $\log |i_f|$, $\log |i_d|$ et $\log |i_f|$ vs. E .

(i_{de}), soit une valeur intermédiaire, selon la valeur du rapport $\gamma m_f/m_e$.

5. Les conditions d'établissement des différents types de contrôle de la cinétique de la réaction électrochimique à la surface du platine, déduites des Éq. (2-6) sont reportées dans le Tab. I et illustrées sur la Fig. 3A. D'autres comportements cinétiques peuvent être définis, ainsi un contrôle mixte transfert-diffusion dans le film tel que $i_f \approx -n F K_r \gamma O_e^*/(1 + K_r/m_f)$ ou un contrôle mixte transfert-diffusion-convection dans l'électrolyte qui mène à $i_f \approx -n F K_r \gamma O_e^*/(1 + K_r \gamma/m_e)$.

On pourra chercher à identifier ces zones sur la Fig. 3B. Les diagrammes de zones cinétiques des Fig. 3A et 3B ont été construits dans le plan $\log(\gamma m_f/m_e)$, $\log(m_f/K_r)$.

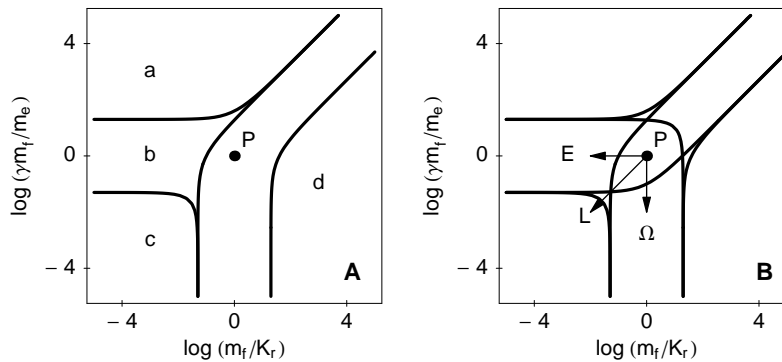


Figure 3: (A) Diagramme de zones cinétiques pour la réaction de réduction d'un oxydant O sur une EDT de Pt recouverte d'un film polymère. (B) Directions des trajectoires en tension et vitesse de rotation d'électrode, et en épaisseur de film polymère (dans le sens des valeurs croissantes de L et Ω et décroissantes de E) et autres zones cinétiques.

Les deux paramètres adimensionnels précédents ont un sens physique puisque

$\gamma m_f/m_e$ compare les constantes de transport par diffusion dans le film et par diffusion-convection dans l'électrolyte, en tenant compte du coefficient de partage γ entre les deux phases. Ce paramètre adimensionnel est aussi le rapport des densités des courants limites de diffusion dans le film et de diffusion-convection dans l'électrolyte, $\gamma m_f/m_e = i_{df}/i_{de}$. Par ailleurs, le rapport m_f/K_r compare la constante de transport de matière dans le film et la constante de vitesse de réduction à la surface du platine. Ce rapport est aussi égal à $m_f/K_r = i_{df}/i_t$.

Table 1: **Conditions d'établissement des régimes cinétiques limites de la Fig. 3A où $\gg 1$ et $\ll 1$ ont été remplacés par $> 1/\epsilon$ et $< \epsilon$ respectivement, avec ϵ arbitrairement petit ($\epsilon = 0,05$ sur la figure).**

contrôles cinétiques	zones de la Fig. 3A	conditions cinétiques	expressions limites de i_f
transfert	d	$K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1}) \ll 1$	$i_t = -n F K_r \gamma O_e^*$
transport	a \cup b \cup c	$K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1}) \gg 1$	$i_d = -n F \gamma O_e^*/(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1})$
diffusion	c	$K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1}) \gg 1$	
dans le film		et $\gamma m_f/m_e \ll 1$	$i_{df} = -n F m_f \gamma O_e^*$
diffusion-	a	$K_r(m_f^{-1} + \gamma m_e^{-1}) \gg 1$	
convection		et $\gamma m_f/m_e \gg 1$	$i_{de} = -n F m_e O_e^*$

6. Le point P caractéristique de l'état stationnaire du système considéré est situé dans la zone de valeurs de paramètres où aucune simplification n'est possible pour l'expression de la densité de courant et l'expression générale (2) doit être utilisée. En diminuant la valeur de tension d'électrode imposée, les autres paramètres expérimentaux étant maintenus constants, K_r augmente, m_f/K_r diminue et $\gamma m_f/m_e$ est constant. Le point P se déplace horizontalement vers la gauche de la Fig. 3B. De même, en augmentant la vitesse de rotation d'électrode, à E constant, m_e ($\propto \sqrt{\Omega}$) augmente, $\gamma m_f/m_e$ diminue alors que m_f/K_r est constant et l'on se déplace verticalement vers le bas du diagramme.

Finalement un accroissement de l'épaisseur du film polymère sur le platine, les autres paramètres étant maintenus constants, est cause d'une diminution de $m_f = D_f/L$, de $\gamma m_f/m_e$ et de m_f/K_r et donc d'un déplacement parallèle à la première bissectrice du diagramme de zone du haut vers le bas de la Fig. 3B. D'un point de vue théorique, il est toujours possible, en modifiant E et/ou Ω et/ou L , d'atteindre les différentes zones de comportements cinétiques limites où la détermination des paramètres du système électrochimique est plus facile. En pratique toutefois, les domaines de variation de la tension et de la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que de l'épaisseur du film polymère sont limités expérimentalement.

7. Trois exemples de trajectoire en tension d'électrode, à Ω et L constants,

sont donnés sur la Fig. 2B de l'énoncé. La prévision des allures des graphes i_f vs. E correspondants et de l'influence de Ω sur ces graphes (Fig. 4) est aisée en se rappelant que i_t et i_{df} sont indépendants de Ω , i_{de} varie proportionnellement à $\sqrt{\Omega}$ (théorie de Levich) et i_d croît en valeur absolue avec Ω , mais moins vite que $\sqrt{\Omega}$.

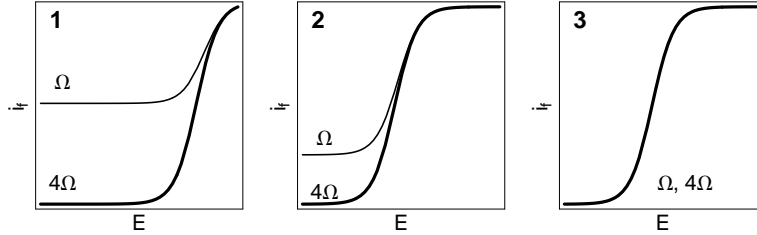


Figure 4: Courbes i_f vs. E pour les trajectoires en tension d'électrode de la Fig. 2B de l'énoncé tracées dans la même plage de tension d'électrode. De la gauche vers la droite : $\gamma m_f/m_e = 10^3$; 1 ; 10^{-3} .

8. Sur la Fig. 3A de l'énoncé, le courant dépend de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui permet d'éliminer le cas n° 3 de la Fig. 4 ci-dessus. Cependant le courant limite de transport de matière ne varie pas linéairement avec $\sqrt{\Omega}$. Il est multiplié par un peu plus du double lorsque la vitesse de rotation varie dans un rapport $3600/400 = 9 = 3^2$. Les conditions expérimentales d'étude de la réduction de O_2 sont donc proches du cas n° 2 de la Fig. 2B de l'énoncé et de la Fig. 4 ci-dessus où $\gamma m_f/m_e$ n'est ni très grand, ni très petit devant l'unité.

9. À partir des relations (5) et (8) et de l'expression de m_e^{-1} tirée de la théorie de Levich pour l'EDT :

$$1/m_e = 1,611 \nu^{1/6} D_e^{-2/3} \Omega^{-1/2} \quad (9)$$

on montre que $1/i_f$ porté en fonction de $\Omega^{-1/2}$, à tension d'électrode (corrigée de chute ohmique) constante, est une fonction affine (cf. Fig. 3B de l'énoncé) de pente égale à :

$$-1,611 \nu^{1/6} D_e^{-2/3} / (n F O_e^*) \quad (10)$$

en conservant pour simplifier le symbole O_e^* pour la solubilité de O_2 dans l'électrolyte, et d'ordonnée à l'origine $1/i_t + 1/i_{df}$ lorsque $\Omega \rightarrow \infty$. De même, en portant $1/i_d$ en fonction de $\Omega^{-1/2}$, on obtient d'après (6, 7, 9) une fonction affine (Fig. 4A de l'énoncé) de même pente que celle de la Fig. 3B de l'énoncé et d'ordonnée à l'origine $1/i_{df} = -1/(n F m_f \gamma O_e^*)$.

L'expression de la pente (10) et sa valeur numérique tirée de la Fig. 4A de l'énoncé mènent à quatre électrons échangés par mole de dioxygène ($n = 4$) pour $O_e^* = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ et $D_e = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La valeur de $\gamma m_f = \gamma D_f/L$ peut alors être calculée à partir de l'ordonnée du graphe de la

Fig. 4A à l'origine, $-1/(4F m_f \gamma O_e^*)$, soit $\gamma m_f = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. Lorsque γ et L sont connus, on peut déterminer le coefficient de diffusion de O_2 dans le polybenzimidazole. Dans l'hypothèse où les paramètres de transfert électronique sont inchangés sur Pt nu et Pt recouvert du film polymère, γ pourrait être obtenu comme le rapport des densités des courants de transfert déterminées respectivement pour le platine recouvert, $i_t = -n F K_r \gamma O_e^*$, et le platine nu, $i_{t,Pt} = -n F K_r O_e^*$, d'où $\gamma = i_t/i_{t,Pt}$. Pour $\gamma = 1,3$ et $L = 310^{-4} \text{ cm}$, on obtient $D_f = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

10. Les ordonnées à l'origine des graphes de la Fig. 3B de l'énoncé donnent $1/i_t + 1/i_{df}$, celle de la Fig. 4A donne $1/i_{df}$, et par différence on obtient $1/i_t$ puis i_t en fonction de la tension d'électrode imposée. La méthode de correction de diffusion dans l'électrolyte (cf. Pb. II.2) permet également de calculer directement i_t à partir des mesures de i_f et i_d , d'après (8) selon :

$$i_t = i_f i_d / (i_d - i_f)$$

On vérifie dans ce cas que les valeurs de i_t en fonction de E calculées pour chaque graphe de la Fig. 3A de l'énoncé sont identiques. La densité du courant de transfert électronique ayant été déterminée par l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus, le tracé de $\log |i_t|$ vs. E de la Fig. 4B de l'énoncé montre une droite de Tafel :

$$\log |i_t| = \log(n F k_r \gamma O_e^*) - b_r E / \ln 10$$

On mesure sur la Fig. 4B de l'énoncé une pente de $-8,5 \text{ V}^{-1}$ d'où l'on tire $b_r \approx 19,6 \text{ V}^{-1}$ correspondant à un coefficient de transfert, $b = b_r/f$, proche de 0,5 (cf. Pb. III.5 pour l'étude cinétique de la réduction de O_2). De la mesure de la densité du courant de transfert à une tension d'électrode quelconque, $i_t = -n F k_r \gamma O_e^* \exp(-b_r E)$, on tire celle de k_r , connaissant $n = 4$, $\gamma = 1,3$, $O_e^* = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$. On obtient $k_r \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ cm s}^{-1}$. Cette valeur dépend du choix de l'électrode de référence, ici l'ERH. Celle de b_r est par contre indépendante de la référence choisie.