Chapitre I-3 cinétique électrochimique

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse de la réaction électrochimique, donc de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode.

Vitesse d'une réaction électrochimique

Soit la réaction suivante

$$aOx + ne \underset{2\ \ Va}{\overset{1\ \ Vc}{\rightleftharpoons}} bRed$$

La vitesse de la réaction, si on prend le sens de réduction (sens 1) est donnée par :

$$V = V_c = -\frac{1}{a}.\frac{dn_{Ox}}{dt} = \frac{1}{b}.\frac{dn_{\mathrm{Re}d}}{dt}$$

dn_{Ox} : la variation du nombre de moles du corps Ox disparaissant par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

La vitesse de la réaction, si on prend le sens d'oxydation (sens 2) est donnée par :

$$V = V_a = -\frac{1}{b}.\frac{dn_{\mathrm{Re}d}}{dt} = \frac{1}{a}.\frac{dn_{Ox}}{dt}$$

On peut relier les vitesses Va et Vc à l'échange d'électrons nécessaire à la réduction et à l'oxydation,

Pour la réduction

$$V = V_c = -\frac{1}{n}.\frac{dn_e}{dt}$$

dn_e : variation négative du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

Pour l'oxydation

$$V = V_a = \frac{1}{n}.\frac{dn_e}{dt}$$

dn_e : variation positive du nombre de moles d'électrons échangés par unité de surface d'électrode pendant le temps dt.

Sachant que 1 mole d'électrons égale à 96500 C, donc les densités de courant de réduction et d'oxydation correspondent à une quantité à une quantité d'électricité

$$dq = dn_e F$$

On introduit dne dans la relation de vitesse

$$V_c = -\frac{dq}{nFdt} \quad \text{avec} \quad i = \frac{dq}{dt}$$

i est proportionnel à la surface des électrodes, il est donc préférable de raisonner en terme de la densité de courant.

Pour une surface unité

$$V_c = -\frac{i_c}{nF}$$

Ce qui donne

$$i_c = -nFV_c$$

De même

$$V_a = \frac{i_a}{nF} \qquad \text{et} \qquad i_a = nFV_a$$

La densité du courant globale est

$$i = i_a + i_c = nF(V_a - V_c)$$

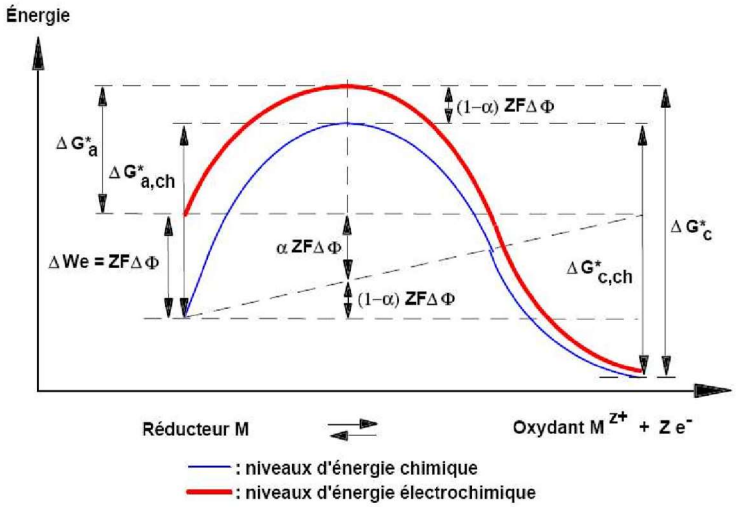
Va et Vc en mol.S^{-1}.m^{-2}, i en A.m^{-2}.

Cinétique d'activation et approximation de Tafel

Loi de Butler-Volmer

On considère le profil énergétique d'une réaction électrochimique de type

$$\text{Red} \underset{\text{Vc}}{\overset{\text{Va}}{\rightleftharpoons}} \text{Ox} + \text{ne}$$



ΔGa* et ΔGc* sont les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique.

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

Soit pour la réaction anodique :

$$V_a = K_{\mathrm{Re}\,d}[\mathrm{Re}\,d]\exp(-\frac{\Delta G_a^*}{RT})$$

Et pour la réaction cathodique :

$$V_c = K_{Ox}[Ox]\exp(-\frac{\Delta G_c^*}{RT})$$

Où K_{Red} et K_{Ox} sont des constantes, [Red] et [Ox] les concentrations en espèces réagissantes, ΔGa* et ΔGc* les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔGch* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel Δϕ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

Réaction partielle anodique : $\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha zF\Delta\Phi$

Réaction partielle cathodique : $\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* + (1-\alpha)zF\Delta\Phi$

Δϕ représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et α le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure du profil énergétique d'une réaction électrochimique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta\phi > 0$, l'énergie de z moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité $\Delta We = zF\,\Delta\phi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha zF\Delta\phi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1-\alpha)zF\Delta\phi$ (courbe en trait gras).

En reportant les relations d'enthalpie dans les expressions des vitesses de réaction et en utilisant l'expression de la densité de courant on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$i_a = zFK_{\mathrm{Re}\,d}[\mathrm{Re}\,d]\exp(-\frac{\Delta G^*_{a,ch}}{RT})\exp(\frac{\alpha zF\Delta\Phi}{RT})$$

$$i_c = zFK_{Ox}[Ox]\exp(-\frac{\Delta G^*_{c,ch}}{RT})\exp(-\frac{(1-\alpha)zF\Delta\Phi}{RT})$$

La vitesse V de la réaction électrochimique est donnée par V= Va - Vc ou encore, en termes de densité de courant d'échange : i = ia - ic.

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant. On a donc :

$$E = \Delta\Phi - E_{ref}$$

En utilisant les relations de courant et du potentiel précédentes et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{Red} et k'_{Ox} on obtient :

$$i = i_a - i_c = zFK'_{\mathrm{Re}\,d}[\mathrm{Re}\,d]\exp(\frac{\alpha zF}{RT}E) - zFk'_{Ox}[Ox]\exp(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}E)$$

Avec

$$K'_{\mathrm{Re}\,d} = K_{\mathrm{Re}\,d}\exp(\frac{-\Delta G^*_{a,ch} - \alpha zFE_{ref}}{RT}) \text{ et } K'_{Ox} = K_{Ox}\exp(\frac{-\Delta G^*_{c,ch} - (1-\alpha)zFE_{ref}}{RT})$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange i (ou la vitesse globale V) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit $|i_a| = |i_c| = |i_0|$.

i_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst. En utilisant les expressions des courants anodique et cathodique on obtient:

$$i_0 = zFK'_{\mathrm{Re}\,d}[\mathrm{Re}\,d]\exp(\frac{\alpha zF}{RT}E_{rev}) = zFK'_{Ox}[Ox]\exp(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}E_{rev})$$

Si l'on introduit l'expression de i_0 dans la relation du courant i on obtient :

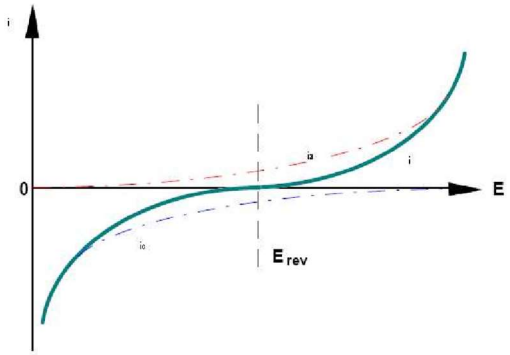
$$i = i_0[\exp(\alpha \frac{zF}{RT}\eta) - \exp(-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta)]$$

Cette relation est appelée l'équation de Butler-Volmer de l'électrode.

Avec $\eta = E - E_{rev}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle |ia| = |ic| = |i0|, et i = 0.

Approximation de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure suivante, où l'on a représenté l'évolution des densités de courant i, ia et ic en fonction du potentiel E.



Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)

Remarque : Pour certains systèmes rédox, i_a et i_c sont pratiquement nuls pour E_{rev} (ou $E_{éq}$). De tels systèmes sont appelés systèmes lents.

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$i = i_a = i_0 \exp(\alpha \frac{zF}{RT}\eta_a)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i = i_c = i_0 \exp(-(1-\alpha)\frac{zF}{RT}\eta_c)$$

On peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \qquad \text{et} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln\frac{i_a}{i_0} \qquad \text{et} \qquad \eta_c = -\beta_c \ln\frac{i_c}{i_0}$$

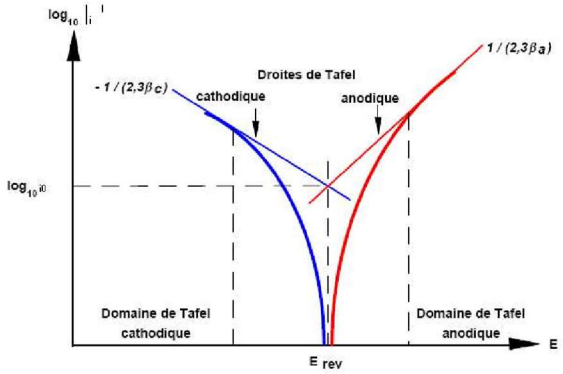
Soit encore pour la branche anodique :

$$\log i_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log i_c = -\frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0$$

Les relations $\log i_a$ et $\log i_c$ sont appelées les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation $\log|i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0, βa et βc. L'intersection des droites de Tafel qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles (E = Erev) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la Figure ci-dessus. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.



Courbe log|i| = f(E) et droites de Tafel

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 Xi, 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 crée par le gradient de potentiel électrique.

La diffusion chimique

La diffusion chimique est un déplacement d'espèces chargées ou non, crée par un gradient de potentiel chimique. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu par une source ou un puits de matière, le milieu tend à retrouver son hétérogénéité 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 crée par le mouvement du milieu dans lequel elles sont présentes. Ce mouvement peut être provoqué par un gradient thermique ou mécanique.

Cinétique de diffusion

Rappelons, la diffusion c'est le déplacement de matière par diffusion des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. La réaction électrochimique modifie les concentrations en espèces actives au voisinage de l'électrode ;

View publication stats