

Chapitre IV : Cinétique des réactions électrochimiques

1. Introduction

La vitesse d'une réaction chimique peut être déterminée en étudiant le comportement d'une des espèces mises en jeu dans la réaction. Le cas des réactions électrochimiques est un peu différent car ce type de réaction fait intervenir un échange d'électrons. Si la réaction électrochimique a lieu à la surface d'une électrode, l'échange d'électrons va générer un courant électrique traduisant la réalisation de ladite réaction.

2. Définitions

Réaction électrochimique: On appelle **réaction électrochimique** la réaction d'échange d'électrons entre le conducteur métallique et l'oxydant ou le réducteur du couple constitutif de l'électrode.

Potentiel d'équilibre : C'est le potentiel pris par une électrode à l'abandon appelée potentiel thermodynamique du couple redox ou potentiel de Nernst.

3. Vitesse d'une réaction électrochimique

Soit un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Ox en l'absence de Red. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une réduction : $\alpha \text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \beta \text{Red}$ L'électrode est une cathode.

Par analogie avec la vitesse de réaction d'un système en transformation chimique, on peut définir la vitesse de réduction électrochimique $v_{\text{Red}} = \frac{1d\xi}{Sdt}$ où S est la surface du conducteur métallique au contact de l'électrolyte et $d\xi$ l'avancement de la transformation. L'expression générale d'une vitesse de réaction faisant intervenir le volume V du réacteur est mal adaptée ici, l'échange électronique s'effectuant à l'interface entre le conducteur électronique et l'oxydant, il est naturel de faire intervenir la surface S du conducteur électronique.

Alors , $v_{\text{Red}} = \frac{1d\xi}{Sdt} = \frac{1dn_{\text{Red}}}{\beta Sdt} = -\frac{1dn_{\text{Ox}}}{\alpha Sdt} = -\frac{1dn_e}{nSdt}$, en notant dn_e la quantité d'électrons

(en mol), échangée au niveau du conducteur métallique au cours de la transformation de dn_{Red} mole de Red pendant une durée dt.

La charge électrique d'une mole d'électrons valant 1 Faraday, la charge électrique échangée pendant dt vaut donc $dq = Fdn_e$ (avec $1 \text{ F} \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

On obtient alors $v_{\text{Red}} = -\frac{1dn_e}{nSdt} = -\frac{1dq}{nFSdt} = -\frac{1i_c}{nFS} = -\frac{1j_c}{nF}$ avec i_c l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S et j_c la densité de courant correspondante. L'indice c indique que l'électrode considérée est une cathode.

Par convention, les vitesses des transformations chimiques sont comptées positivement, cela impose le signe de l'intensité du courant parcourant une cathode.

i_c et j_c sont des grandeurs négatives. L'intensité du courant parcourant la cathode est directement liée à la vitesse de la réduction se déroulant à cette électrode. La vitesse de la réduction est proportionnelle à la densité de courant parcourant la cathode.

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red en l'absence de Ox. La seule réaction électrochimique pouvant se produire est une oxydation : $\beta\text{Red} \rightarrow \alpha\text{Ox} + ne^-$. L'électrode est une anode.

Alors, $v_{\text{Ox}} = \frac{1d\xi}{Sdt} = \frac{1dn_{\text{Ox}}}{\alpha Sdt} = -\frac{1dn_{\text{Red}}}{\beta Sdt} = \frac{1dn_e}{nSdt}$ en notant dn_e la quantité d'électrons (en mol), échangée au niveau du conducteur métallique au cours de la transformation de dn_{Ox} mole de Ox pendant une durée dt .

On obtient alors : $v_{\text{Ox}} = +\frac{1dn_e}{nSdt} = +\frac{1dq}{nFSdt} = +\frac{1i_a}{nFS} = +\frac{1j_a}{nF}$ avec i_a l'intensité du courant traversant le conducteur métallique de surface S et j_a la densité de courant correspondante. L'indice a indique que l'électrode considérée est une anode.

Par convention, i_a et j_a sont des grandeurs positives. L'intensité du courant parcourant l'anode est directement liée à la vitesse de l'oxydation se déroulant à cette électrode. La vitesse de l'oxydation est proportionnelle à la densité de courant parcourant l'anode.

4. Polarisation d'une électrode, surtension.

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre E_{eq}).

Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, a priori, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

On définit la **surtension** η par $\eta = E_{\text{app}} - E_{\text{thermo}}$.

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une oxydation, l'électrode est une anode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée positivement.

Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une réduction, l'électrode est une cathode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée négativement.

L'application du Second Principe de la thermodynamique à la réaction électrochimique associé à la convention de signe pour l'intensité du courant permet de montrer que :

- pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.
- pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

La surtension de l'anode est appelée surtension anodique, elle est notée η_a et $\eta_a > 0$.

La surtension de la cathode est appelée surtension cathodique, elle est notée η_c et $\eta_c < 0$.

Le tracé des courbes **intensité- potentiel** ($i = f(E)$) ou densité de courant-potentiel ($j = f(E)$) pour s'affranchir de la dimension du conducteur métallique ou le tracé des **courbes de polarisation** $E = f(i)$ ou $E = f(j)$ permet d'étudier l'influence du potentiel imposé au conducteur métallique sur la vitesse de la réaction électrochimique se déroulant au niveau de cette électrode.

5. Densité de courant d'échange

Lorsqu' un système electrochimique constitué d'un seul couple redox est à l'équilibre (la densité de courant globale est nulle), on définit sa densité de courant d'échange j° : elle est égale à la valeur de la densité de courant d'oxydation j_{ox} , et à la valeur absolue de la densité de courant de réduction $|j_{Red}|$ puisque à l'équilibre $j_{ox} = -j_{Red}$.

6. Relation de Butler –Volmer

On considère une électrode simple sur la quelle se déroule une réaction électrochimique ne faisant intervenir qu'un seul couple redox. La densité de courant globale est la somme des densités de courant d'oxydation et de réduction : $j = j_{ox} + j_{Red}$.

Après les transformations on aboutit à la relation dite de Butler-Volmer :

$$j = j^\circ \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \right)$$

Avec α et β coefficients de transfert anodique et cathodique respectivement.

$$\alpha + \beta = 1$$

Le premier terme de l'accolade représente la composante anodique et le deuxième la composante cathodique.

6.1. Formes simplifiées de l'équation de Butler-volmer: (Droites de Tafel)

➤ **cas des faibles surtention : ($\eta < 0,01$)**

On aboutit à la relation : $j = j^{\circ} \frac{nF\eta}{RT}$

La densité de courant varie linéairement avec la surtention dans un domaine très étroit de potentiel autour du potentiel d'équilibre.

➤ **Cas des fortes surtention : Relation de Tafel**

- **Si la surtention est grande et positive :**

$$\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \gg \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right)$$

La relation devient : $j = j^{\circ} \left(\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)\right)$ autrement dit seul la composante anodique existe. on aboutit à la relation générale :

$$\eta = A + B \log j \quad \text{avec } A = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} \log j^{\circ} \text{ et } B = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad B > 0$$

Cette équation représente la branche anodique des courbes de Tafel pour le système Ox/Red étudié.

- **Si la surtention est grande et négative :**

$$\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \ll \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right)$$

La relation devient : $|j| = |j_c| = j^{\circ} \left(\exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right)\right)$ autrement dit seul la composante cathodique existe. on aboutit à la relation générale :

$$\eta = \tilde{A} + B' \log j \quad \text{avec } \tilde{A} = \frac{2,3RT}{\beta nF} \log j^{\circ} \text{ et } B' = -\frac{2,3RT}{\beta nF} \quad B' < 0$$

Cette équation représente la branche cathodique des courbes de Tafel pour le système Ox/Red étudié.

7. Réalisations des courbes de polarisation

Pour réaliser les courbes de polarisation, on utilise un générateur électrique appelée potentiostat /galvanostat. Selon la méthode employée, contrôle du courant ou contrôle du potentiel on obtient respectivement :

Des courbes de polarisation *galvanostatiques* : $E = f(I)$

Ou

Des courbes de polarisation *potentiostatiques* : $I = f(E)$.

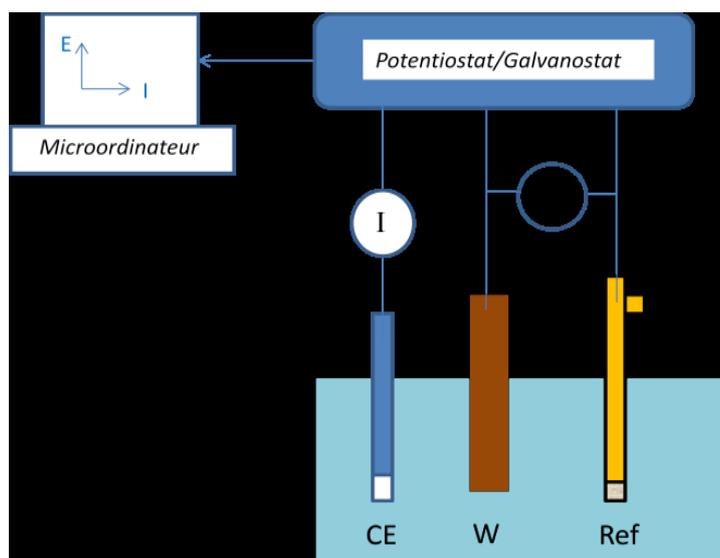
Pour déterminer les courbes potentiostatiques l'appareil fonctionne comme un potentiostat.

Il délivre une tension sur une électrode de travail à étudier (w), positive ou négative, par rapport une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire (CE).

La densité du courant : $j = \frac{i}{S}$ ($A.cm^{-2}$)

➤ Pour déterminer les courbes galvanostatiques, l'appareil fonctionne comme galvanostat. C'est une source de courant qui permet d'imposer un courant constant sur l'électrode de travail. La technique galvanostatique s'avère plus intéressante dans le cas où le rapport (di/dE) est élevé. En effet ils existent d'autres types de courbes de polarisation, il s'agit, par exemple, des courbes de polarisation potentiodynamiques et galvanocinétiques.

Les potentiostat-galvanostat actuellement dans les laboratoires par les électrochimistes sont pilotés par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostatgalvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de *chaîne électrochimique*.



8. Systèmes rapides, systèmes lents.

On étudie l'intensité de courant i ou la densité de courant j parcourant le conducteur métallique en fonction de E potentiel pris par l'électrode.

Remarque : par la suite, sauf indication contraire, E se réfère à l'électrode standard à hydrogène. Il faudra être vigilant si, dans un exercice, E est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Pour toutes les interprétations qualitatives qui suivent, les axes ne sont pas gradués. L'axe des potentiels coupe systématiquement celui des intensités pour $i = 0$. On a donc toujours $i > 0$ au dessus de l'axe des potentiels et $i < 0$ en dessous.

Par contre, l'intersection des axes n'est pas représentée, par souci de clarté, pour $E = 0$; on le trace plutôt à gauche du graphe pour éviter qu'il ne se superpose aux courbes. Deux cas de figures peuvent être rencontrés :

Le système est dit **rapide** lorsque l'intensité prend des valeurs significatives dès que le potentiel s'écarte du potentiel thermodynamique.

Si le système est rapide, le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique calculé avec la loi de Nernst.

Remarque : en notant la transformation $\text{Red} \leftarrow \text{Ox}$ (au lieu $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$) sur la portion de courbe correspondant à la réduction on conserve l'idée de domaine de l'oxydant à un potentiel plus élevé que celui du réducteur par rapport à la frontière.

Dans le second cas, on a un **système lent** avec une surtension $\eta_a > 0$ (dans le sens de l'oxydation) et une surtension $\eta_c < 0$ (dans le sens de la réduction).

Si le système est lent, la mesure du potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est imprécise puisque l'intensité est quasiment nulle sur tout un domaine de potentiel.

η_a et η_c dépendent du couple rédox considéré mais aussi de la nature et de l'état de surface du conducteur électronique.