

Cinétique électrochimique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 8 mai 2020

Merci à Arthur Lasbleiz, Christophe Aronica et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : transfert électronique, modèle de Butler-Volmer, transport de masse, modèle conducto-diffusif de Nernst.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Cinétique formelle (postulat de Hammond, constante de vitesse) [L1]
- Aspects thermodynamiques de l'électrochimie (critère d'équilibre électrochimique, loi de Nernst) [L2]
- Courbes intensité-potentiel (allure, systèmes rapides et lents) [L2]
- Equation de Fick [L2]
- Théorie de l'état de transition (équation d'Eyring-Polanyi, diagramme d'enthalpie libre) [L3]

Bibliographie :

- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : ★]

Plan proposé

| | |
|---|----------|
| I - Limitation par transfert électronique | 1 |
| A/ Position du problème | 1 |
| B/ Modèle de Butler-Volmer | 2 |
| C/ Allure des courbes intensité-potentiel | 3 |
| II - Limitation par transport de masse | 4 |
| A/ Les différents types de transport de masse | 4 |
| B/ Modèle conducto-diffusif de Nernst | 4 |
| C/ Allure des paliers de diffusion | 5 |

Introduction pédagogique

Ce cours présente aux élèves l'origine de l'allure des courbes intensité-potentiel, à l'aide du modèle de Butler-Volmer.

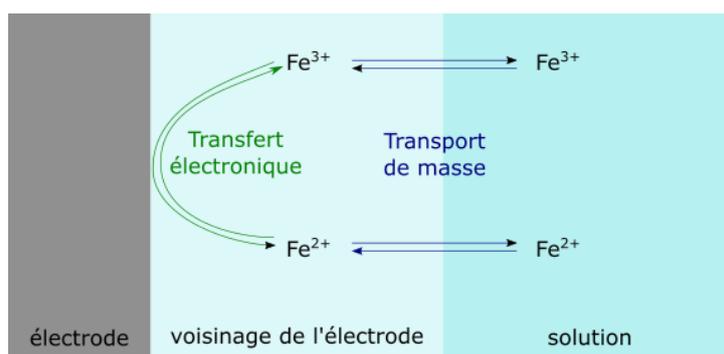
On utilise l'exemple directeur de la réduction du fer (III) en fer (II), qui est très simple. Les équations que l'on va développer seront donc plus accessibles.

Difficulté : lorsque l'on étudie une réduction, c'est la concentration en oxydant qui doit être utilisée car c'est elle qui est limitante.

Exemples de TD et de TP : déterminer des grandeurs physiques à partir de courbes $i - E$ (coefficient de diffusion, couche de diffusion, ...) ou de courbes de Taffel (coefficient de transfert de charge, courant d'échange, ...).

Introduction

Une fois que l'on sait qu'une réaction électrochimique est thermodynamiquement favorisée, il est indispensable de déterminer sa cinétique. Pour cela, on peut considérer le mécanisme suivant au sein d'une cellule électrochimique :



La réaction peut ainsi être limitante au niveau de l'électrode, parce que le **transfert électronique** est lent. Elle peut également être limitée par l'apport de réactifs via le **transport de masse**.

Objectifs – Connaître les deux phénomènes pouvant limiter la cinétique d'une réaction électrochimique.

I - Limitation par transfert électronique

A/ Position du problème

Le potentiel d'électrode joue un rôle important dans la cinétique du transfert d'électrons : s'il est inférieur au potentiel d'équilibre, il va entraîner l'abaissement de l'enthalpie libre des réactifs :

$$\Delta_r G = -\mathcal{F}E \quad (1)$$

D'après le postulat de Hammond, si l'énergie des réactifs augmente, l'énergie de l'état de transition doit également augmenter.

B/ Modèle de Butler-Volmer

Le modèle de Butler-Volmer repose sur la théorie de l'état de transition. Il suppose que la variation de l'enthalpie libre molaire due à l'application du potentiel E a une influence à la fois sur l'énergie d'activation dans le sens de la réduction, mais également sur l'énergie d'activation dans le sens de l'oxydation.

On peut ainsi tracer un diagramme d'enthalpie libre pour la réaction :

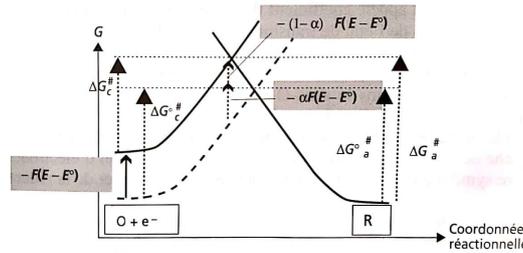


Figure 1 – Diagramme d'enthalpie libre de la réaction $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ à l'équilibre (tirets) et à un potentiel E inférieur au potentiel d'équilibre (traits pleins) (**Source** : Miomandre (p. 79)).

On peut ainsi écrire la variation d'enthalpie libre d'activation dans le sens de l'oxydation et de la réduction :

$$\Delta G_c^\ddagger - \Delta G_c^{\circ\ddagger} = \alpha \mathcal{F}(E - E^\circ) \quad (2)$$

$$\Delta G_a^\ddagger - \Delta G_a^{\circ\ddagger} = -(1 - \alpha) \mathcal{F}(E - E^\circ) \quad (3)$$

Le coefficient α est appelé **coefficient de transfert de charge**. Il quantifie la symétrie de l'état de transition vis-à-vis du transfert électronique.

On peut alors écrire les expressions des constantes de vitesse de l'oxydation et de la réduction à l'aide de l'équation d'Eyring-Polanyi :

$$k_c = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad (4)$$

$$k_a = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \alpha) \mathcal{F}(E - E^\circ)}{RT}\right) \quad (5)$$

On fait l'hypothèse que $\Delta G_a^{\circ\ddagger} = \Delta G_c^{\circ\ddagger} = \Delta G^{\circ\ddagger}$. On pose alors la **constante de vitesse standard** :

$$k^\circ = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \quad (6)$$

On utilise enfin l'expression du courant dans le sens de la réduction :

$$i = i_c + i_a = \mathcal{F}A(-v_c + v_a) = \mathcal{F}A(-k_c[\text{Fe}^{3+}] + k_a[\text{Fe}^{2+}]) \quad (7)$$

Définition – Relation de Butler-Volmer :

$$i = \mathcal{F}Ak^{\circ} \left(-[\text{Fe}^{3+}] \exp \left(-\alpha \frac{\mathcal{F}}{RT} (E - E^{\circ}) \right) + [\text{Fe}^{2+}] \exp \left((1 - \alpha) \frac{\mathcal{F}}{RT} (E - E^{\circ}) \right) \right)$$

On peut ensuite simplifier cette expression de diverses manières. On peut remplacer le potentiel standard par le potentiel thermodynamique à l'équilibre E_{th} , dont on connaît l'expression grâce à la loi de Nernst. On obtient alors l'expression suivante :

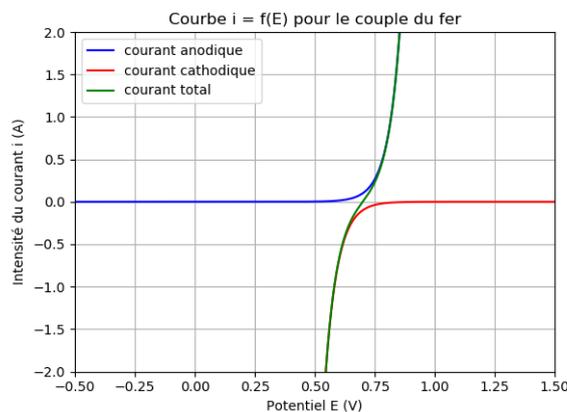
$$i = i^{\circ} \left(-\exp \left((1 - \alpha) \frac{\mathcal{F}}{RT} \eta \right) + \exp \left(-\alpha \frac{\mathcal{F}}{RT} \eta \right) \right) \quad (8)$$

où $\eta = E - E_{th}$ est la **surtension** et i° représente le **courant d'échange** :

$$i^{\circ} = \mathcal{F}Ak^{\circ} [\text{Fe}^{3+}]^{(1-\alpha)} [\text{Fe}^{2+}]^{\alpha} \quad (9)$$

C/ Allure des courbes intensité-potentiel

Script Python – Tracé des courbes $i-E$ dans le cas d'un transfert électronique limitant, pour $\alpha = 0,5$.



Remarque – On peut faire varier i_0 et α pour voir leur influence sur la courbe intensité-potentiel.

On remarque alors que plus le courant d'échange est grand, plus le système électrochimique considéré sera **rapide** et inversement.

On peut également introduire un autre type de courbe en considérant l'expression du courant pour de grandes surtensions. En effet, l'un des deux termes de l'équation 8 devient négligeable et on peut approximer l'expression du courant à une seule exponentielle :

- si $\eta \gg \frac{RT}{\mathcal{F}}$, $i \simeq i^{\circ} \left(\exp \left((1 - \alpha) \frac{\mathcal{F}}{RT} \eta \right) \right)$;
- si $\eta \ll -\frac{RT}{\mathcal{F}}$, $i \simeq -i^{\circ} \left(\exp \left(-\alpha \frac{\mathcal{F}}{RT} \eta \right) \right)$.

On peut alors tracer la **courbe de Tafel** $\log |i| = f(\eta)$:

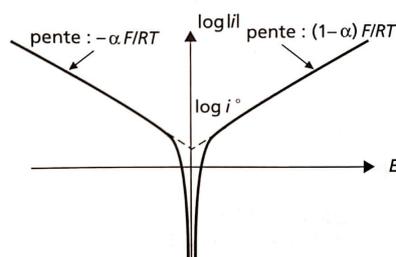


Figure 2 – Allure de la courbe de Tafel (Source : Miomandre (p. 120)).

Le tracé de cette courbe permet de déterminer les valeurs du courant d'échange et du coefficient de transfert.

Cependant, cette expression du courant ne permet pas d'expliquer la présence de paliers de diffusion sur les courbes intensité-potential pour des espèces en solution. Il faut pour cela s'intéresser aux autres étapes du mécanisme d'une réaction électrochimique : le **transport de masse** ou **transport de matière**.

II - Limitation par transport de masse

A/ Les différents types de transport de masse

Le transport de masse jusqu'à l'électrode peut se faire grâce à trois phénomènes :

- par **migration** : les espèces chargées sont attirées par l'électrode de polarité opposée ;
- par **convection** : la solution est agitée mécaniquement, ce qui homogénéise les concentrations ;
- par **diffusion** : au voisinage de l'électrode, les concentrations en oxydant et en réducteur sont différentes de celles au cœur de la solution, parce que la réaction électrochimique les consomme/produit. Il y a donc une inhomogénéité du milieu localement, qui est compensée par la diffusion.

B/ Modèle conducto-diffusif de Nerst

Le modèle conducto-diffusif de Nerst fait l'hypothèse que la concentration au sein de la solution est homogène grâce à la convection, et que seule la diffusion assure le transport des espèces jusqu'à l'électrode. On se place de plus dans un problème unidimensionnel et au régime permanent, au voisinage de l'électrode, dans une couche d'épaisseur δ appelée **couche de diffusion**. On a alors un profil de concentration affine dans la couche de diffusion (figure 3).

On peut exprimer le flux de chaque espèce jusqu'à l'électrode en utilisant les équations de Fick :

$$\frac{dJ}{dx} = 0 \Rightarrow J = -\frac{D}{\delta}(c^\infty - c^0) = m(c^\infty - c^0) \quad (10)$$

avec D le coefficient de diffusion de l'espèce, c^∞ la concentration de l'espèce au sein de

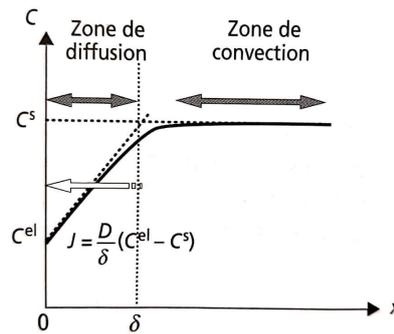


Figure 3 – Profil de concentration de l'espèce électroactive dans la couche de diffusion (Source : Miomandre (p. 104)).

la solution et c^0 celle au voisinage de l'électrode.

Le flux des espèces est lié au courant par la relation : $J = \pm \frac{i}{FA}$. On peut alors exprimer le **courant limite de diffusion cathodique**, qui correspond au courant pour lequel la concentration de fer (III) à l'électrode est nulle :

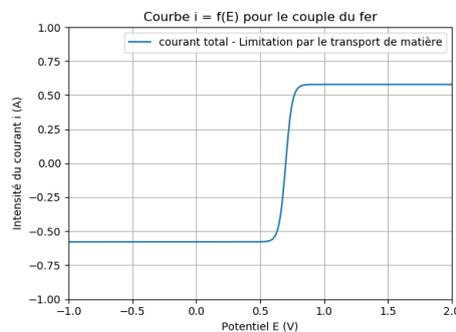
$$i_{c,lim} = -FAm_O[Fe^{3+}] \quad (11)$$

C/ Allure des paliers de diffusion

On connaît le courant limite de diffusion. Cependant, il ne permet pas de tracer l'allure de la courbe $i - E$. Pour cela, il faut reprendre l'équation de Butler-Volmer :

$$i = \frac{i_{a,lim} \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right) + i_{c,lim}}{1 + \exp\left(\frac{F}{RT}\eta\right)} \quad (12)$$

Script Python – Tracé des courbes $i - E$ dans le cas d'un transport de matière limitant.



Remarque – On peut voir l'influence relative du coefficient de diffusion et de la concentration des espèces sur l'allure des courbes $i - E$.

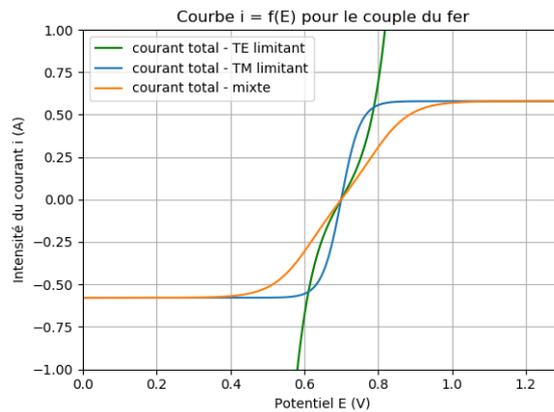
Ces courbes $i = f(E)$ permettent de déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion d'une espèce, sa concentration ou l'épaisseur de la couche de diffusion.

Conclusion

Finalement, on peut combiner les deux courbes $i - E$ tracées dans ce cours pour obtenir une allure générale :

$$i_{tot} = \frac{i_{TE} \times i_{TE}}{i_{TE} + i_{TE}} \quad (13)$$

| **Script Python** – Tracé des courbes $i - E$ du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



On observe ainsi trois zones sur les courbes $i - E$:

- lorsque le courant total est faible : la réaction est limitée par le transfert électronique ;
- le palier de diffusion : la réaction est limitée par le transport de masse ;
- entre les deux : la réaction est sous contrôle mixte.

Pour savoir quel phénomène est le plus limitant, on peut comparer les valeurs de k° et m (qui ont la même dimension) :

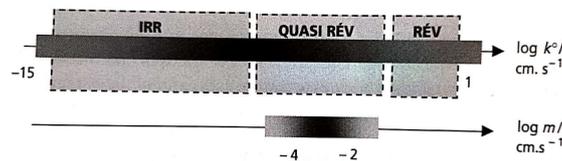


Figure 4 – Comparaison des valeurs de k° et m (Source : Miomandre (p. 112)).

Le système est considéré comme :

- **rapide** ou **réversible** si $k^\circ \gg m$;
- **lent** ou **irréversible** si $k^\circ \ll m$;
- **mixte** ou **quasi-réversible** si $k^\circ \simeq m$;