

Rapidité des systèmes redox et mesure de leurs courants d'échange

Jean-Paul Diard, Bernard Le Gorrec et Claude Montella

Résumé	Un diagramme de zone cinétique pour la réaction redox étudiée en régime stationnaire est construit. Il met en évidence les deux types de contrôle cinétique de la réaction redox : transfert électronique ou transport de matière. Son utilisation permet de déterminer les conditions de mesure de la densité du courant d'échange d'une réaction redox étudiée en régime stationnaire, par exemple sur une électrode à disque tournant.
Mots-clés	Réaction redox, cinétique électrochimique, diagramme de zone, électrode à disque tournant.
Abstract	Condition for the determination of exchange current density for redox reactions A kinetic case diagram is drawn for electrochemical redox reactions studied under steady-state conditions. This diagram highlights the two types of kinetic control for redox reactions: charge or mass transfer. Using this case diagram it is possible to determine the conditions of measurement of the exchange current density for a redox reaction studied under steady-state conditions, on a rotating disk electrode for example.
Keywords	Redox reaction, electrochemical kinetic, case diagram, rotating disk electrode.

Dans un article consacré à la réalisation d'un potentiostat, des courbes intensité-potential relatives aux couples redox Fe(III)/Fe(II) et As(V)/As(III) ont été présentées [1]. Les auteurs écrivent que la différence de comportement entre les deux systèmes est flagrante : le premier système est rapide, le second est lent ; puis ils ajoutent : « *Bien sûr, ces courbes peuvent ensuite être exploitées : détermination des E° , des courants d'échange i_0 , vérification de la loi de Tafel, détermination des courants limites de diffusion...* »

Le but de cet article est de rappeler le plus simplement possible les conditions de mesure des paramètres cinétiques d'une réaction redox en régime stationnaire.

Réaction redox en régime stationnaire

Pour que la réaction redox $O + n e \leftrightarrow R$, dont le transfert électronique est caractérisé par la densité de courant d'échange i_0 et les facteurs de symétrie α_o et α_r , soit étudiée en régime stationnaire, il est nécessaire que des conditions de transport de matière stationnaires soient établies dans la solution électrolytique. Ces conditions de transport des espèces électroactives par diffusion et convection en présence d'un électrolyte support sont caractérisées par les constantes de transport de matière m_O et m_R , ou de façon équivalente par les valeurs des courants limites de transport des espèces électroactives, i_{dO} et i_{dR} , avec :

$$i_{dO} = -nFm_OO^*, i_{dR} = nFm_RR^* \quad (1)$$

où O^* et R^* sont les concentrations initiales en oxydant et réducteur, et m_O et m_R , les constantes de transport de matières des espèces électroactives. L'étude d'une réaction redox sur une électrode à disque tournant (EDT) en platine, par exemple, en présence d'un électrolyte support, mène

à des expressions théoriques des constantes m_O et m_R dans le cadre de la théorie de Levich [2]. L'expression de la courbe densité de courant vs surtension d'électrode s'écrit alors [3-4] :

$$i_f = \frac{i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta))}{1 + i_0 \left(\frac{\exp(\alpha_o n f \eta)}{i_{dR}} - \frac{\exp(-\alpha_r n f \eta)}{i_{dO}} \right)} \quad (2)$$

où la surtension d'électrode est par définition donnée par $\eta = E - E_{\text{éq}}$, avec la tension $E_{\text{éq}} = E_{\text{th}}$ qui suit la loi de Nernst et $f = F/(RT)$.

Réactions redox lente ou rapide

Réaction redox lente

On dit que la réaction redox est lente lorsque la valeur de sa densité de courant d'échange i_0 est petite. Si i_0 est infiniment petit, alors le terme $i_0(\exp(\alpha_o n f \eta)/i_{dR} - \exp(-\alpha_r n f \eta)/i_{dO})$ est petit devant 1 pour les valeurs finies de surtension. La densité du courant faradique est alors voisine de la densité du courant de transfert, notée i_t , avec :

$$i_f \approx i_t = i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta)) \quad (3)$$

La densité du courant de transfert n'est fonction que des paramètres du transfert électronique et non plus de ceux du transport des espèces électroactives. La valeur de la densité de courant est insensible aux conditions d'agitation de la solution électrolytique. Dans ces conditions, une représentation de résultats expérimentaux dans le plan de Tafel, où l'on porte $\log|i_f|$ en fonction de la surtension, permet une détermination expérimentale de i_0 et des facteurs de symétrie α_o et α_r [3].

Réaction redox rapide

On dit que la réaction redox est rapide lorsque la valeur de la densité de courant d'échange i_0 est grande. Si i_0 est infiniment grand, alors le terme $i_0(\exp(\alpha_o n f \eta)/i_{dR} - \exp(-\alpha_r n f \eta)/i_{dO})$ est grand devant 1. La densité du courant faradique est alors voisine du courant de transport de matière noté i_d avec, puisque $\alpha_o + \alpha_r = 1$:

$$i_f \approx i_d = \frac{\exp(nf\eta) - 1}{\frac{\exp(nf\eta)}{i_{dR}} - \frac{1}{i_{dO}}} \quad (4)$$

La densité du courant de transport de matière n'est fonction que des paramètres de transport des espèces électroactives et non plus de ceux du transfert électronique. Il est clair que dans ce cas limite, tout tracé de courbe expérimentale densité de courant vs surtension d'électrode ne peut mener à la détermination des paramètres du transfert électronique de la réaction redox qui sont absents de la relation (4), mais seulement à ceux du transport de matière.

Diagramme de zones cinétiques

La construction d'un diagramme de zones cinétiques permet de préciser la condition que doit remplir i_0 pour pouvoir être mesurable en régime stationnaire [3-4]. Pour simplifier la construction d'un tel diagramme, les deux courants limites de transport de matière i_{dO} et i_{dR} seront par la suite supposés égaux en valeur absolue, soit $i_{dR} = -i_{dO} = i_{dO,R}$, c'est-à-dire pour des concentrations initiales et des coefficients de diffusion des espèces redox égaux. Les relations (2) et (4) s'écrivent alors :

$$i_f = \frac{i_0(\exp(\alpha_o n f \eta) - \exp(-\alpha_r n f \eta))}{1 + \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta))} \quad (5)$$

$$i_d = \frac{i_{dO,R}(\exp(nf\eta) - 1)}{\exp(nf\eta) + 1} = i_{dO,R} \tanh(nf\eta/2) \quad (6)$$

l'expression de la densité du courant de transfert (3) étant inchangée.

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

$$\frac{1}{i_f} = \frac{1}{i_t} + \frac{1}{i_d} \quad (7)$$

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

$$\frac{i_{lim} - i_f}{i_f} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_{lim}}{i_f} \leq 1 + \varepsilon \quad (8)$$

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

$$i_{lim} = i_t \Rightarrow \frac{i_t}{i_d} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) \leq \varepsilon \quad (9)$$

$$i_{lim} = i_d \Rightarrow \frac{i_d}{i_t} \leq \varepsilon \Leftrightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) \geq 1/\varepsilon \quad (10)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) &\leq \varepsilon \\ \Rightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}} &\leq \frac{\varepsilon}{\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)} \end{aligned} \quad (11)$$

- par le transport de matière lorsque :

$$\begin{aligned} \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) &\geq \frac{1}{\varepsilon} \\ \Rightarrow \frac{i_0}{i_{dO,R}} &\geq \frac{1}{\varepsilon(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta))} \end{aligned} \quad (12)$$

- ou simultanément par les deux processus lorsque :

$$\varepsilon < \frac{i_0}{i_{dO,R}}(\exp(\alpha_o n f \eta) + \exp(-\alpha_r n f \eta)) < 1/\varepsilon$$

Ce dernier cas correspond à un contrôle mixte de la vitesse de réaction par le transfert électronique et le transport de matière. Pour représenter graphiquement les deux conditions (11) et (12), on peut choisir de porter $\log(i_0/i_{dO,R})$ en fonction de η pour des valeurs données de α_o , α_r , n , f et ε . Le diagramme de zones cinétiques d'un système redox, tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$ en prenant $\varepsilon = 0,05$, est présenté sur la figure 1 ainsi que trois courbes i_f vs η aux allures typiques.

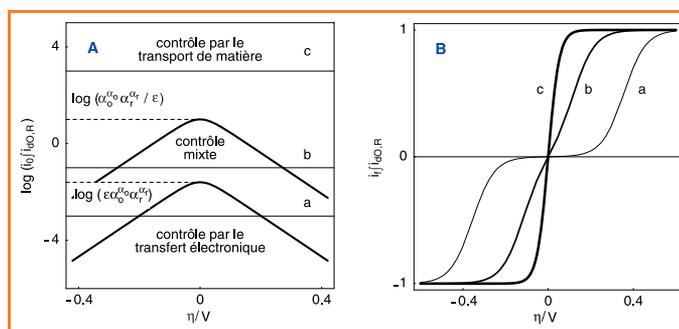


Figure 1 - A : Diagramme de zones de contrôle de la cinétique d'une réaction redox par le transfert électronique et/ou le transport de matière en régime stationnaire. Diagramme tracé pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $\varepsilon = 0,05$, à la température de 25 °C, et trajectoires en tension d'électrode pour les trois courbes de la figure B.

B : Courbes $i_f/i_{dO,R}$ vs η tracées pour $i_f/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$ (a), 10^{-1} (b), 10^3 (c).

La tension d'équilibre du système redox se repère sur le diagramme précédent selon $\eta_{\text{éq}} = 0$. 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 0.

Le diagramme de zone précise les notions de système rapide ou lent. C'est la valeur du rapport $i_0/i_{dO,R}$ qui pilote la forme de la courbe densité de courant vs surtension, et non la valeur de la densité du courant d'échange. Le diagramme de zone est symétrique lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$. Il montre que

la réaction électrochimique redox est contrôlée par le transport de matière, quelle que soit la valeur de la surtension, lorsque $i_0/i_{dO,R} > \alpha_o^{\alpha_o} \alpha_r^{\alpha_r} / \varepsilon$. Il est alors impossible de déterminer les paramètres cinétiques i_0 , α_o et α_r de la réaction redox puisque pour le critère retenu :

$$i_f \approx i_d = \frac{i_{dO,R} (\exp(nf\eta) - 1)}{\exp(nf\eta) + 1}$$

Ce diagramme montre aussi que, quel que soit le rapport $i_0/i_{dO,R}$, la cinétique de la réaction redox est toujours contrôlée par le transport de matière pourvu que la surtension, en valeur absolue, devienne suffisamment élevée.

La détermination des paramètres cinétiques ne peut être envisagée par la méthode des droites de Tafel que lorsque le courant faradique est assimilable au courant de transfert dans une certaine zone de surtension et qu'alors des droites asymptotiques de Tafel sont observables dans le plan semi-logarithmique $\log|i_f|$ vs η , c'est-à-dire lorsque $i_0/i_{dO,R} < \varepsilon \alpha_o^{\alpha_o} \alpha_r^{\alpha_r}$. Cette condition nécessaire n'est pas suffisante.

Il est de plus nécessaire que la surtension soit suffisamment élevée en valeur absolue pour qu'une des deux exponentielles de la relation (3) soit négligeable devant l'autre. En pratique, i_t atteint un des deux courants partiels d'oxydation i_{to} ou de réduction i_{tr} à 5 % près lorsque $\eta \geq 80$ mV ou $\eta \leq -80$ mV respectivement, pour $n = 1$ à 25 °C. Il faut ensuite que la courbe $\log|i_f|$ vs surtension soit assimilable à une droite de Tafel dans une certaine plage de surtension. Si l'on choisit comme critère que cette approximation soit possible pour une décade de courant, on trouve que le domaine de surtension est au minimum de $\Delta\eta = \ln 10 / (\alpha_o n f)$, soit 118 mV pour $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$ à 25 °C où $f = 38,9 \text{ V}^{-1}$.

Il faut donc que la largeur en surtension de la zone de contrôle par le transfert électronique soit supérieure à $2(180 + 118) \approx 400$ mV. Le report graphique de ces conditions est effectué sur la figure 2. Il est possible de déterminer la valeur du rapport $i_0/i_{dO,R}$ telle que la valeur de la surtension soit de ± 200 mV à l'aide de la relation (11). On obtient comme valeur $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$. La condition pour que la courbe $\log|i_f|$ vs η soit assimilable à une droite de Tafel, au moins sur une décade de courant, s'écrit donc $i_0/i_{dO,R} < 10^{-3}$.

La figure 3 présente la courbe densité de courant faradique vs surtension d'électrode et les droites asymptotiques de Tafel tracées dans la représentation semi-logarithmique de Tafel lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$, à la température de 25 °C et lorsque $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$.

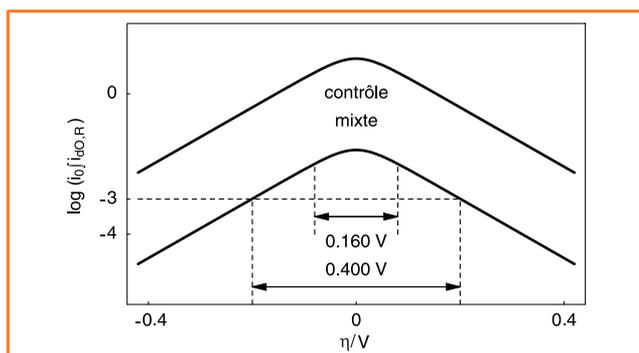


Figure 2 - Diagramme de zones de contrôle de la cinétique d'une réaction redox par le transfert électronique et/ou le transport de matière en régime stationnaire, tracé pour les valeurs des paramètres de la figure 1.

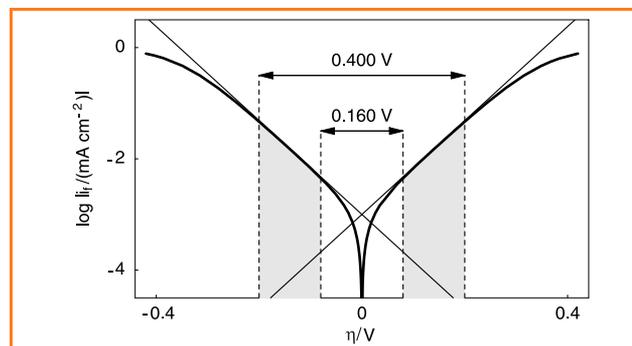


Figure 3 - Courbe $\log|i_f|$ vs η (trait épais) et droites de Tafel (trait fin) tracées dans la représentation semi-logarithmique de Tafel lorsque $\alpha_o = \alpha_r = 1/2$, $n = 1$, $i_0/i_{dO,R} \approx 10^{-3}$ et à la température de 25 °C. En gris : zones de surtension où la courbe $\log|i_f|$ vs η est assimilable à une droite asymptotique de Tafel.

Conclusion

Il n'est donc pas toujours possible de mesurer en régime stationnaire les paramètres cinétiques d'une réaction redox. La construction d'un diagramme de zones cinétiques montre, dans le cas particulier de facteurs de symétrie égaux et de courants limites de transport de matière de l'oxydant et du réducteur égaux, que la valeur du courant d'échange doit être mille fois plus petite que celle des courants limites de transport des espèces par diffusion-convection.

Pour une étude effectuée sur une EDT, la valeur typique de la constante de transport de matière est voisine de $m = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [4]. Le courant limite de transport de matière donné sur une EDT par la relation (1) est voisin dans ces conditions de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour une concentration des espèces redox de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Seules des densités de courant d'échange telles que $i_0 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ peuvent alors être mesurées par la méthode des droites de Tafel. D'autres méthodes d'exploitation des données expérimentales (correction de diffusion, tracé de Koutecky-Levich, identification paramétrique globale) peuvent être mises en œuvre [3-4].

Références

- [1] Deluzarche M., Zimmerlin E., Réalisation d'un potentiostat, tracé de courbes intensité-potentiel, *L'Act. Chim.*, avril 2002, p. 24.
- [2] Levich V.G., *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962.
- [3] Diard J.-P., Le Gorrec B., Montella C., *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996.
- [4] Montella C., Diard J.-P., Le Gorrec B., *Exercices de cinétique électrochimique. I. Régime stationnaire*, Hermann, Paris, 2000.



J.-P. Diard

Jean-Paul Diard

est professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble et enseigne l'électrochimie à l'École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble*.



B. Le Gorrec

Bernard Le Gorrec

est professeur à l'Université Joseph Fourier et enseigne l'électrochimie au Département de mesures physiques de l'Institut Universitaire de Technologie de Grenoble.



C. Montella

Claude Montella

est maître de conférences à Polytech'Grenoble, Université Joseph Fourier, et enseigne l'électrochimie dans la filière Ingénieur en sciences et génie des matériaux.

* École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble, Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et interfaces, Domaine Universitaire, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères. Courriel : Jean-Paul.Diard@enseeg.inpg.fr