

Etude d'un mécanisme de réaction électrochimique à l'interface métal / électrolyte à l'aide des diagrammes de zones

L. OUATTARA, T. DIACO*

Université de Cocody (Côte d'Ivoire)
UFR Sciences des Structures de la Matière et de Technologie
Laboratoire de chimie physique
Tél. : (225) 22.48.73.18
22 B.P. 582 Abidjan 22

Introduction

Les difficultés rencontrées en cinétique électrochimique sont de plusieurs ordres. De nombreuses techniques électrochimiques permettant de décrire les phénomènes d'oxydoréduction se déroulant aux électrodes ont été élaborées [Antropov L. (1979)]. Les méthodes électrochimiques utilisant des micro-électrodes sont développées pour étudier la structure de l'interface métal/solution. La présente étude consiste à utiliser les diagrammes de zones pour faire un choix adéquat des conditions expérimentales pour déterminer les caractéristiques cinétiques de la réaction

électrochimique du couple ferri/ferrocyanure sur une électrode de platine.

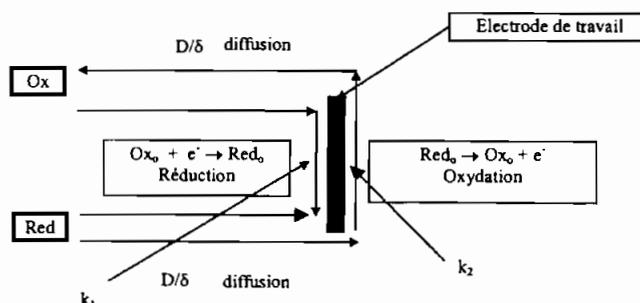
En effet, les diagrammes de zones constituent un outil théorique pour l'analyse des phénomènes cinétiques aux électrodes. L'utilisation des variables adimensionnelles permet de réduire les paramètres cinétiques intervenant dans l'expression globale du courant faradayique traversant l'interface métal/solution électrolytique.

Les prévisions des diagrammes de zones guident l'expérimentateur pour la détermination des paramètres cinétiques de la réaction électrochimique étudiée.

I. Méthodologie

La méthodologie adoptée consistera à présenter succinctement l'étude théorique permettant d'aboutir au tracé des diagrammes de zones. Ensuite, nous utiliserons les prédictions des

diagrammes de zone pour le choix des conditions expérimentales. La pertinence des diagrammes de zones sera appliquée à l'étude électrochimique du couple rédox ferri/ferrocyanure à l'interface métal/solution. Le mécanisme réactionnel est schématisé comme suit :



Dans le mécanisme proposé, les étapes de diffusion ont été considérées comme des étapes cinétiques. La vitesse globale d'un tel mécanisme qui dépend à la fois de paramètres de diffusion et de transfert décrit un régime cinétique mixte.

Au cours de la réaction électrochimique à l'interface électrode métallique/solution, un courant faradayique i_f qui dépend du potentiel V transversant la cellule d'électrolyse, a pour expression

$$\frac{i_f}{F} = \frac{k_1 [Red]^\circ \exp\left(\frac{\alpha FV}{RT}\right) - k_2 [Ox]^\circ \exp\left(-\frac{\alpha FV}{RT}\right)}{1 + k_1 \frac{\delta}{D} \exp\left(\frac{\alpha FV}{RT}\right) + k_2 \frac{\delta}{D} \exp\left(-\frac{\alpha FV}{RT}\right)} \quad (1)$$

α est le coefficient de transfert électronique et vaut 0,5 [Antropov L. (1979)]

V est le potentiel d'électrode.

$R = 8,31$ S.I

$F = 96500$ C constante de Faraday

$[Ox]^\circ$: concentration interfaciale initiale des espèces Oxydantes

$[Red]^\circ$: concentration interfaciale initiale des espèces Réductrices

k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions électrochimiques

T : température (K)

δ : épaisseur de la couche de Nernst

D : coefficient de diffusion

L'expression (1) [Diard J.P. (1983)] est obtenue à partir des lois de Fick et des expressions des concentrations des espèces électroactives à l'électrode. Cette expression (1) est très longue et lourde d'utilisation. Elle pourra trouver une forme réduite par la suite.

Les variables adimensionnelles [Brun A. (1960) ; Guilhem R.S. (1963)] peuvent être définies en posant :

$$N1 = \frac{k_1}{D/\delta} ; N2 = \frac{\alpha FV}{RT} ; N3 = \frac{k_1}{k_2}$$

$$N4 = \frac{[Red]^\circ}{[Ox]^\circ} ; N5 = \frac{i_f}{k_1 [Ox]^\circ F}$$

On rappelle les dimensions des différents paramètres :

$$\begin{array}{lll} k_1 \rightarrow LT^{-1} & \delta \rightarrow L & i_f \rightarrow L^{-2}A \\ k_2 \rightarrow LT^{-1} & D \rightarrow L^2T^{-1} & [Ox]^\circ \rightarrow ML^{-3} \\ F \rightarrow M^{-1}AT & \alpha FV/(RT) \rightarrow \text{sans dimension} & [Red]^\circ \rightarrow ML^{-3} \end{array}$$

Où les dimensions s'établissent en tenant compte que :

L , correspond à une longueur M , correspond à une concentration molaire

T , correspond au temps A , correspond à un courant.

On peut faire apparaître les variables adimensionnelles dans l'expression (1) du courant faradayique ainsi, dans le cas où le réaction de constante de vitesse k_1 est très rapide par rapport à celle de constante k_2 soit $k_1 \gg k_2$, l'expression du courant aboutit à la forme réduite suivante :

$$N5 = \frac{N4 \exp N2 - \frac{\exp(-N2)}{N3}}{1 + N1 \exp(N2)} \quad (2)$$

Il faut remarquer qu l'expression du courant réduit peut être aussi obtenue dans le cas où $k_1 \ll k_2$.

Il peut être défini un critère de probabilité où l'on peut assimiler un courant de régime pur (transfert ou diffusion) à celui d'un régime global [Savéant J.M. 1963), Anrieux C.P. (1970)]. On admet que le comportement d'un régime cinétique du processus d'électrode est celui d'un régime pur si l'écart relatif entre le courant d'un régime pur et le courant global est inférieur ou égal à P [Diard J.P. (1983)].

$$\frac{(i_f)_l - i_f}{i_f} \leq P \quad (3)$$

$(i_f)_l$: courant limite

P , s'exprime en pourcentage (%) et sa valeur dépend des conditions expérimentales.

Avec les variables adimensionnelles, ce critère prend la forme suivante :

$$\frac{(N5)_l - N5}{N5} \leq P \quad (4)$$

En prenant $P=10\%$ comme l'exige l'incertitude relative sur les valeurs expérimentales, et pour différentes valeurs de $N1$, nous pouvons construire

les courbes $N5=f(N2)$ représentées à la **figure 1**. Ces courbes ont été obtenues en posant $N3=N4=1$ correspond à une composition équimolaire des espèces électroactives en solution, à une réaction d'équilibre et en tenant compte des conditions expérimentales.

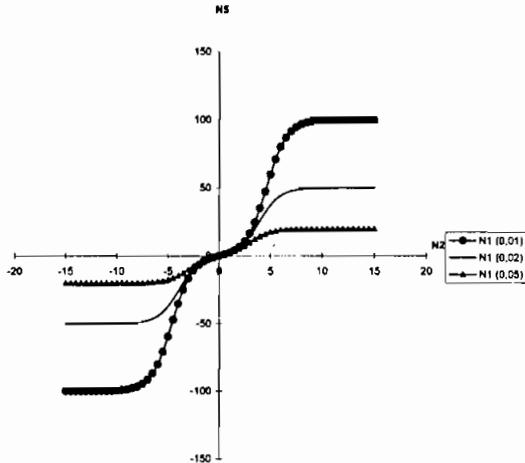


Figure 1 : Courbes théoriques courant-tension obtenues avec les variables réduites

La définition des différents régimes cinétiques permet de déterminer les paramètres cinétiques caractéristiques afférents aux réactions électrochimiques.

Le courant limite de diffusion s'obtient en estimant que la constante de vitesse $k \gg D\delta$, cas où la concentration des espèces électroactives à l'électrode est nulle.

On obtient à partir de $\left(\frac{i_f}{F}\right) = \frac{D}{\delta} (|Red| - |Red|) \text{ et } |Red| = 0$

l'expression du courant limite de diffusion suivante :

$$\left(\frac{i_f}{F}\right) = \frac{D}{\delta} [Red]^0$$

$[Red]^0$ étant la concentration interfaciale en espèce Réd.

Avec les variables adimensionnelles, l'expression du courant limite de diffusion devient.

$$(N5)_{ld} = \frac{N4}{N1}$$

Le courant limite de transfert s'obtient en estimant $D/\delta \gg k$. Ainsi à partir de (1), on obtient :

$$\left(\frac{i_f}{F}\right)_t = k_1 [Red]^0 \exp\left(\frac{\alpha FV}{RT}\right) - k_2 [Ox]^0 \exp\left(-\frac{\alpha FV}{RT}\right)$$

Avec les variables adimensionnelles, on aboutit à l'expression réduite du courant limite de transfert suivant :

$$(N5)_t = N4 \exp(N2) - \frac{\exp(-N2)}{N3}$$

En appliquant ce critère (4) aux différents courants limites définis précédemment, nous obtenons les courbes $\ln(N1)=f(N2)$ représentées à la **figure 2**. Ces courbes délimitent des surfaces correspondant à des séquences du mécanisme de la réaction électrochimique. Elles constituent par conséquent les diagrammes de zones.

L'observation des diagrammes de zones (**fig.2**) montre que pour $N1=6,7 \cdot 10^{-3}$ soit en traçant la droite d'équation $\ln(N1)=-5$, la cinétique réactionnelle à partir de l'équilibre électrochimique suit la séquence suivante : d'abord le courant de transfert électronique pur suivi du courant mixte (existence simultanée du courant de transfert et de diffusion) et enfin du courant de diffusion pure. Tandis que pour $N1=1$ soit $\ln(N1)=0$, le mécanisme réactionnel suit cette autre séquence : d'abord le courant mixte suivi du courant de diffusion pure. Ces séquences correspondent aux différentes étapes cinétiques suivies par la réaction étudiée. Il en découle que pour les faibles potentiels en valeur absolue, un courant de transfert électronique pur se déroule très rapidement tandis que pour les potentiels élevés, c'est la diffusion caractérisée par l'existence d'un palier qui est prépondérant. Ces conditions seront retenues pour le choix des potentiels applicables à l'électrode pendant l'expérience.

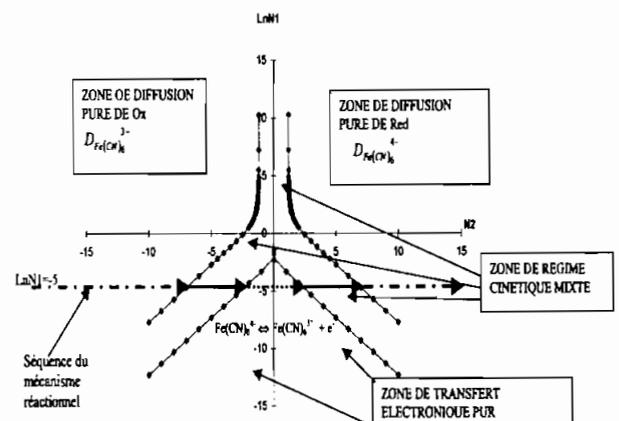


Figure 2 : Courbes de diagrammes de zones

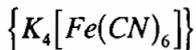
II . Etude expérimentale

Le dispositif expérimental utilisé pour vérifier les prédictions théoriques des diagrammes de zones comprend :

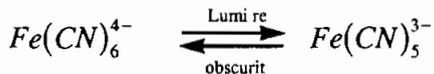
- un potentiostat Tacussel PjT 16-06 [Solea Tacussel (1973)] ;
- un pilote extérieur " Tacussel " qui sert à imposer la plage de potentiel ;
- un bécher en verre faisant office de cellule électrochimique
- trois électrodes (électrode de travail : fil de platine de surface utile 1 cm², contre électrode : plaque de cuivre de grande surface 4cm², électrode de référence : électrode au calomel saturé) ;
- un agitateur magnétique chauffant.

Les produits chimiques de marque MERCK de haute pureté ont été utilisés pour la préparation des solutions électrolytiques. Les solutions de ferri/ferrocyanure sont préparées avec des composés solides de hexacyanoferrate (III) de potassium $\{K_3[Fe(CN)_6]\}$

et hexacyanoferrate (II) de potassium



à l'abri de la lumière [Ouattara L. 1998], pour limiter la décomposition photochimique de l'ion cyanoferrate selon :



Par ailleurs, pour éviter toute formation de l'acide cyanhydrique (HCN) selon l'équation ci-dessous, les solutions sont conservées dans des flacons de verre teinté.



Les solutions électrolytiques contiennent l'hydroxyde de potassium KOH, qui constitue l'électrolyte support, pour un meilleur transport des espèces électroactives et permet aussi d'empêcher la décomposition de l'ion cyanoferrate. Les solutions de KOH de différentes concentrations sont fabriquées à partir des pastilles solides.

II.1. Résultats expérimentaux

Les caractéristiques courant-tension ont été obtenues en balayant un domaine de potentiel avec le pilote couplé ou potentiostat relié au dispositif électrochimique à trois électrodes. Les courants sont relevés et on établit les courbes pour différentes agitations des solutions électrolytiques **figure 3 {3a ; 3b}**. Ces courbes permettent de déterminer expérimentalement les courants limites de diffusion. Les résultats sont consignés dans le **tableau 1**. On constate que le courant-limite de diffusion augmente avec l'agitation de la solution.

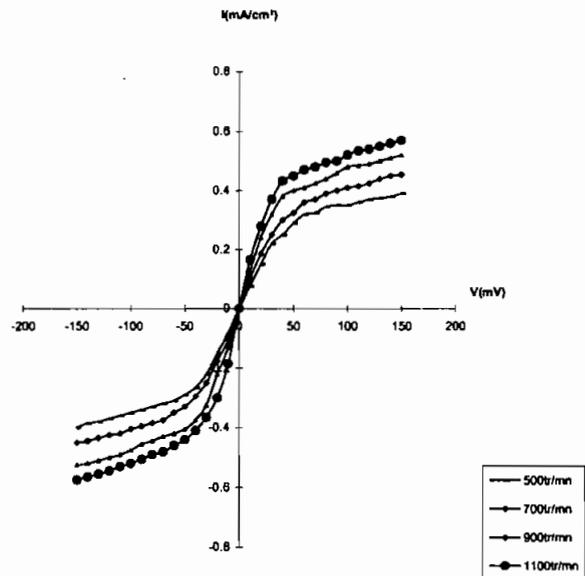


Figure {3a} : Courbes i/F-V dans l'électrolyte a (mélange équimolaire ferri/ferrocyanure $[10^{-3}M/10^{-3} M] + KOH[2N]$) sur une électrode de travail en platine $v=5mV/s$

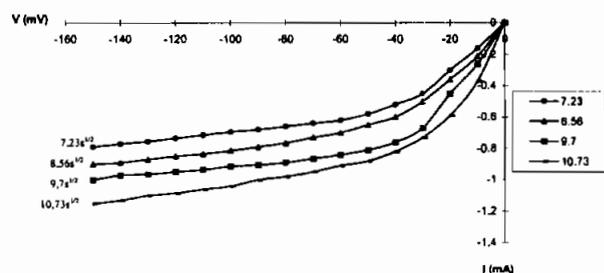


Figure {3b} : Courbes i/F-V dans l'électrolyte b (mélange non équimolaire ferri/ferrocyanure $[2.10^{-3}M/10^{-3}M]+KOH[2N]$) sur une électrode de travail en platine $v=5mV/s$

Il est possible de relier le courant limite de diffusion à l'agitation en combinant les expressions suivantes : l'une (5) caractérisant le courant limite de diffusion à l'interface électrode/électrolyte et l'autre (6), l'expression de la couche de Nernst,

relation donnée par Levich en régime hydrodynamique [Antropov L. (1979) ; Albery W.J. (1966) ; Albery W.J. (1971)]

$$\frac{i_f}{F} = \frac{D}{\delta} C_0 \tag{5}$$

Tableau 1 : Valeurs de courant limite de diffusion en fonction de l'agitation

Vitesse d'agitation	Ω	500tr /mn	700tr /mn	900tr /mn	1100tr /mn
Electrolyte a	$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0,300	0,355	0,405	0,445
Electrolyte b	$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0,600	0,710	0,810	0,885

C_0 est la concentration initiale en espèces électroactives

$$\delta = 1,61 \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{\Omega} \right)^{1/2}$$

[Antropov L. (1979) ; Albery W.J. (1966) ; Albery W.J. (1971)] (6)

Le courant limite de diffusion obtenu est proportionnel à la racine carrée de l'intensité de l'agitation.

$$|i_{ld}| = \frac{FD^{2/3}C_0}{1,61.v^{1/6}} \sqrt{\Omega} \tag{7}$$

Dans le domaine de linéarité entre courant et $\sqrt{\Omega}$, on pose $|i_{ld}| = J\sqrt{\Omega}$.

C_0 étant la concentration initiale en espèces électroactives, et J, le coefficient de proportionnalité.

La connaissance de ce coefficient de proportionnalité permet d'accéder au coefficient de diffusion des espèces électroactives. Les courbes donnant le courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de l'agitation sont portées sur la **figure 4**. Les pentes des droites, p, sont indiquées dans le **tableau 2**. Nous avons aussi porté dans ce tableau le coefficient de diffusion calculé à partir de l'expression :

$$D = \left(\frac{1,61.v^{1/6}.p}{FC_0} \right)^{1/2} \tag{8}$$

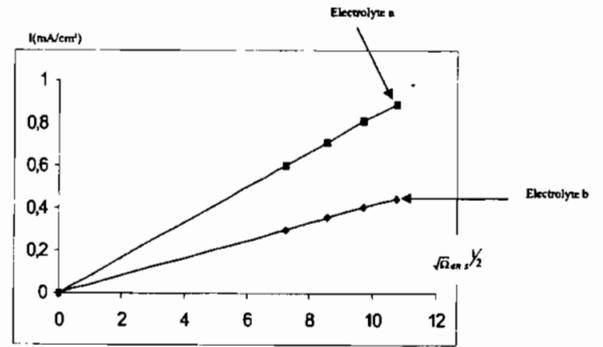


Figure 4 : Evolution de la courbe courant limite de diffusion en fonction de l'agitation de la solution

Tableau 2 : Pentas et coefficients de diffusion calculés

	Pente(p) mA.s ^{-1/2}	D cm ² /s
Electrolyte a	0,04125	5,7427.10 ⁻⁶
Electrolyte b	0,08300	5,7950.10 ⁻⁶

La viscosité cinématique de la solution est : 1,0236.10⁻² stockes [Norbert A. L. (1961)].

Les épaisseurs δ de la couche de Nernst calculées à partir de la relation de Levich (6) sont indiquées dans le **tableau 3** ; ces valeurs confirment le fait que l'épaisseur de la couche de Nernst diminue quant l'intensité de l'agitation de la solution augmente.

Tableau 3 : Evolution de l'épaisseur de la couche de Nernst en fonction de l'agitation de la solution

	500tr/mn	700tr/mn	900tr/mn	1100tr/mn	
Electrolyte a	$ i_{ld} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	0,300	0,355	0,405	0,445
	$\delta(\text{cm})$	1,8581.10 ⁻³	1,5694.10 ⁻³	1,3850.10 ⁻³	1,2520.10 ⁻³
Electrolyte b	$ i_{ld} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	0,620	0,710	0,810	0,885
	$\delta(\text{cm})$	1,86338. 10 ⁻³	1,25742. 10 ⁻³	1.3892. 10 ⁻³	1,2558. 10 ⁻³

II.2. Discussion

Les différentes courbes (i-v) obtenues présentent deux parties : une partie ascendante depuis V_0 (potentiel d'abandon) soit $\Delta V=0$ mV jusqu'à $|\Delta V|=40$ mV et une seconde partie quasi stable pour les fortes surtensions en valeur absolue $|\Delta V|>40$ mV.

La première partie qui monte très rapidement pourrait être due à la coexistence des phénomènes complexes. On met ici en évidence un régime cinétique mixte c'est-à-dire la diffusion

des espèces électroactives $Fe(CN)_6^{4-}$ vers l'électrode de platine, puis s'opère le transfert électronique $Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$, réaction bien connue des électrochimistes.

La deuxième partie de la courbe, qui est un plateau, serait occasionnée par un régime de diffusion qui limiterait le processus électrochimique. La séquence du mécanisme suivie par la réaction électrochimique serait donc un régime cinétique mixte suivi du régime de diffusion pure. Il s'agit de la diffusion des produits de la réaction vers le sein de l'électrolyte.

L'utilisation du diagramme de zone en supposant un mécanisme réactionnel donné, a permis d'atteindre les paramètres caractéristiques des réactions électrochimiques.

Les résultats expérimentaux, comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes de la littérature en milieu NaOH (2N) [Ellenberg M. (1956) ; Etman M. (1977)] montrent un écart de 9% dans la détermination du coefficient de diffusion. Celui-ci est évalué à $5,3 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le ferricyanure. Cette concordance montre bien que la méthode des diagrammes de zone peut constituer un outil intéressant à la détermination des caractéristiques cinétiques des réactions électrochimiques à l'interface métal/solution électrolytique.

Conclusion

La méthode des diagrammes de zones, outil mathématique de prédiction a permis de définir des conditions expérimentales précises pour l'étude des réactions électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

L'étude expérimentale réalisée à partir d'un dispositif simple comprenant un potentiostat et un générateur d'impulsions a permis de déterminer le coefficient de diffusion du ferricyanure dans la réaction rédox du couple ferri/ferricyanure, paramètre cinétique important prévu par la théorie du diagramme de zones. Par ailleurs, l'expérience a permis la détermination de l'épaisseur de la couche de Nernst dans le cas de l'agitation des solutions électrolytiques.

Remerciements : les auteurs remercient vivement Monsieur le professeur Y. Bokra, Directeur du Laboratoire de chimie physique, pour ses conseils avisés.

Bibliographie

1. **ANTROPOV L.**, Electrochimie théorique (traduction française), Ed. mir, Moscou, (1979)
2. **DIARD J.P., HECKER C., LE GORREC B.**, Surface Technology, (1983), p. 188.
3. **BRUN A., LAGARDE A.M., MATHIEU J.**, Mécanique des fluides, Ed. Dunod, Paris, (1960).
4. **GUILHEM R.S.**, les principes de l'analyse dimensionnelle, Ed. Gauthiers-Villars, Paris, (1962).
5. **SAVÉANT J.M., VIANELLO E.**, Electrochimica acta, 8, (1963), p. 905.
6. **ANRIEUX C.P., NADJO L., SAVÉANT J.M.**, Journal of Electroanal. Chemistry, 26 (1970), p. 147.
7. **SOLEA TACUSSEL**, Méthodes et utilisation, (1973).
8. **OUATTARA L.**, D.E.A., Université Cocody, (1998), p. 32
9. **ALBERY W.J., BRUCKENTEIN S.**, Transfraday Soc., (1966), p. 62.
10. **ALBERY W.J. HICHMANM.L.**, Ring Disc Electrodes, Clavendon Press Oxford, (1971), p. 70.
11. **NORBERT A.L., Mc GRAW-HILL**, Handbook of chemistry, (1961), p. 63.
12. **EISENBERG M., TOBIAS C.W., WILKE C.R.**, J. Electrochem. Soc., 103, (1956), p. 413.
13. **ETMAN M., MOLINA R., SCHUMMANN D.**, Levart E., Contamin O., Analysis, 1, vol. 5. (1977), p. 11.

Résumé

L'utilisation des diagrammes de zones a montré qu'il est possible à partir de variables adimensionnelles définies d'exprimer l'expression du courant à l'interface Métal/Solution.

On met en évidence théoriquement différentes zones cinétiques lors des processus réactionnels à l'interface. Ces zones permettent de prévoir et déterminer expérimentalement certains paramètres cinétiques caractéristiques des processus électrochimiques

Mots clés : diagramme de zone ; paramètres cinétique ; mécanisme réactionnel ; variables adimensionnelles ; interface.

Abstract

The use of the diagram of zone show that it's possible to shape the difficulties encountered with electrochemical parameters in current global equations. By the use of adimensionless variables, it was possible to reduce the complex current expression. Some conditions imposed at this expression give guidelines to determine experimentally the kinetic parameters of the reactional process at the metal/solution interface.

Keywords : diagramm of zone ; kinetics parameters ; adimensionless variables ; interface.