**Chapitre IV. La relation courant-potentiel et ses conséquences**

**IV.1. Conditions d’équilibre, courant d’échange**

Considérons la réaction électrochimique suivante :

A l’équilibre le courant total est nul (I = Ia + Ic = 0) et l’électrode prend un potentiel (équation de Nernst) qui dépend des concentrations des espèces Ox et Red en solution :

 (IV.1)

où E° est le potentiel redox standard,

E°’ est le potentiel Redox formel ou potentiel Redox standard apparent.

avec sont les coefficients d’activité des espèces Ox et Red.

D’autre part, la relation courant-potentiel obtenue dans le chapitre II est :

 (IV.2)

avec, *α* et *β* sont les coefficients de transfert de charge (de symétrie) anodique et cathodique,

*A* : l’aire de l’électrode de travail,

*COx(0, t)* et *CRed(0, t)* sont les concentrations des espèces Ox et Red à l’interface électrode/ électrolyte,

*k°*, constante standard de transfert de charge.

A l’équilibre, le courant total est nul (I = 0) et la relation (IV.2) devient :

 (IV.3a)

Comme on est à l’équilibre (le courant ne passe pas I = 0), les concentrations des espèces en solution et à l’interface sont égales (*COx(0, t) = COx* et *CRed(0, t) = CRed*) et la relation (IV.3a) s’écrit donc comme suivant (avec α + β = 1):

 (IV.3b)

Cette dernière relation représente la forme exponentielle de l’équation de Nernst.

(IV.3b) 🢧 (IV.1)

Donc, la théorie développée ci-dessus donne à l’équilibre (I = 0) la relation de Nernst. D’une autre manière la relation est un cas particulier de la théorie générale de la cinétique électrochimique.

Ceci indique, bien que le courant total soit nul à l’équilibre (I = 0), on peut envisager une activité faradique exprimée en terme de courant d’échange I0. D’une autre manière, on parle de courant d’échange, car bien que le courant total est nul (I = 0) à l’équilibre, il y à échange (plus au moins rapide selon les valeurs de I0) des électrons entre les deux phases (*équilibre dynamique, Chapitre I, Remarque*). Donc :

 (IV.4)

En élevant les deux membres de la relation (IV.3b) à la puissance α, on obtient donc :

 (IV.5)

Ce qui donne si on remplace (IV.5) dans (IV.4) :

 (IV.6)

**Remarques** :

1- Contrairement à la cinétique chimique, le courant d’échange (*I0*) est calculable à partir des données du système réactionnel.

2- Pour un système donné (*n, A, COx, CRed* et *α* connus), le courant d’échange (*I0*) est donc proportionnel à *k0* et remplace souvent *k0* dans les équations cinétiques.

3- Dans le cas particulier où *COx = CRed = C*, la relation (IV.6) prend la forme simple suivante :

 (IV.7)

4- Souvent le courant d’échange est rapporté à la surface unité et devient alors la densité de courant d’échange *j0= I0/A*.

**IV.2. La relation courant-surtension**

Un des avantages d’utiliser I0 plutôt que *k0* est de permettre d’exprimer le courant en fonction de l’écart au potentiel d’équilibre, c’est-à-dire en fonction de surtension η (η = E – Eéq) plutôt qu’en fonction du potentiel apparent *E°’*.

Divisant la relation (IV.2) par la relation (IV.6) :

 (IV.8)

Ou bien,

 (IV.9)

A l’aide de la relation (IV.5) et les rapports on peut exprimer le courant I (IV.9) en fonction la surtension (η):

(IV.5) 🢧

 (IV.10)

Après simplification de *E°’* de la fonction exponentielle, on obtient finalement :

 (IV.11a)

Ou bien, en remplaçant (*E-Eéq*) par η (la surtension) :

 (IV.11b)

Cette équation appelée équation du courant-surtension. Le premier terme de (IV.11b) représente la composante anodique du courant, le second la composante cathodique, pour toute valeur de potentiel.

**Remarques:**

1- Les effets de la double couche n’étant pas pris en considération,

2- *k0* et *I0* sont, la nomenclature de Delahay, des constantes apparentes. Elles dépendent, dans une certaine mesure, de la structure de la double couche électrique et sont fonction du potentiel de la solution au plan externe de Helmohltz ΦZ.

La courbe correspondant à l’équation (IV.11b) est donnée sur la figure IV.1. Lorsque la surtension η est *très positive*, la *composante cathodique* du courant total est négligeable, seul compte le courant anodique Ia. De même, Lorsque la surtension η est *très négative*, la *composante anodique* du courant total est négligeable, seul compte le courant cathodique Ic.

De part et d’autre du potentiel d’équilibre (Eéq), le courant croit rapidement (en valeur absolue) à cause des termes en exponentielles. On dit que le courant est limité par le transfert d’électron. Tandis que aux valeurs extrêmes de η, le courant est constante et limité par le transport de la matière (apport des espèces à l’électrode) et non pas par le transfert d’électron (cinétique hétérogène). Dans ce cas, ce sont les termes en qui l’emportent sur les termes exponentiels de l’équation (IV.11b).

|  |  |
| --- | --- |
| **Figure IV.1.** Courbe de polarisation pour Ox et Red en solution |  |

**IV.3. Formes simplifiées de l’équation I = f(η)**

*IV.3.1. Le transfert de masse et sans effet*

*Si* la solution est bien agitée (solution homogène) ou *si* le courant est assez faible pour que les concentrations des espèces Ox/Red à l’interface et au sein de la solution soient les mêmes (COx(0, t) = COx et CRed (0, t) = CRed), l’équation (IV.11b) devient :

 (IV.12)

quelquefois appelée relation de Bulter-Volmer.

Cette équation constitue une bonne approximation de la relation ((IV.11b) tant que le courant de dépasse pas 10% des courants limites Ilim, a et Ilim, c.

La figure IV.2 illustre la relation IV.12 pour différentes valeurs de la densité de courant d’échange j0 (= I0/A) lorsque n = 1 et α = 0.5.

|  |  |
| --- | --- |
| Figure IV.2 Effet de courant d’échange sur l’allure des courbes de polarization pour la réaction Оx + *e ⮀ Red et*  T = 298 К. α=β=0.5, Cox = CRed |  |

On observe à partir de cette combien la valeur du courant d’échange influer sur la pente et la tangente d’inflexion au potentiel d’équilibre (η = 0). Comme on s’est placé dans le cas où le transport de masse est sans effet, à toute valeur de courant, la surtension ne sert que comme source d’énergie d’activation. C’est l’énergie d’activation nécessaire pour amener la vitesse de réaction hétérogène à la valeur que reflète l’intensité de courant. Les cinétiques est d’autant plus lente que le courant d’échange est plus faible. Il est donc nécessaire d’avoir une surtension d’activation plus élevée pour obtenir une valeur donnée de courant. Si le courant d’échange est très grand (courbe *a* de la *figure IV.2*), le système peut fournir des courants intenses, pour des valeurs infiniment petites de la surtension.

*IV.3.2. Cas des faibles valeurs de surtension (Résistance de transfert de charge)*

Pour des surtensions très faibles (*|η| << RT/αnF, RT/(1-α)nF*), on peut faire un développement limité au premier ordre des exponentielles de l’équation (IV.12). Ainsi le développement limité de l’expression ex est égal à 1 + x pour les faibles valeurs de x, d’où ex = 1 + x.

 (IV.13)

On obtient alors une loi linéaire de *I = f(η)* indépendant du coefficient de transfert de charge (*α*) analogue une loi d’Ohm (U = R.I). Le courant varie linéairement en fonction de la surtension dans un étroit domaine de potentiel autour du potentiel d’équilibre (Eéq).

On peut ainsi définir une résistance de transfert de charge Rtr (où résistance de polarisation) pour une surface unité, telle que :

 (IV.14)

Cette dernière relation (IV.14) montre simplement que plus la réaction de transfert est lente plus le courant d’échange est faible et plus la résistance de transfert de charge est élevée. Il donne une bonne mesure de la facilité du transfert électronique à l’interface électrode/électrolyte.

**Exemple** : - Pour α = 0.5, n = 1 et T = 298K

- Si I0 = 10-3A.cm-2 Rtc = ?

- Si I0 = 10-9A.cm-2 Rtc = ?

De plus, ce paramètre (Rtc) peut être déterminé expérimentalement si on trace I en fonction de η dans un étroit domaine de surtension (de potentiel). L’approximation linéaire reste valable (avec une erreur relative au plus de 2.5%) jusqu’à une surtension ± 20mV pour α = 0.5, n =1 et T = 298K.

|  |  |
| --- | --- |
| **Figure IV.3.** Courbe de polarisation I =f(E) aux faibles valeurs η (*approximation linéaire).*  |  |

*IV.3.3. Cas des grandes valeurs de surtension (Relation de Tafel)*

Pour les grandes valeurs de surtension (positives ou négatives), l’un des termes entre crochets dans l’équation (IV.12) est négligeable.

**Cas 1.** Pour une surtension anodique élevée, l’on a Ia >> Ic, le courant total (I) se réduit au seul terme de courant anodique :

, ou bien

Soit

ou bien (IV.15a)

**Cas 2.** Pour une surtension cathodique élevée, l’on a |Ic| >> Ia, le courant total (I) se réduit au seul terme de courant cathodique :

, ou bien

Soit (IV.15b)

Ainsi, le développent précédent conduit, dans des conditions particulières, à une relation qui a la forme de relation de Tafel, conformément à l’expérience. Les coefficients de Tafel (*Chapitre II, Relation II.13*, I=aeη/b) sont maintenant calculable à partir des relations (IV.15a et IV.15b).

Remarques:

- Si la cinétique d’électrode est assez rapide, le courant sera limité par le transfert de masse avant que la surtension ne soit assez élevée pour que la relation (IV.15) soit valable.de tels systèmes n’obéissent pas à la loi de Tafel, qui ne s’applique qu’en l’absence de transfert de masse. Si la cinétique d’électrode d’un système est, au contraire, assez lente et demande une surtension d’activation notable, la relation de Tafel est valable.

- Un comportement en accord avec la loi de Tafel est donc un indice de cinétique totalement irréversible. Pour e tels systèmes, le courant ne passe que si la surtension est élevée. L’échange d’électrons est alors unidirectionnel et ils sont, par conséquent cinétiquement irréversibles.

- Pour α = 0.5, n = 1 et T = 298K, la pente de Tafel est 0.118V, valeur que l’on considère parfois comme pente "typique de la droite de Tafel".

La courbe logI = f(η), appelée courbe de Tafel est un moyen commode d’évaluer les paramètres cinétiques. En générale, elle comporte une branche anodique et une branche cathodique. Comme le montre la figure IV.4, les extrapolataions de ces deux branches aux faibles valeurs de surtenstions se coupent sur l’axe des ordonnées au point log I0.

- A ces faibles valeurs de surtension, la courbe de Tafel diffère nettement de la droite de Tafel, car la réaction retour (antagoniste) n’est plus négligeable. Lorsque cette représentation est possible, elle permet de déterminer aisément le courant d’échange I0 et le coefficient de transfert α.

En résumé, il faut utiliser l’équation (IV.12) pour décrire la courbe de transfert lorsque la valeur absolue de la surtension est comprise entre 20 et 100mV, tandis que l’on peut utiliser les formes simplifiées pour η en dehors de ce domaine (approximation linéaire) pour les faibles surtensions et approximations exponentielles pour les grandes surtensions..

|  |  |
| --- | --- |
| **Figure IV.4.** Courbes de Tafel pour les branches anodique et cathodique de I = f(E) pour la réaction Оx + *e−*⮀ Red avec *α =* 0.5, T *=* 298K, et j0 = 10-6 A/cm2- |  |

**IV.4. Courbes de courant d’échange.**

D’après la relation (IV.4), le courant d’échange s’écrit :

(IV.4) 🢧

ou bien :

 (IV.17a)

ou sous forme logarithme décimale :

 (IV.17b)

Si CRed est constant, logI0 en fonction Eéq est une droite de pente et d’ordonnée à l’origine :

Le potentiel d’équilibre (Eéq) peut être modifié en changeant la concentration du réducteur en solution, celle de d’oxydant restent constante.

Nous pouvons également utiliser la relation (IV.6) sous sa forme logarithmique :

(IV.6) 🢧

 (IV.18)

On remarque que :

 (IV.19a)

ou

 (IV.19b)

**IV.5. Cinétiques très rapides. Comportement réversible**

Dans les sections précédentes nous avons traité le cas des systèmes ayant une surtension d’activation non négligeable. Un autre cas limite est celui où la surtension d’activation est nulle, c’est-à-dire le cas où le courant d’échange est très grand. Ceci correspond à une très grande constante intrinsèque de transfert de charge.

Après réarrangement, la relation (IV.11b) prend la forme suivante :

(IV.11b) 🢧

Si I0 est très grand devant I, le premier membre de la relation (IV.11b) tend vers zéro, et on a :

🢧

 (IV.20a)

En utilisant la forme (IV.1) de la relation de Nernst, il vient :

(IV.20) 🢧 = (IV.20b)

Soit sous forme logarithmique :

 (IV.21)

Ce résultat montre que le potentiel de l’électrode et la concentration des espèces Ox et Red à sa surface sont liés quel que soit la valeur du courant par une équation de Nernst.