**Chapitre V. Cinétique électrochimique en régime de diffusion ou de cristallisation**

Dans les chapitres précédents, nous n’avons considéré que les étapes réactionnelles autres que le transfert d’électrons (de charge) infiniment rapides. Pour discuter la cinétique en régime mixte, on va prendre en considération la théorie simplifiée développée au chapitre IV. L’expression phénoménologique du transfert de charge en présence d’un transport de matière par diffusion est donnée par (IV.11a) :

(IV.11a) 🢧 (V.1)

où la surtension total (η = ηtr + ηc) est la somme des surtensions de transfert de charge (ηtc) et de concentration (ηc).

Pour exploiter plus en détail cette équation (V.1), il faut expliciter les relations

**V.1. Régime mixte de diffusion-transfert**

 *V.1.1. Equation de surtension*

Dans ce cas, la vitesse d’apport par diffusion vers l’électrode des espèces électro-actives est du même ordre de grandeur que la vitesse de transfert de charge. Il en résulte que les concentrations au contact de l’électrode sont différentes de leurs valeurs COx et CRed au sein de la solution.

La migration (3ème mode de transport de matière, qui est définie comme étant le déplacement des espèces chargées sous l’effet de champ électrique dans l’électrolyte) étant éliminée par l’utilisation d’un sel support en forte concentration.

Pour évaluer les rapports de concentrations, en écrivant que, en régime stationnaire, le courant I de transfert est égale au courant transporté par diffusion (loi de Fick) soit :

 (V.2)

ou bien,

 (V.3)

où DOx et DRed sont les coefficients de diffusion des espèces Ox et Red, respectivement.

On introduit ainsi un courant limite de diffusion :

 (V.4a)

 (V.4b)

correspondant à la valeur maximale du flux de diffusion, c’est-à-dire à une concentration de l’espèce Ox et Red nulle dans le plan réactionnel.

En admettant que sont indépendants de I, on en déduit par utilisation des expressions V.3 et V.4 :

 (V.5a)

 (V.5a)

d’où l’on obtient l’expression des concentrations de Ox et Red dans le plan réactionnel:

 ou (V.6a)

 ou (V.6a)

En introduisant ces dernières expressions (V.6a et V.6b) dans la loi générale (V.1), il vient :

 (V.7)

Le courant d’échange I0 a évidemment la même expression qu’n régime de transfert de charge (pure), puisqu’elle correspond à *I=0*. De plus en supposant toujours que α et β sont indépendant de E.

Puisque dans l’expression (V.7), le courant total I figure dans les deux parties de cette relation, il faut donc réarranger cette expression. Il vient donc :

 (V.8)

Cette relation constitue la formule I = f(η) (V.8) lorsque la vitesse de réaction est contrôlée à la fois par le transfert d’électron et par diffusion (Régime mixte).

*V.1.2. Cas particuliers*

Puisque l’expression V.8 représente le cas où la vitesse de réaction est contrôlée à la fois par le transfert d’électron et par diffusion (Régime mixte), on peut retrouver donc les deux les deux cas particulier (cas limites) où la vitesse de réaction est contrôlée :

- Soit par le transfert de charge (surtension de transfert de charge, ηtr).

- Soit par la diffusion seul (surtension de concentration, ηC),

 **(A)** Le processus est contrôlé par le transfert de charge.

 Dans ce cas en faisant tendre I∞,a et I∞,c vers l’infinie (système infiniment rapide). Ceci conduit immédiatement à la loi de Bulter-Volmer (IV.12, Chapitre IV) dans laquelle η est remplacé par la surtension de transfert de charge (ηtr).

 (IV.9)

**(B)** Le processus est contrôlé par la diffusion.

Le second cas limite de la relation (V.8) correspond au régime de diffusion pure. Ce régime correspond au cas où l’étape de transfert de charge est infiniment rapide par rapport à l’étape de diffusion. Cet état est atteint lorsque I0 ⭢ ∞. L’expression (V.8) devient alors :

 (V.10a)

Si on simplifie I0, et on fait tendre I0 vers l’infinie, on obtient :

 (V.10b)

En divisant par et en remarquant que le processus de transfert charge étant à l’équilibre, on donc α + β = 1, il vient donc :

 (V.10c)

Ce qui conduit à l’expression de la surtension de concentration ηC:

 (V.11)

Ou bien, en appliquant les expressions (V.5a) et (V.5b), on obtient :

 (V.12)

Cette dernière relation (avec ηC = E - Eéq) correspond à l’équation d’une vague polarographique dite « réversible ». Elle possède un seul point d’inflexion pour :

 (V.13)

Dont la tension E1/2 (dite tension de demi-vague) correspond à une surtension :

 (V.14)

****

**Figure V**. Courbe I =f(E) polarographique.

La potentiel de demi-vague E1/2 est égale au potentiel d’équilibre Eéq du système pour les concentrations COx et CRed, augmentée de la surtension η1/2 que nous venons de calculer. On a donc :

 (V.15)

*V.1.3. Approximation linéaire*

Comme montré au chapitre IV, on peut développer pour η voisin de zéro, l’expression I = f(η) par approximation linéaire (ex = 1+x). On obtient donc :

(V.15) 🢧 (V.16)

Après simplification de la relation (V.16), on obtient :

 (V.17)

Cette dernière relation ressemble à la relation de Loi d’Ohm, où :

 (V.18a)

Cette résistance totale est la somme de deux résistances :

 (V.18b)

 (V.18c)

**V.3. Régime mixte de transfert-cristallisation**

*V.3.1. Processus élémentaires*

La formation d’un dépôt métallique par voie électrolytique fait intervenir les processus suivants dans les premières étapes de croissance de dépôt.

Ion solvaté

Transport

Ion solvaté

Adsorption

Adion

Diffusion superficielle

Atome

Double couche électrique

Nucléation et croissance

Transfert de charge et solvatation

L’adion est un intermédiaire de réaction qui diffuse vers un site de croissance où il s’incorpore au réseau métallique.

Nous n’envisagerons que le cas particulièrement simple de la réduction ‘un cation à l’état métallique selon :

 (V.19)

Admettant que le processus global représente par la réaction précédente (V.19) peut se décomposer en deux étapes ;

Transfert:

Cristallisation:

Cette deuxième étape est caractérisée par une constante de vitesse de cristallisation (kc, réaction directe) et une constante de vitesse de redissolution du métal (kd, réaction inverse).

Nous admettons en outre que la 1ère étape est d’ordre 1 par rapport à tous les constituants, tandis que la 2ème étape est d’ordre 1 par rapport aux adatomes (de gauche à droite) et aux sites libres (de droite à gauche), mais qu’elle est d’ordre 0 par rapport au solide M cristallisé.

*V.3.2. Equation de la surtension*

Il alors dans l’expression su courant de transfert faire intervenir la concentration en adatomes [M] ainsi que la concentration en sites libres (N – [M]). N est le nombre total de sites initialement disponible sur la surface. On a donc :

 (V.20)

ou bien,

 (V.21)

Comme dans le cas de régime mixte transfert-diffusion, on va tout d’abord déterminer la valeur de concentration en adatomes [M] au contact de l’électrode en écrivant que l’état stationnaire est atteint, d’où :

 (V.22)

ou,

 (V.23a)

Remarque : Quand le courant est nul, c’est-à-dire quand le système est en équilibre (I = 0), la concentration en adatome vaut :

 (V.23b)

Comme c’est toujours elle qui intervient dans l’expression du courant partiel d’oxydation, il faut, pour retrouver la convention que la concentration (activité) de l’espèce électro-active solide pure est égale à 1, que [M]éq = 1.

 🢧 (V.24)

En régime mixte stationnaire, on a donc :

 (V.25)

D’où,

 (V.26)

et le courant vaut:

(V.21) 🢧 (V.27)

Le courant d’échange (pour I = 0) est donné par :

 (V.28)

D’où,

 (V.29)

La résolution en I de cette dernière expression conduit à :

 (V.30)

Toutes les expressions et les courbes correspondantes sont absolument analogues à celles obtenues en régime mixte transfert-diffusion, les quantités nF(kc +kd) et nFkc(kc + kd)/kd jouant le rôle de densités de courants limite anodique et cathodique respectivement. Ce résultat est d’ailleurs tout à fait normal, car le phénomène de cristallisation peut, dans certaine mesure, être considéré comme une diffusion vers le métal.

*V.3.3. Résistance de polarisation de cristallisation*

En développant au 1er ordre comme nous l’avons fait plus haut, l’équation de surtension (V.30) on fait apparaitre une résistance de polarisation de cristallisation. Ce calcul conduit à :

 (V.31a)

Ce qui montre que la résistance de polarisation de cristallisation est égale à:

 (V.31b)

Cette résistance est place en série avec la résistance de transfert de charge Rtr.

*V.3.4. Régime pur de cristallisation*

Comme pour pur de diffusion, on peut obtenir l’équation cinétique d’un régime pur de cristallisation en faisant tendre I0 vers l’infini dans la formule (V.30). Il vient après simplification :

 (V.32)

En résolvant en η on obtiendrait une expression tout à fait analogue à la relation (V.11).