

Électrochimie : À savoir!

Anode = oxydation

Pile $\Leftrightarrow$ Anode = $\ominus$ et Cathode = $\oplus$

Cathode = réduction

Electrolyse $\Rightarrow$ on inverse les pôles!

Double couche : $\sim 100 - 400 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$

Distinction entre réactions faradiques et non faradiques $\rightarrow$ ϕ réaction électrochimique (double couche + transport de matière).

$$N_c = -\frac{ic}{nFA} = -\frac{j_c}{nF}$$

$$\frac{v_a}{a} = \frac{i_a}{nFA} = \frac{i_a}{nF}$$

$i < 0$ réduction

$i > 0$ oxydation.

α = coefficient de transfert / symétrie $0 < \alpha < 1$

α proche de 0 : état de transition proche des réactifs
 α proche de 1 : idem mais pour produits

Relation de Butler Volmer :

$$i = nFAk_0 \left([\text{Red}]_{\text{électrode}}^{v_{\text{red}}} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)} - [\text{Ox}]_{\text{électrode}}^{v_{\text{ox}}} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(E-E^0)} \right)$$

Transport de matière :

Modes de transport : collectif ou individuel

Convection : forcée (par courant imposé ou autre mouvement) naturelle ($\text{grad } T$ ou P).

Diffusion : mouvement sous influence de $\text{un grad } c$ ou $\text{grad } \mu \rightarrow$ espèces électroactives.

Migration : mouvement sous l'action d'un $\vec{E} \rightarrow$ espèces chargées.

Sel de fond : 100x plus concentré que l'espèce électroactive, haute solubilité et ϕ réactivité.

Loi de Fick : $\vec{j}_k = D_k \text{ grad } c_k$ D_k = coefficient de diffusion : $D_k = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{sol}}}$ η = viscosité dyn. r_{sol} = rayon de l'espèce solvatée

Nombre de transport: $t_k = \frac{|z_k| c_k u_k}{\sum |z_l| c_l u_l}$

z_k = charge de k . u_k = mobilité de k .
 c_k = concentration de k

$0 < t_k < 1$ et $\sum_k t_k = 1$.

Couche de diffusion: dépend de la distance à l'électrode X

Si $X \geq \delta \rightarrow$ concentration = concentration en solution.

Si $X < \delta \rightarrow$ concentration = concentration aux abords de l'électrode.

$$\left. \begin{aligned} j_0(x, t) &= -D_0 \frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial j_0}{\partial x} &= -\frac{\partial C_0}{\partial t} \end{aligned} \right\} D_0 \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial C_0}{\partial t}$$

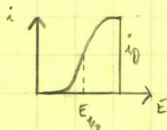
Avec convection $\rightarrow$ régime stationnaire

∅ convection $\rightarrow$ régime transitoire

Méthodes électrochimiques.

Régime stationnaire:

- Electrode à disque tournant.

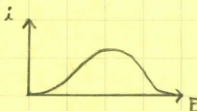


vitesse de balayage $\uparrow$, pente plus abrupte.

Loi de Levich: $\delta = \frac{D}{m} = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$

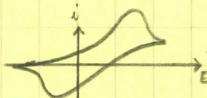
Régime transitoire:

- Voltampérométrie linéaire

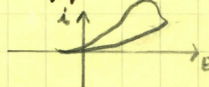


cinétique lente = applatissement de la courbe

- Voltampérométrie cyclique.



vitesse de balayage $\uparrow$, max de la courbe élargi.



$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Réversible et rapide

Si deux couples, 2 bosses de plus
(un max et un min par couple).

Irréversible et lent.

Techniques d'analyse :

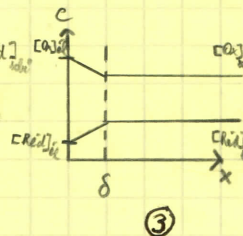
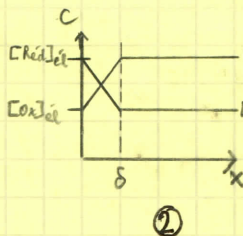
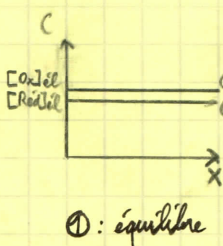
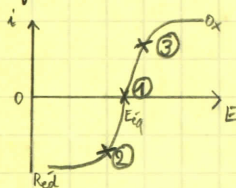
- Potentiométrie : - détermination de E sur une électrode indicatrice.
- Nernst
- dosages.

ex : Mélange de couples.

- Amperométrie

ex : dosage à potentiel imposé.

Régime stationnaire



Σ limitations par le transport.

$$i = i_0 \left[e^{(1-\alpha) \frac{nF\eta}{RT}} - e^{-\alpha \frac{nF\eta}{RT}} \right]$$

Rappel : $\eta = E - E^0$

Si $\eta \rightarrow +\infty \Rightarrow i_0 e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} = i$

Si $\eta \rightarrow -\infty \Rightarrow i_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta}$

Représentation de TAFEL : $\ln(i) = f(\eta)$.

Point d'intersection : $\ln(i_0)$.