

Cinétique électrochimique

Biblio: - Electrochimie, concepts et applications, Niomandre

- Cours P. Vérot

Chimie

- Tout-en-un 2^{ème} année PC/PC*, Ribeyre

- Tout-en-un Chimie⁺, PC/PC*, Fasset

- BUP, électrolytes "chlore-soude", n° 698, Novembre 1987.

- Chimie Physique, Atkins

- Girault, chap 6 (applications).

I) Introduction

A) Def de la vitesse d'une réaction électrochimique

Soit la réaction $\nu_0 O + n e^- \rightleftharpoons \nu_a R$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_0} \frac{dn_0}{dt} = \frac{1}{\nu_a} \frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dq}{dt}$$

→ vitesse surfacique: $v_s = -\frac{1}{nFA} \frac{dq}{dt} = -\frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}$

→ vitesse globale: $v = v_c - v_a = -\frac{i_c + i_a}{nFA} = -\frac{i}{nFA}$ ac $i = i_a + i_c$

B) Courbes $i = f(E)$

→ montage à 3 électrodes en stat^{ne}.

* Processus faradique et non faradique: $i = i_{\text{farad}} + i_{\text{non farad}}$

↳ = kt transf. de ch. qui n'est pas associé à transf. X_g .

↳ double couche électrostatique: Modèle de Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern

* Etape réact^{ne} électrostatique:

- transport de masse (jamais lim si esp = solide ou solvant); si lim → palier de diff.

- transfert de charge (= transfert des e^- par effet tunnel).

R_g: Qd $i=0 \rightarrow$ syst. électrostat à l'éq $\Rightarrow v_c = v_a$. Pot^o associé = Pot^o à courant nul
 = pot^o d'eq donné par relat de Nernst.

* Syst électrostat = couple d'oxydoréduct ⊕ matériau conducteur sur lequel le couple est étudié.

\Rightarrow syst lent ou rapide \rightarrow surtension ou non.

(Surtension couples eau: Fosset p328)

(abaisse^t surtension Cl₂/Cl⁻ procédé chloro-soude: BUP + Xind^e Perrin)

\hookrightarrow surtension seuil = pour syst lent: surtension $\eta = E - E_{th}$ à appliquer pour obs courant d'intensité seuil, i_{seuil} , donné. (valeurs de Ribeyre p313)

* Fortes surtensions \rightarrow régime diffusif \rightarrow paliers de diff dont intensité dépend: (en Ribeyre p313)

- du nbre d'e⁻ échangé
- de la []^o en exp. conso
- du coeff de diff

\rightarrow Equat^o de Levich (\rightarrow i et exp. couche diff.)

II) Transport en solution

A) Modes de transport

* Migration = ss applicat^o chp électrostat \rightarrow ions soumis à force électrostat \rightarrow mis en movt.

\hookrightarrow force Coulombienne + Stokes $\Rightarrow \vec{v}_{i,lim} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r} \vec{E} = u_i \vec{E}$
 \hookrightarrow valeurs de Athias p761

Nombre de transport: contributeur de chaque ions au transport du courant:

$$t_i = \frac{\vec{j}_i \cdot \vec{j}}{\|\vec{j}\|^2} = \frac{I_i}{I} \quad \sum_i t_i = 1$$

avec \vec{j}_i = flux de charge = $z_i F \vec{j}_{m,i}$ et $\vec{j} = \sum \vec{j}_i$
 \hookrightarrow densité de flux molaire = $\frac{dn_i}{dS dt}$

Si uniquement transport par migration: $t_i = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_k c_k z_k u_k}$

* Diffusion ^{due au gdt de []°} → Zoi de Fick: $\vec{J}_{i, \text{diff}} = -z_i F D_i \text{grad } c_i$

* Convect° = lié aux mots globaux du fl. mais électroneutralité
densité de
→ courant tot. transportée par convect = 0.

B) Conductivité (G & électrode car & de réact. électroact.) ^{unité de G}

* Grandeur mesurée = conductance: $G = \frac{1}{R} = \frac{S}{l} \sigma = k \sigma$

Rq: courant alternatif pour ne pas former double couche (→ condensateur chargé) + ∅ modif°
composit milieu.

* Conductivité molaire ionique et loi de Kohlrausch: $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ ^{mol. m⁻³}
↳ grandeur électrique mesurable liée à mobilité ions: $\lambda_i = |z_i| F u_i$

(table λ_i cf
cours P. Vost)

Rq: - λ_i° = conduct. molaire ionq lim. standard = $\lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i$

- λ_{H+}, λ_{HO-} → λ_{autre} → Mécanisme de Grotthius (Atkins p 762)
- Pour alcalin, il faut prendre en compte sph de solvatat° (pas juste rayon = λ_{H+} < λ_{K+})
- Experimental° on ne mesure que conduct. molaire: $\Lambda_m = \frac{\sigma}{C_{\text{électrolyte}}}$

* Electrolytes forts / faibles → partiell° dissocié (loi de dilut d'Ostwald (cours P. V.))

↳ loi phénoménologique de Kohlrausch: $\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - k \sqrt{C_{\text{électrolyte}}}$ (Atkins p 759)
↳ effet électrostatique + de relaxat de l'atm. ionq.

* Nombre de transport de migrant et rôle de l'électrolyte support
(= électrolyte inerte électroact° et très concentré)

$$t_{m, i} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_k \lambda_k c_k}$$

- Electrolyte supp permet:
- ↑ conduct. solut° (→ chute ohm°)
 - supp contri° des esp. électroactives au courant de mig°.
 - fixe force ionq I↑ → fixe coeff d'act. et évite effets capacitifs à l'interface métal/solut°.

* Stabilité et pot^e de jonction (cours N.V. + Niomandre p 62-63)

III) Courbe $i = f(E)$ (Gisault chap 7) (Ex p 320 Ribeyre)

Chimgene

A) Transport de charge (Gisault p 268-275)

Analogie ac cinétique homogène: $v_a = k_a [\text{Red}]_0$ et $v_c = k_c [\text{Ox}]_0$.

$$\rightarrow i = i_a + i_c = nFA (v_a - v_c) = nFA (k_a [\text{Red}]_0 - k_c [\text{Ox}]_0)$$

Ré: Pour connaître $i = f(E)$, il faut connaître $k_{a/c} = f(E)$.

* Relation de Butler-Volmer (Niomandre p 78-82)

↳ déf coeff de transfert de charge α : quantifie sym de l'E.T. / sens de transf. e⁻.

$$\text{Relat de B-V: } i = nFA k^0 \left([\text{Red}]_0 \exp\left(\frac{\alpha_a nF(E-E^0)}{RT}\right) - [\text{Ox}]_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c nF(E-E^0)}{RT}\right) \right)$$

Rq: Pour couples rapides on peut retrouver: $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0}\right)$

$$\hookrightarrow E - E^0 = (E - E_{eq}) + (E_{eq} - E^0) = \eta + E_{eq} - E^0 \Rightarrow i = i_0 \left(\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_{eq}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF\eta}{RT}\right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_{eq}} \exp\left(\frac{-\alpha_c nF\eta}{RT}\right) \right)$$

* Courant d'échange (i_0): valeur courant anodique pour $\eta = 0$.

↳ si i_0 élevée $\Rightarrow k^0 \uparrow$ \Rightarrow syst rév \Rightarrow transf. e⁻ rapide

↳ si $i_0 \downarrow \Rightarrow k^0 \downarrow \Rightarrow$ " inverse \Rightarrow " " lent.

$$\log(|i|) = f(\eta)$$

\Rightarrow Construction des droites de Tafel ac DL pour η ptt ou $\eta \gg 1$. (Niomandre p 120)

⚠ Bien utiliser les pts limites par transf. e⁻ (mais pas ceux correspondant au palier de diff^o)

B) Transport de matière (Niomandre chap 5) (Gisault p 275-280)

Loi de Faraday: $j_a = nF J_{red}$

avec Loi de Fick $J_{red} = -D_{red} \frac{d[\text{Red}]}{dx} \Big|_{x=0}$

$$\Rightarrow j_a = -nF D_{red} \frac{d[\text{Red}]}{dx} \Big|_{x=0}$$

Ré: $[\text{Red}](x) =$ inconnu.

* Modèle convecto-diffusif de Nernst : ds couche de diff : transport de masse = uniq^t diff^o. En rég. perm → profil de []^o = linéaire.

$$\Rightarrow \left. \frac{d[Red]}{dx} \right|_{x=0} = \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0}{\delta} \quad \text{OdeG: } \delta \approx 100 \mu\text{m}$$

$$\Rightarrow i_a = nFA \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0}{\delta} = i_{a,\infty} \left(1 - \frac{[Red]_0}{[Red]_{\infty}} \right) \quad \text{ac } i_{a,\infty} = nFA m_{red} [Red]_{\infty}$$

courant max de diff^o

$$m_{red} = \frac{D_{red}}{\delta} = \text{cote de vitesse de transport de mat}^{re}$$

Rq: - Courant palier de diff^o ($i_{a,\infty}$) \propto [esp électroact en solut] → dosage au capteurs électroxy.

- Pour syst rapide → électrode = état de quasi-éq. car []^o uniq^t contr. par transp. de mat^{re}

→ relat^o de Nernst possible : $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \right)$

$$\Rightarrow E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{c,\infty}}{i_{a,\infty} - i} \right)$$

$$\text{ac } E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_{red}}{m_{ox}} \right)$$

↳ pot^o de 1/2 vague (déf pour $i = \frac{i_{a,\infty} + i_{c,\infty}}{2}$)

* Exp. couche de diff^o = Loi de Levich : $\delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$
(Girault p 280-282)

C) Contrôle mixte (Monmandre p 111-112)

- si $k^{\circ} \gg m$ → syst révo / rapide
- si $k^{\circ} \ll m$ → syst inév / lent
- si $k^{\circ} \approx m$ → quasi-rév / mixte

$$\left. \begin{array}{l} m = \frac{D}{\delta} \\ D \approx 10^{-9} - 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ \delta \approx 100 \mu\text{m} \end{array} \right\} \text{OdeG:}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{i} = \frac{1}{i_{TC}} + \frac{1}{i_m} \quad \text{transf mat}^{re}$$

(Monmandre p 123)

* Profil de []^o → cf cours P.V.

D) Potentiel mixte (Ribeyre p 324)

= qd 1 seule ds 2 esp. du couple présent → potent^o à courant nul → réact^o impliquant couples d'oxydoréd^o ≠ → pot^o mixte (E_m) ($j = j_a + j_c = 0$)

Rq: E_m peut é mal déf (si zone pot^o étendue ac $j=0$) → titrage prendre pot^o après avoir versé 1^{er} goutte de solut titrante.

E) Courbe $i=f(E)$ solvant et domaine d'électroinactivité (en eau: ^{comme P.V.} Fosset?,
Ribeiro?
p323

* mes du solvants

↳ déf. domaine d'électroinactivité