

LC 8 : Cinétique électrochimique

Element imposé : Modèle de Butler-Volmer, courbes i/E , cinétique limitée par transfert de charge ou par transport de matière

Niveau : L2/L3 (en fonction de comment on détail Butler-Volmer)

Biblio : - Cours Martin Vérot

- Electrochimie, concepts et applications, Miomandre
- Chimie Tout-en-un PC-PC*, Fosset

→ Programme python : tracer courbes i/E

Pré-requis : - Courbes i/E : forme, comment les obtenir, applications (L2)

- Cinétique : loi de vitesse, postulat de Hammond (L1)
- Equation de Fick (L2)
- Thermochimie : lien entre G et E (L2)
- Relation d'Eyring et théorie de l'état de transition (L3) (si on explique B-V en détail)

Intro péda :

Leçon assez mathématique, calculs = pas ce que les élèves doivent retenir le plus donc en partie sur diapo et seront juste commentés.

Plus important = comprendre le sens chimique derrière les équations → on commentera bien les expressions finales obtenues

Intro :

I) Loi de vitesse

(cf Miomandre p.74-77 ; Fosset p. 328)

- On s'intéresse à la réduction du Fe(III) en Fe(II) : écrire $\frac{1}{2}$ équation
- Expression vitesse à l'anode et à la cathode
- Lien courant-vitesse
- Expression courant total

II) Cinétique limité par le transfert de charge

A) Modèle de Butler-Volmer

(cf cours M. Vérot ; Miomandre p. 77-82)

- Basé sur théorie de l'ET : expression des constantes de vitesse
- influence de E sur l'enthalpie libre → modification enthalpie libre d'activation
- Schéma (Miomandre p. 79)
- Expression énergie libre d'activation anodique et cathodique avec introduction du coefficient de transfert de charge α (sans unité et entre 0 et 1)
- Expression des constantes de vitesse
- Expression de k° à l'équilibre ($E = E^\circ$) + $i(k^\circ)$
- à $E=E_{th}$: $v_c = v_a$ → $i_c = i_a = i_0$ → expression de i_0 à réinjecter dans expression de i

B) Allure des courbes i/E

- Faire courbe i/E avec python : paramètre : i_0 et $\alpha_a = 0,5$ (cas général)

- Faire varier i_0 : si plus grand → système rapide (rappel définition à l'oral)
si plus faible → système lent
- Comment connaître ce i_0 → faire droites de Tafel (Miomandre p. 119-120 + cours M. Vérot)

Tr : On a expliqué une partie des courbes i/E mais vous avez vu que l'on peut avoir des paliers pour des tensions très grandes ou petites et de même sur les droites de Tafel, on voit qu'aux fortes surtensions on n'est plus linéaire → changement de régime

III) Cinétique limitée par le transport de matière

→ rappel $\frac{1}{2}$ équation de la réduction du Fe(III)

A) Diffusion et courant de diffusion

(cf Fosset p. 332 ; Miomandre p. 95)

- Equation de Fick à la cathode
- Lien entre J et i → expression de i cathodique en fonction de la concentration en $d[\text{Fe(III)}]/dx$
- Par analogie, on a i anodique en fonction de la dérivée de $[\text{Fe}^{2+}]$

Tr : Comment connaître le profil de concentration ?

B) Modèle convecto-diffusif de Nernst

(Miomandre p. 101-104 ; cours M. Vérot)

- Schéma du milieu réactionnel près et loin de l'électrode (cf Miomandre p. 104)
- Hypothèse modèle (profil linéaire dans la couche de diffusion), régime permanent
- Expression de i cathodique en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]$
- Simplification si $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0$ + définition et expression de i infini
- Expression de i en fonction de i infini

C) Courbes i/E

- Expression de E en fonction de i , $i_{a,\text{infini}}$ et $i_{c,\text{infini}}$ et $E^{1/2}$ (+ donner déf de $E^{1/2}$) (Miomandre p. 122-123 + cours M. Vérot)
- Tracer courbe i/E avec python → on ne s'intéresse plus à la partie centrale mais que aux extrémités

Ccl :

Ouv : Régime mixte, autres modes de transport (migration, convection)

Rq : - Essayer de ne pas faire trop de maths au tableau

- couche de diffusion = 100 μm environ