

# Fiche revision Electrochimie I

## - Thermodynamique Electrochimique

- Oxydant: capte  $e^\ominus$   $\rightsquigarrow$  Oxydation: liberation d'un  $e^\ominus$
- Reducteur: libere des  $e^\ominus$   $\rightsquigarrow$  Reduction: Gain d'un  $e^\ominus$
- Potentiel d'electrode absolu:  $E = \varphi_{\text{cond}} - \varphi_{\text{sol}}$ .

## \* Types d'electrodes

- 1<sup>er</sup> espece: metal dans solution meme ion metallique ( $\text{Cu}$  ds  $\text{Cu}^{2+}$ )
- 2<sup>e</sup> espece: metal avec sel peu soluble ( $\text{AgCl}/\text{Ag}$ )
- 3<sup>e</sup> espece: metal inerte, 2 espece et solution ( $\text{Pt}$  ds  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ )

## \* Cellule electrochimique:

$$e = E_z + E_j - E_1 = E_z - E_1 \quad (\text{si } E_j = 0)$$

$$\Delta_r G = -n \mathcal{F} e$$

- Enthalpie libre electrochimique:  $\tilde{G} = \sum \nu_i \mu_i$   
 $= \sum \nu_i (\mu_i + z_i \mathcal{F} \varphi_i)$

$$\hookrightarrow \text{à l'eq } \Delta_r \tilde{G} = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = -\sum z_i \mathcal{F} \varphi_i \nu_i$$

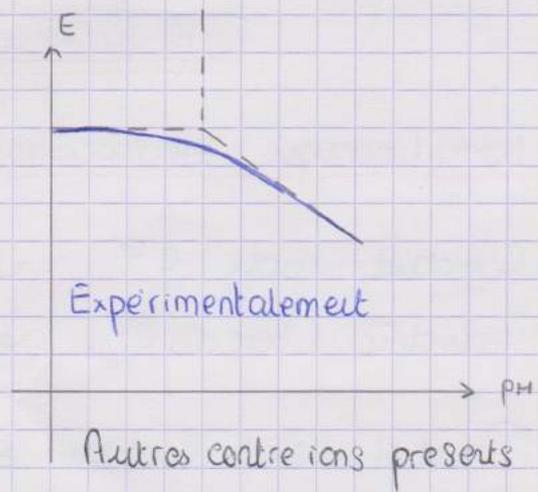
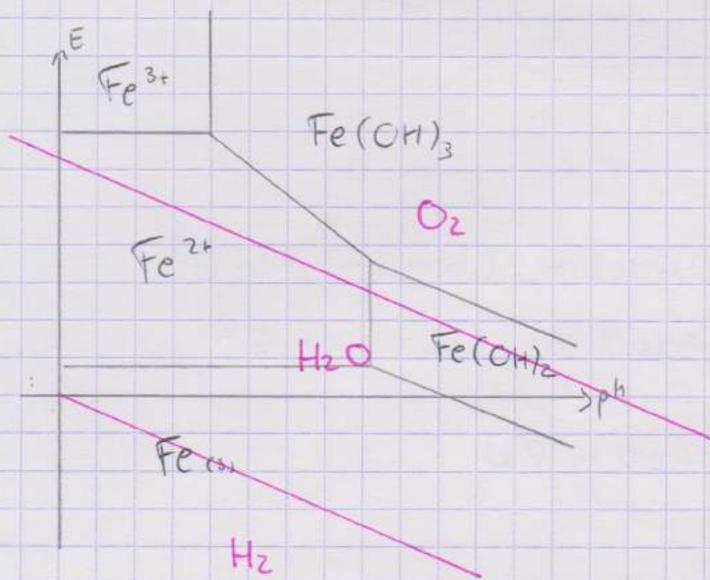
- Nernst:  $E = E^\ominus + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})} \right)$  %ESH:  $\text{Ox} + \frac{n}{2} \text{H}_2 = \text{Red} + \text{H}^\ominus$

$$\hookrightarrow K^\ominus = e^{\frac{n\mathcal{F}}{RT} (E_z^\ominus - E_1^\ominus)}$$

⚠ La complexation peut changer les zones de predominances

## • Diagramme E - pH (Pour baux)

- On ne considere que les oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou les hydroxydes ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )
- Concentration frontieres: • en especes  $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = \text{ctr}$ 
  - especes totales  $[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = \text{ctr}$  et  $[\text{I}_2] = [\text{I}^-]$
  - elements  $[\text{I}] = 2[\text{I}_2] + [\text{I}^-] = \text{ctr}$  et  $[\text{I}^-] = 2[\text{I}_2]$

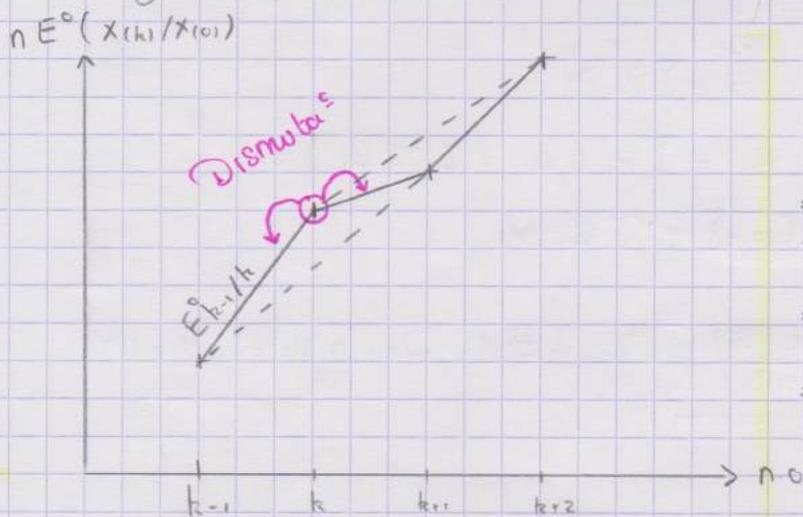


- Solides : domaines existence ( $Fe_{(s)}$  : immunité,  $Fe(OH)_2$  : passivation)
- Soluble : domaines predominance ( $Fe^{2+}$  : corrosion)

⚠ Dosage  $PnO_4^-$  :  $PnO_4^-$  toujours dans burette sinon  $PnO_4^- + Pn^{2+} \rightarrow 2PnO_2$

⚠ Uniquement info therme mais on n'a pas la cinétique (peut être lente)

### • Diagramme Frost :



$$\Delta_r G_{1/2}^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ$$

$$\Rightarrow n E^\circ(X(h)/X(o)) = -\Delta_r G^\circ / \mathcal{F}$$

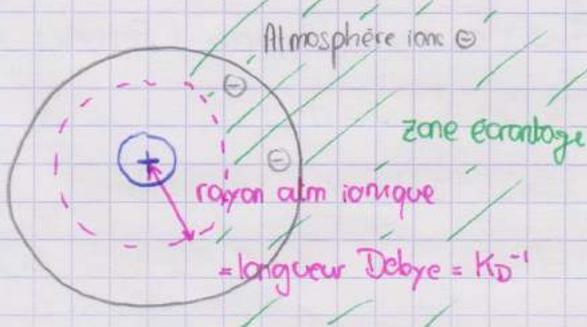
$$\Rightarrow \text{pente} = E^\circ(X(h)/X(o))$$

$\Rightarrow$  pt dessus tgt  $\Rightarrow$  dismutation

### • Ecart à l'idealité

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i/c^\circ) + RT \ln(\gamma_i)$$

= travail pour amener ion de l' $\infty$  dans une atmosphère chargée



$$\bullet c \uparrow \Rightarrow K_D^{-1} \downarrow$$

$$\bullet \epsilon_r \uparrow \Rightarrow K_D^{-1} \uparrow$$

$$F_{elec} = \frac{q q'}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2}$$

# Fiche revision electrochimie II

## Loi de Debye - Huckel

$$\log(\gamma_i) = - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

$$\text{avec } I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

↳ pour I faible :  $\log(\gamma_i) = - 0.5 z_i^2 \sqrt{I}$ .

⚠ Pour des concentrations trop grande ne fonctionne plus.

## Cinétique electrochimique.

### vitesse reaction:

$$v = \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{\nu_{ox}} \frac{dn(ox)}{dt} = \frac{1}{\nu_{red}} \frac{dn(red)}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn(e^-)}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dq}{dt} = - \frac{i}{nF}$$

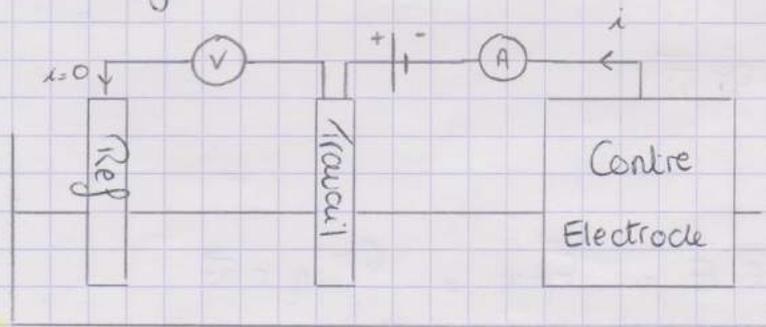
### vitesse surfacique:

$$nFS = nS_c - v_a = - \frac{i}{nFS} = \frac{i_a - i_c}{nFS}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} v_a = i_a / nFS \\ v_c = -i_c / nFS \end{cases}$$

⇒ Convention IUPAC:  $i \geq 0$  par oxydation  
 $i \leq 0$  par reduction.

## Pontage 3 electrodes



- il faut  $i = 0$  de ref
- ↳ evite de l'abimer
- ↳ sinon mesure fausse
- Grosse CE : peu limitant.

⚠  $i = i_{f,ox} + i_{non-f,ox}$   
 $e^-$  ↑  
 courant effet capacitif

⇒ double couche elec

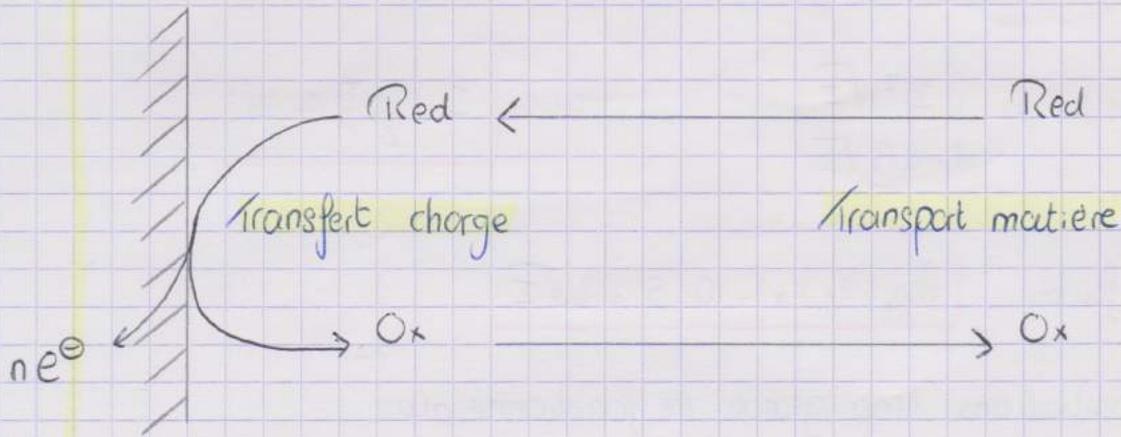
Electrode



Modele Helmholtz

Gouy-Chapman  
 Stern.

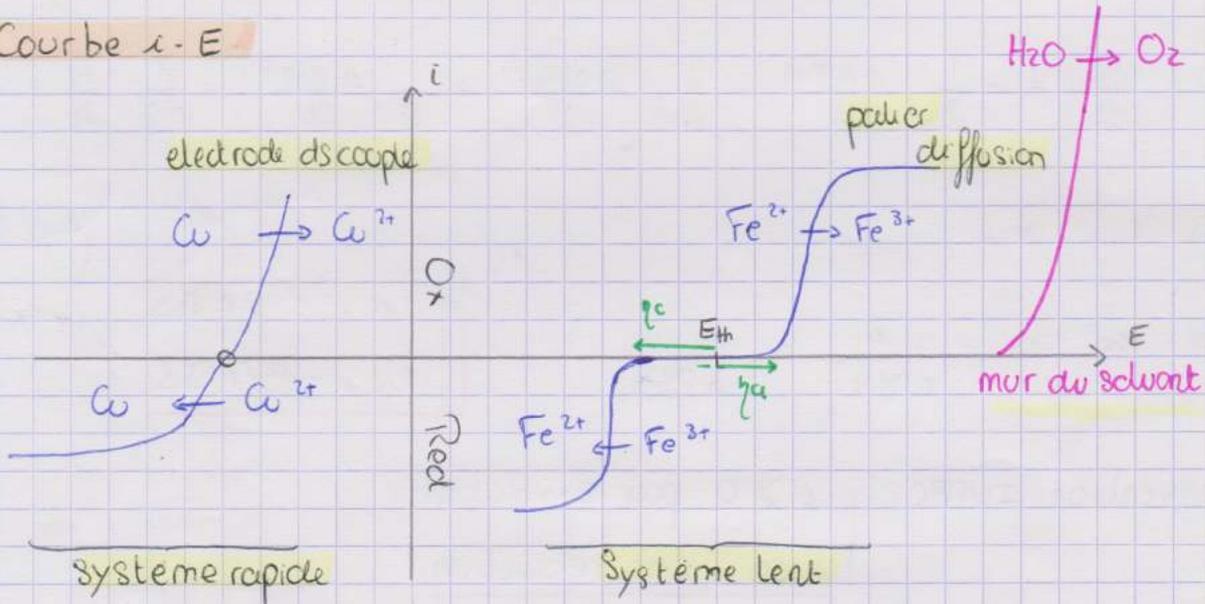
• Reaction électrochimique:



↳ transfert charge : Butler Volmer

↳ transport matière: convection, diffusion, migration.

• Courbe  $i-E$



⚠ Une surtension est valable à un courant seuil donné  $i_{seuil}$

- Densité de courant:  $\vec{j}_i = z_i \mathcal{F} \vec{v}_i$

\* Migration:

• permanent:  $\vec{F}_{ele} = z_i e \vec{E} = - \vec{F}_{prot} = 6\pi \eta r \vec{v}$

↳  $\vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi \eta r} \vec{E} = \mu \vec{E}$

$\mu$ : mobilité

$\Rightarrow \vec{j}_i = z_i \mathcal{F} c_i \vec{v}_i = z_i \mathcal{F} c_i \mu \vec{E} = \frac{z_i^2 \mathcal{F} c_i}{6\pi \eta r} \vec{E} = \vec{j}_i$

## Fiche electrochimie III.

• Nombre transport :  $t_i = \left\| \frac{\vec{j}_i}{\vec{j}} \right\| = \frac{|z_i| u_i}{\sum_k |z_k| c_k u_k} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum \lambda_k c_k} = t_i$

\* Diffusion :  $\vec{j}_i = -z_i F D_i \text{grad } c_i$

\* Convection :  $\vec{j}_i = z_i F c_i \vec{v}$

↳  $\vec{j}_{\text{stat}} = \vec{0}$  : on ne le prend pas en compte

⚠ Pour  $H^+$  ou  $OH^-$  : mecanisme Grotthius : passage  $H^+$  de  $H_2O$  en  $H_2O$

- Loi de Kohlrausch :

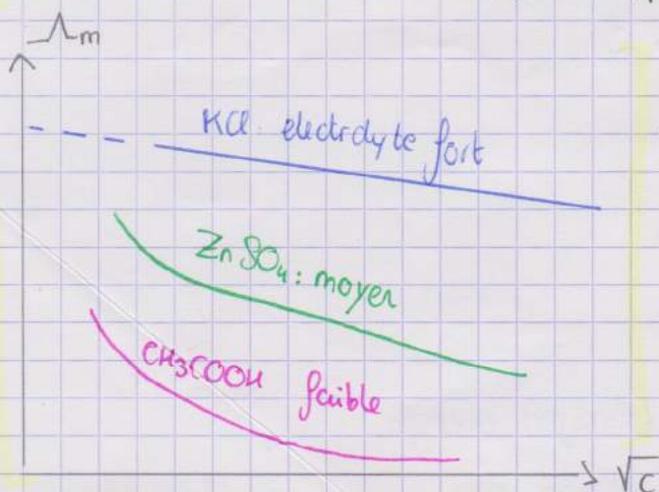
$$\sigma = \sum \lambda_i c_i$$

avec  $\lambda_i = |z_i| F u_i \xrightarrow{c \rightarrow 0} \lambda_i^0$

⇒ Experimentalement on mesure  $\Lambda_m = \sigma / c_{\text{electrolyte}}$

• Kohlrausch :  $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k \sqrt{c}$  ( $\Lambda_m^0 = \lambda^{+0} + \lambda^{-0}$ )

↳ racine carré car : effet electrophoretique (frottement)  
 } effet retard au polarisation



⇒ Electrolyte support = fort

↳ fixe force ionique

↳ diminue chute ohmique

↳  $u^+ \approx u^- \Rightarrow E_{\text{jonction}} = 0$

(KCl;  $KNO_3$ )

↳ electrolyte support (inactive) ⇒  $t_{i, \text{mig}, \text{actif}} \ll 1$

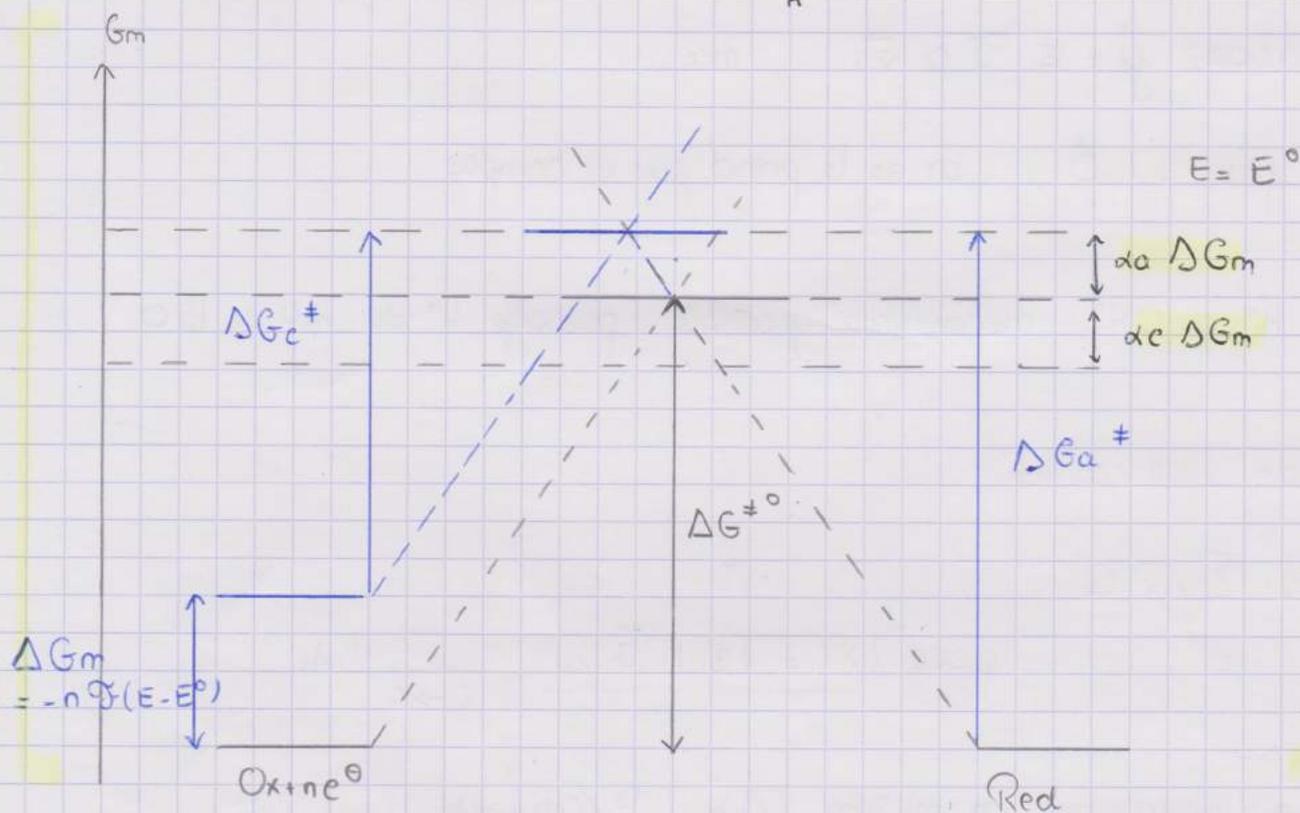
⇒ especes actives uniquement par diffusion

\* Transfert de charge (à l'électrode)

$i = n F S (k_a [Red]_{x=0} + k_c [Ox]_{x=0})$

↳ Théorie Etat Transi<sup>s</sup>:

$$\begin{cases} k_a = K_a \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT} \\ k_c = K_c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \end{cases}$$



↳ pour  $E < E^\circ$ , pour  $Ox + ne^\ominus$

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \Delta_{E^\circ \rightarrow E} (\tilde{\mu}_{Ox} + \tilde{\mu}_{e^\ominus}) \\ &= z_{Ox} F (\psi_{sol, E} - \psi_{sol, E^\circ}) - n F (\phi_{n, E} - \phi_{n, E^\circ}) \end{aligned}$$

$\Delta G_m = -n F (E - E^\circ) > 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta G_a^\ddagger &= \Delta G^\ddagger^\circ + \alpha_a \Delta G_m \\ \Delta G_c^\ddagger &= \Delta G^\ddagger^\circ - \alpha_c \Delta G_m \end{aligned}$$

⇒ Buttler Volmer:  $\Delta$  Non limité par transfert charge

$i = n F S k^\circ ([Red]_0 e^{\alpha n F (E - E^\circ) / RT} + [Ox]_0 e^{-\alpha n F (E - E^\circ) / RT})$

↳ à  $E = E_{th}$  on retrouve une pseudo Nernst

# Fiche electrochimie IV

## \* Courant limite par transfert charge

$$[Ox]_0 = [Ox]_{\infty}$$

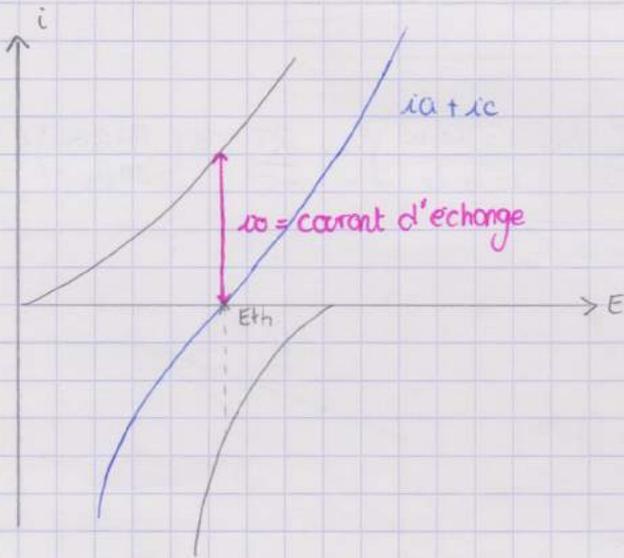
$$[Red]_0 = [Red]_{\infty}$$

$$i_0 = n F S k^0 [Red]_{\infty} e^{\alpha n F (E_{th} - E^{\circ}) / RT}$$

$$E - E^{\circ} = E - E_{th} + E_{th} - E^{\circ} = \eta + E_{th} - E^{\circ}$$

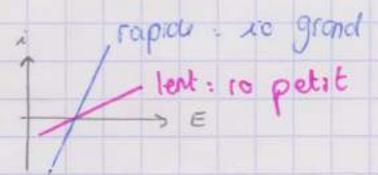
$$\Rightarrow i = i_0 \left[ e^{\alpha n F \eta / RT} - e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} \right]$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{i_a/i_0} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{i_c/i_0}$



$i_0$  grand  $\Rightarrow$  syst rapide

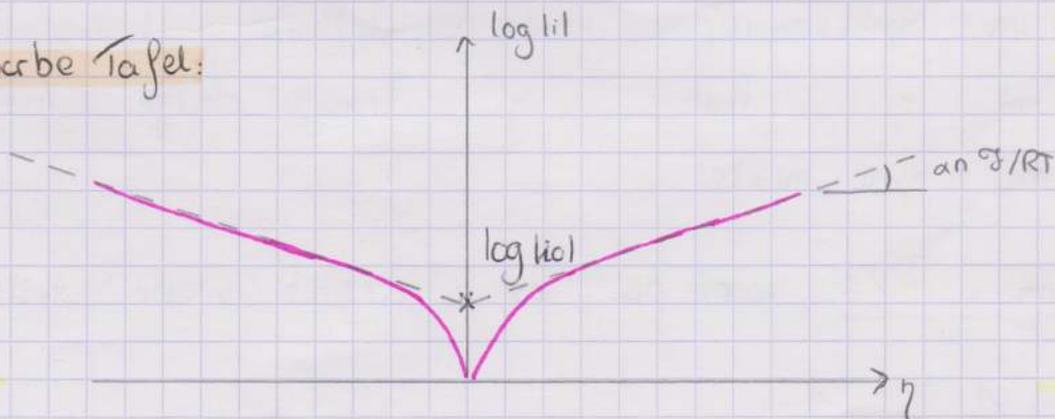
$i_0$  petit  $\Rightarrow$  syst lent



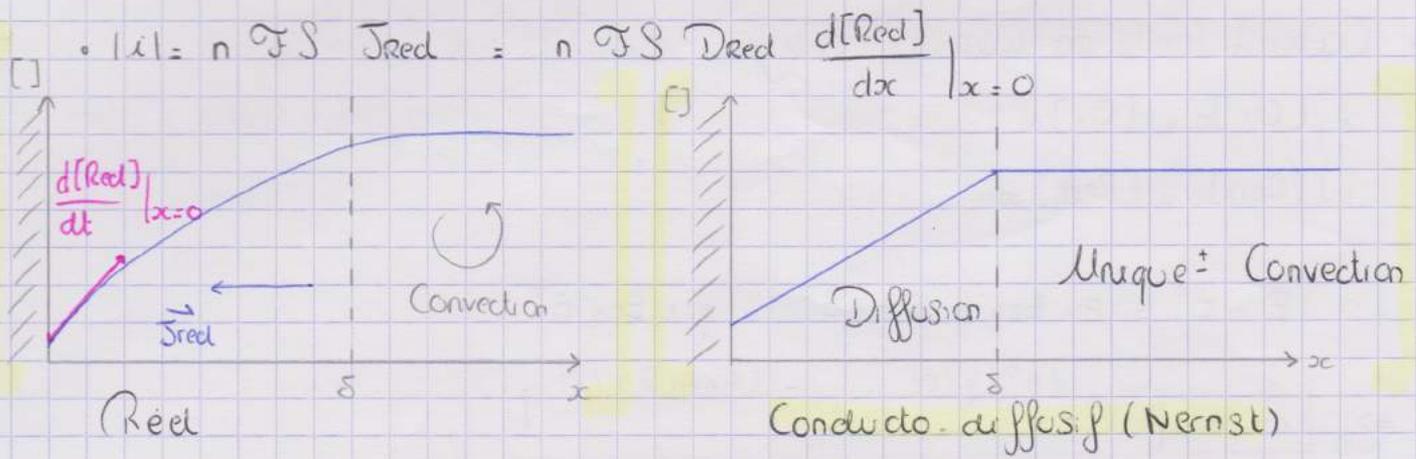
• Faible surtension :  $i = i_0 \left( \alpha n F \eta / RT + (1-\alpha) n F \eta / RT \right) = \frac{i_0 \cdot n F}{RT} \eta$

• Forte surtension :  $i = \begin{cases} i_0 e^{\alpha n F \eta / RT} & \text{par } \eta \gg 0 \\ -i_0 e^{-(1-\alpha) n F \eta / RT} & \text{par } \eta \ll 0 \end{cases}$

## ↳ Courbe Tafel:



## \* Courant limite par transport matiere

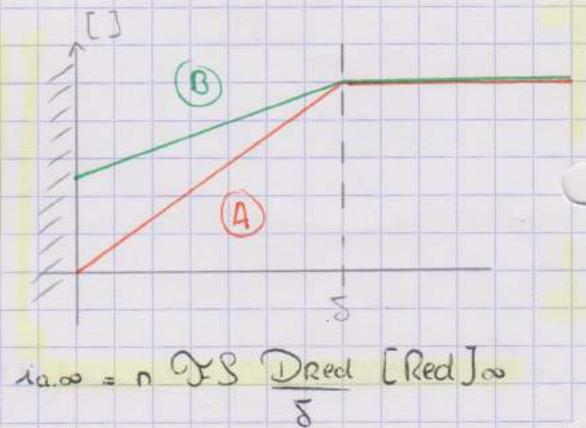
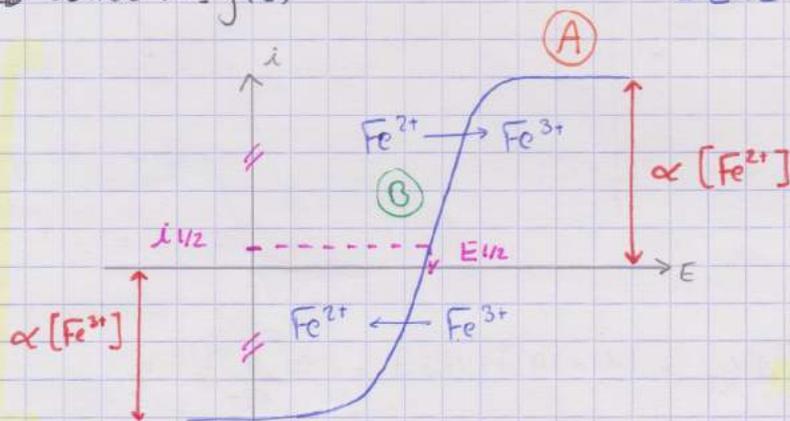


↳  $|i| = n \cdot F \cdot S \cdot D_{red} \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0}{\delta} = i_a$

•  $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \right) = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{m_{Red}}{m_{Ox}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{x - x_{c,\infty}}{x_{c,\infty} - x} \right)$

$= E_{1/2}$

↳ courbe  $i = f(E)$



## \* Contrôle mixte

- $k^{\circ} \gg m$ : système rapide: limite par diffusion (reversible)
- $k^{\circ} \ll m$ : - lent: - transfert charge (irréversible)
- $k^{\circ} \approx m$ : Syst mixte

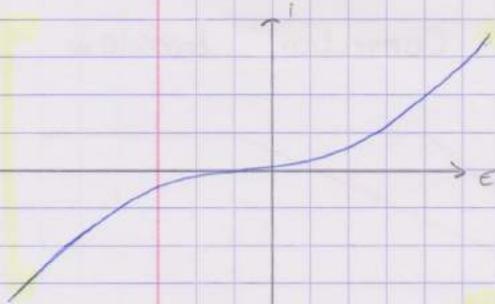
↳  $m = D/\delta$  varie peu  $\Rightarrow k^{\circ}$  définit "vitesse" système

$\Rightarrow \frac{1}{i} = \frac{1}{i_{Te}} + \frac{1}{i_{Tn}}$

Butler Volmer  $\swarrow$   $\nwarrow$  Cas diffusif

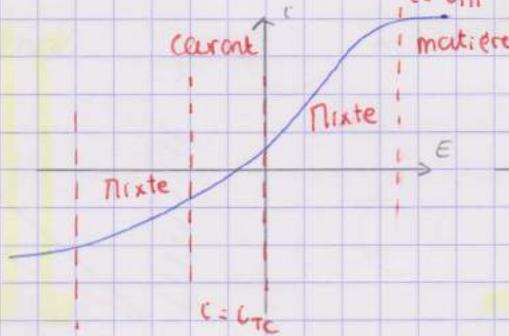
# Fiche Electrochimie V

## Systeme lent

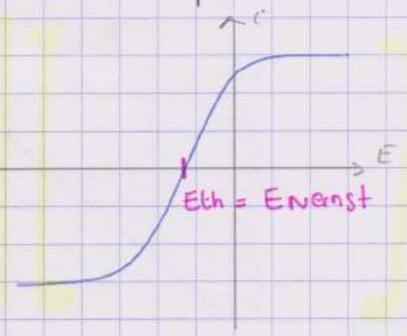


↳ on n'atteint pas diffusion

## Systeme mixte

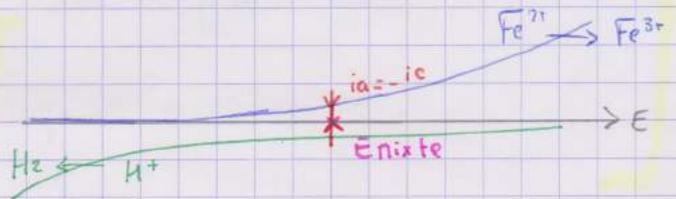
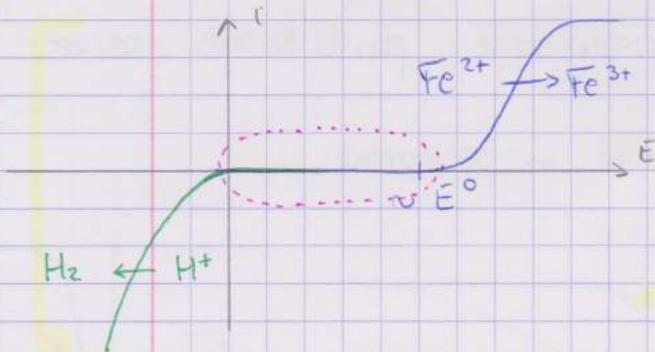


## Systeme rapide



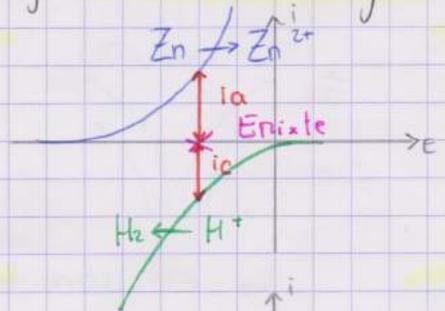
## \* Potentiel mixte

- Si  $O_x$  et  $Red$  sont present  $E_{th} = E_{Nernst}$
- Si  $Fe^{2+}$  seul en solution avec electrode platine



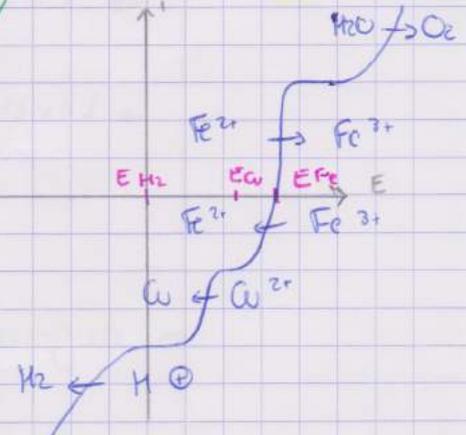
↳  $i$  faible  $\Rightarrow$  E mal defini

⚠  $E_{mixte}$  est parfois très bien defini



## \* Methode trace des courbes

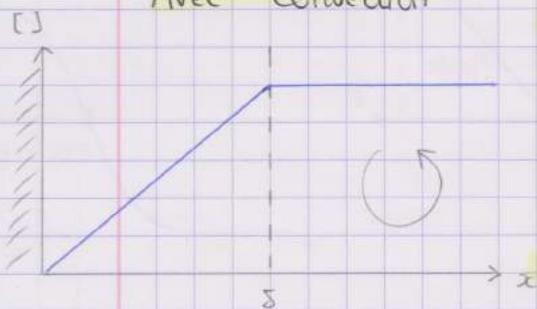
- ① Identification des couples
- ② Determination rapid/lent  $\oplus$   $E_{th}$
- ③ Trace courbe par chaque couple
- ④ Superpos<sup>er</sup> courbes



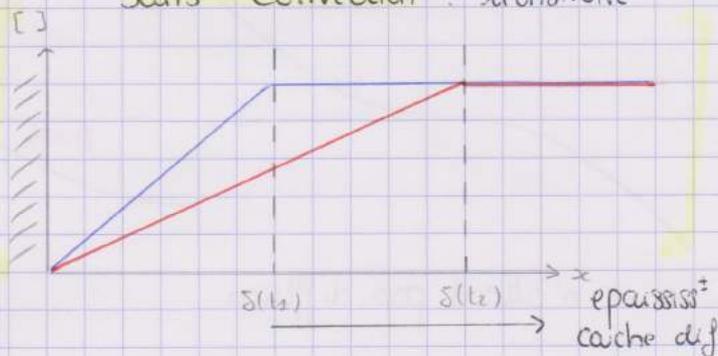
# Techniques Electrochimiques

## \* Regime transitoire ou stationnaire

Avec Convection



Sans Convection : transitoire



• Temps caractéristique

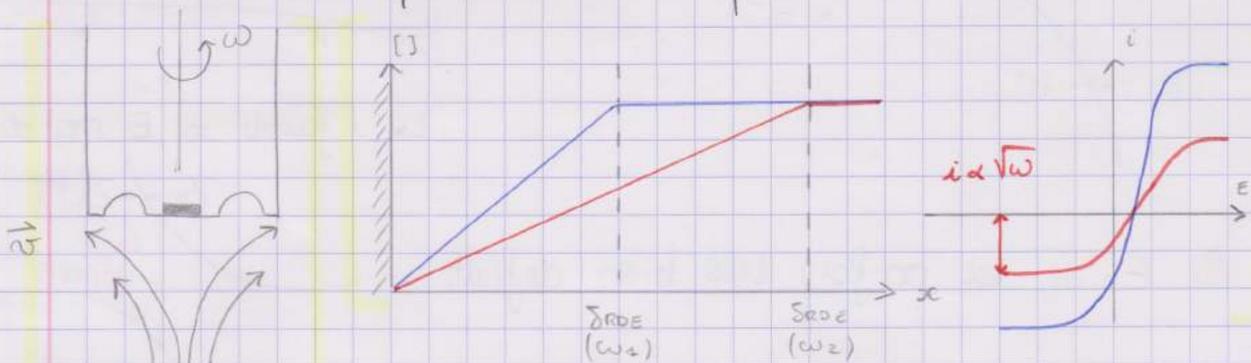
$$- \tau_{diff} = \delta^2 / D$$

$$\tau_{obs} = RT / Fv$$

↳  $\tau_{diff} \ll \tau_{obs}$  : regime stationnaire : on a le temps d'arriver

↳  $\tau_{diff} \gg \tau_{obs}$  : = transitoire : pas le temps d'arriver

• Electrode à disque tournant  $\Rightarrow$  permanent



↳ Electrode tournante permet avoir convec<sup>s</sup>  $\Rightarrow$  permanent

$$\text{↳ Levich: } i = 0.62 n F S \omega^{1/2} \nu^{1/6} D^{2/3} (C_{\infty} - C_0)$$

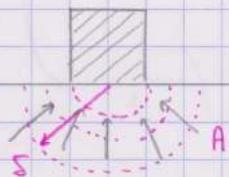
$$\text{↳ } \delta = 1.61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

$\Rightarrow$  augmenter  $\omega$ , diminue  $\delta$ , augmente  $i$

# Fiche Electrochimie VI

## • Ultramicroelectrode

↳ Toujours regime stationnaire même sans agitation



↳ Diffusion radiale

$$J \propto 1/s^2 \quad A \propto s^2$$

$$\Rightarrow \frac{dn_{red}}{dt} = JA = \text{cte}$$

- On a des courants tres petit ici

↳ peu chute Ohm.Ω : pas besoin electrolyte support

↳ utilisation dans vivant



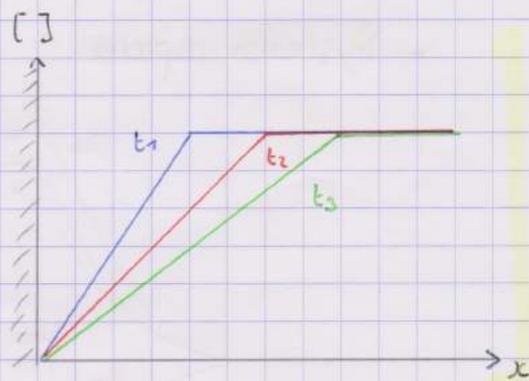
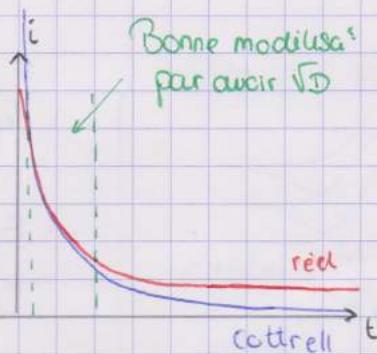
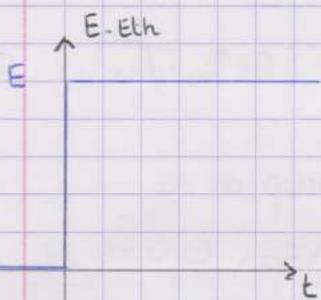
↳ Diffusion planaire

$$J \downarrow \text{ avec } s \quad A = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \frac{dn_{red}}{dt} = JA \text{ diminue}$$

## \* Regime transitoires

### • Chronoampérométrie :

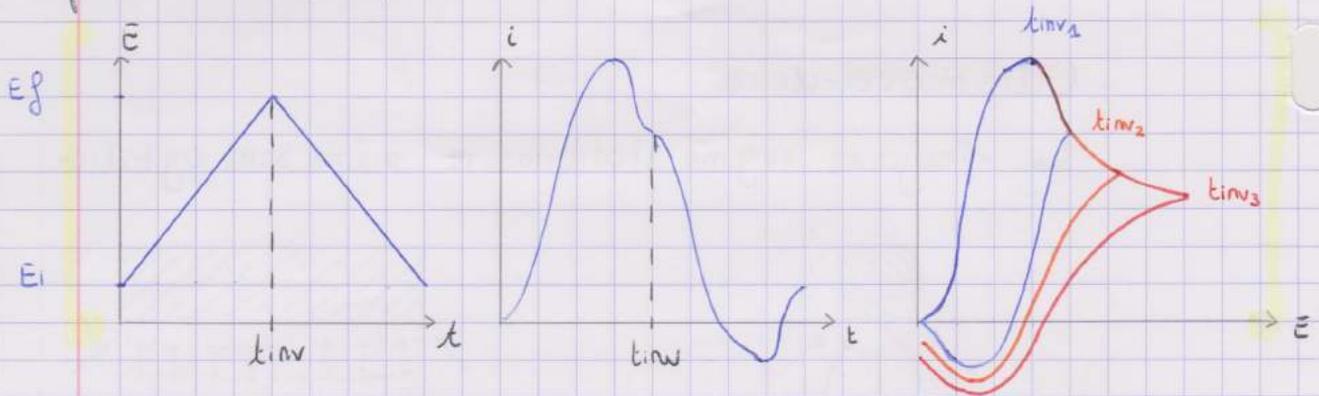


↳ Limite par diffusion :  $s$  augmente  $\Rightarrow i$  diminue

↳ Equation Cottrell:  $i(t) = n F S \text{ cte } \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$

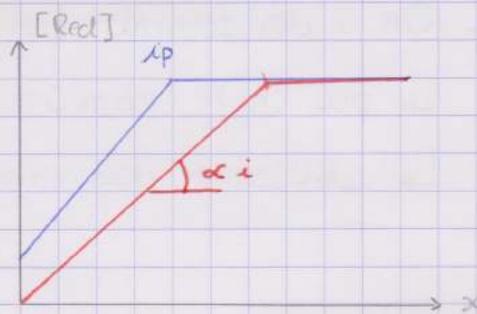
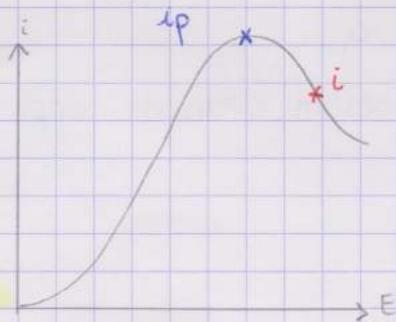
- ⚠ Limites :
- ↳ tps court :  $i$  limite par polarisation electrodes
  - ↳ tps long : couche  $s$  pas infinie  $\Rightarrow i \neq 0$

# Voltampérométrie cyclique

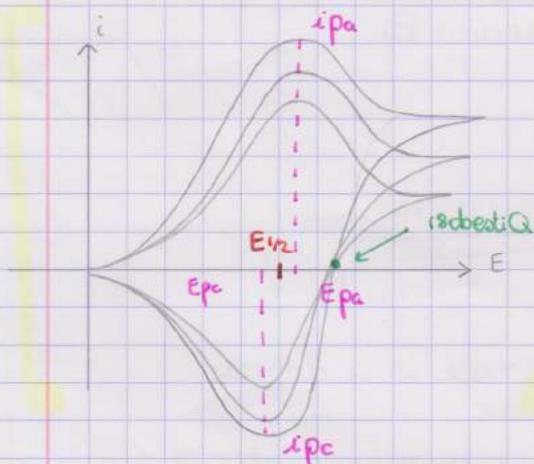


↳ Modèle Nernst :  $i(t) = n F S D \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0(t)}{\delta(t)}$

- ① - E augmente  $\Rightarrow$   $[Red]_0$  diminue  $\Rightarrow$   $i(t)$  augmente jusqu'à  $[Red]_0 \approx 0$
- ② - E augmente  $\Rightarrow$   $\delta(t)$  augmente  $\Rightarrow$   $i(t)$  diminue



## - Systèmes rapides



•  $i_p \propto [Red]_{\infty} \sqrt{v}$  : Randles-Sevcik

•  $E_p$  indep de  $v$

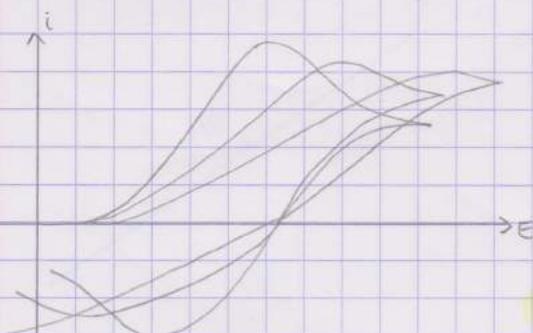
↳  $\Delta E_p = 0.056 \ln$

↳  $E_{v2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$

• point iscbestQ :  $i(E_{iso}) = 0 \forall v$

## Fiche Electrochimie VII

### - Systemes lents:



$i_p \propto C_{\infty} \sqrt{v}$   
 $E_p$  depend de  $v$

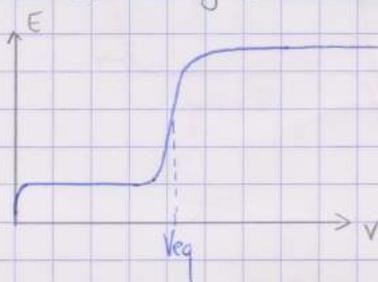
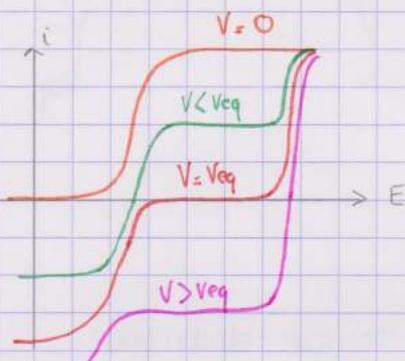
↳ Si reaction trop lente: pas de vague retard

↳ on peut avoir d'autres reactions qui se produisent (ECirr)

### \* Arrages electrochimiques

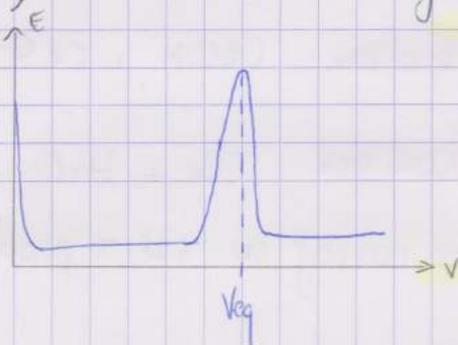
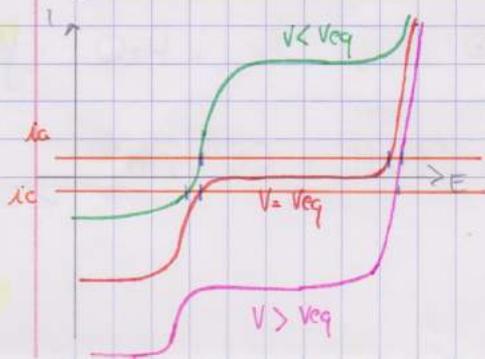
#### - Potentiometrique a courant nul

↳ Deux electrodes (2 indicatrices ou 1 ref + 1 indic)



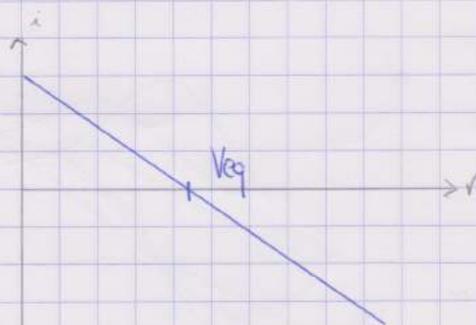
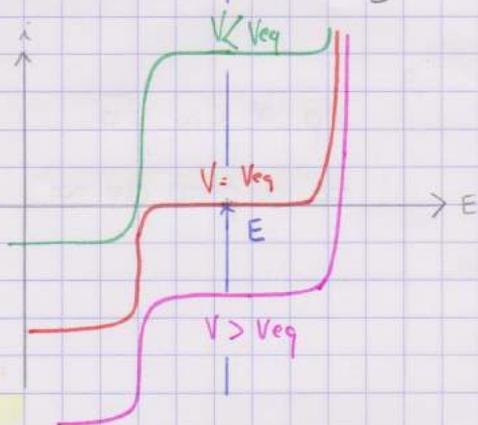
#### - Potentiometrique a courant impose

↳ Deux electrodes cor  $i \sim 10 \mu A$  (2 indic ou 1 ref + 1 indic)



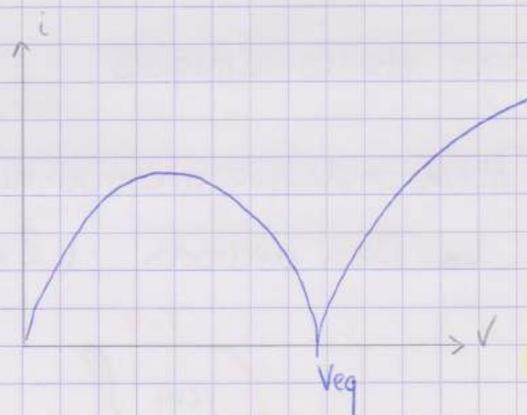
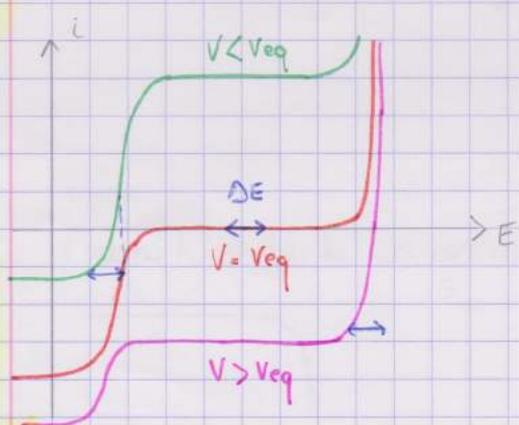
## - Ampérométrie à potentiel imposé

↳ trois électrode : on regarde l'évolution de  $i \propto [Ox]$ .



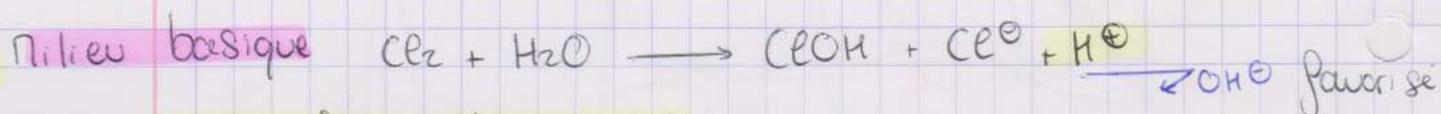
## - Ampérométrie à dop imposée

↳ trois électrodes dont 2 indicatrices



## \* Piles et accumulateurs

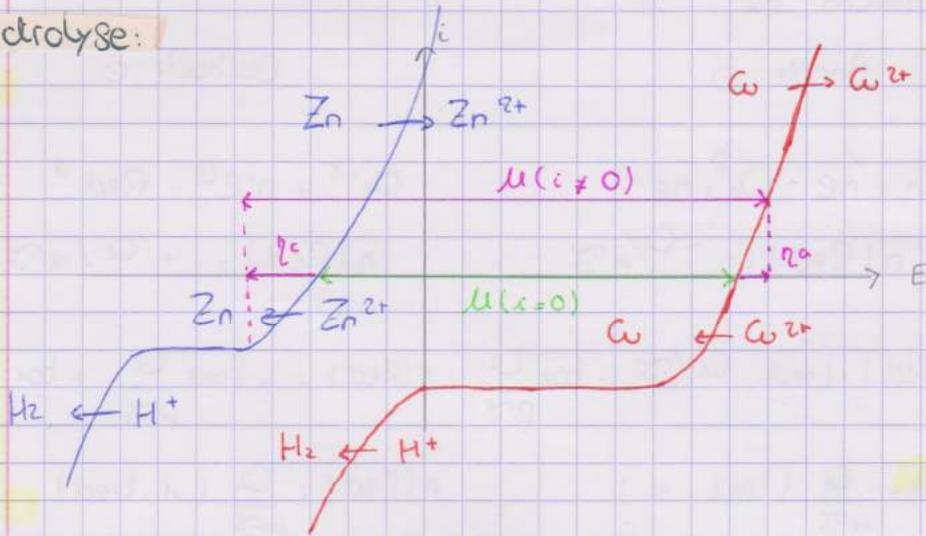
- Pile : énergie chimique  $\longrightarrow$  énergie électrique
- Accumulateur : chimique  $\longleftrightarrow$  électrique
- Electrolyseur : électrique  $\longrightarrow$  chimique
- Batterie : accumulation d'accumulateurs



↳ excès réactif ou retire produits

# Fiche révision Electrochimie VIII

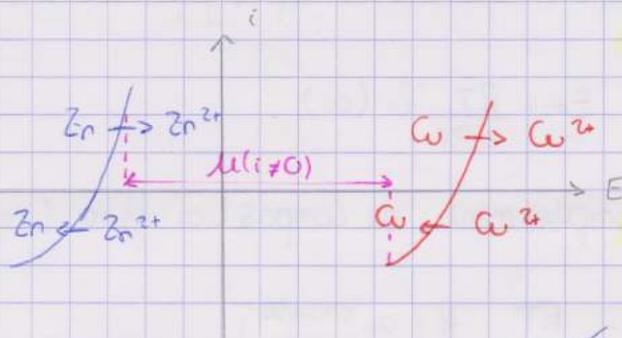
## - Electrolyse:



$$\rightarrow U(x \neq 0) = U(x = 0) + \eta_a + \eta_c + R_i > U(x = 0)$$

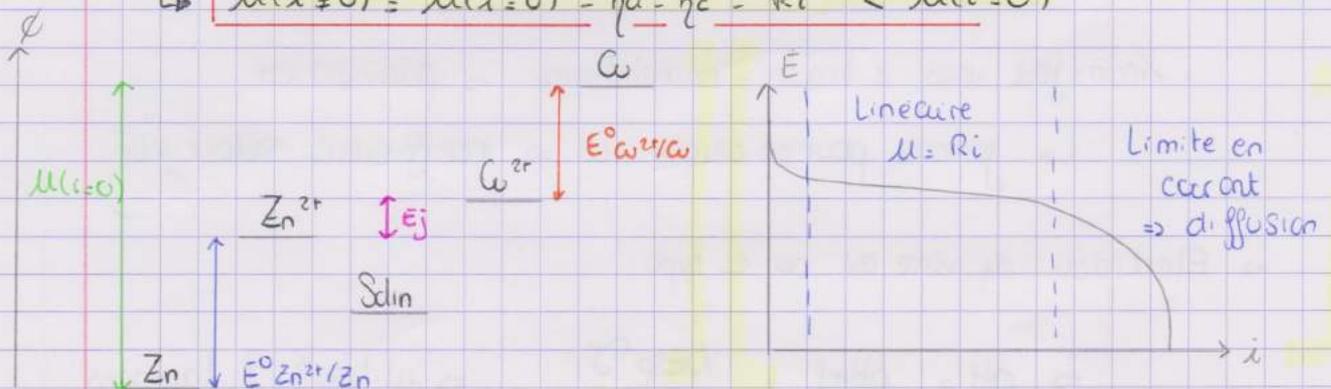
• Rendement Faradique:  $\eta_F = \frac{Q_{\text{reactions}}}{Q_{\text{tot}}} \approx 95\%$  en industrie

## - Generators



Chute Ohm:  $\Omega$  non visible

$$\rightarrow U(x \neq 0) = U(x = 0) - \eta_a - \eta_c - R_i < U(x = 0)$$



• Rendement thermique:  $\eta_{th} = \frac{-W}{-Q} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ} = 1 - \frac{T \Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$  / non recuperable

## \* Montage Hittorf:

↳ Permet mesurer  $t_i$

	Anode	Cathode
Reaction $\alpha$	$\text{Red}^\alpha = \text{Ox}^\beta + n e^-$	$\text{Ox}^\gamma + n' e^- = \text{Red}^\alpha$
	$n(\text{Red}) = -Q / \alpha F$	$n(\text{Red}) = +Q / \alpha' F$
transport	$n(\text{Red}) = t_{\text{red}} \cdot Q / \alpha F$	$n(\text{Red}) = -t_{\text{red}} \frac{Q}{\alpha F}$
total	$n(\text{Red}) = \frac{Q}{\alpha F} (t_{\text{red}} - 1)$	$n(\text{Red}) = \frac{Q}{\alpha' F} (1 - t_{\text{red}})$
	↳ $\Delta n(\text{Red}) = V ([\text{Red}]_i - [\text{Red}]_0) = \frac{Q}{\alpha F} (1 - t_{\text{red}})$	

## \* Electrode spécifique:

• Potentiel ne dépend que d'un ion spécifique  $i$

$$\text{↳ } E_{\text{sp}} = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i)$$

• Elles ont un compartiment de composition fixe (ref)

$$\text{↳ } \Delta E_{\text{sp}} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i \text{ analyte}}{a_i \text{ ref}} \right)$$

• Transfert ions à travers la membrane  $\Rightarrow$  polarisation

↳ jamais pour un unique ion  $\Rightarrow$  coefficient de sélectivité.

$\Rightarrow$  Electrode de verre est de ce type

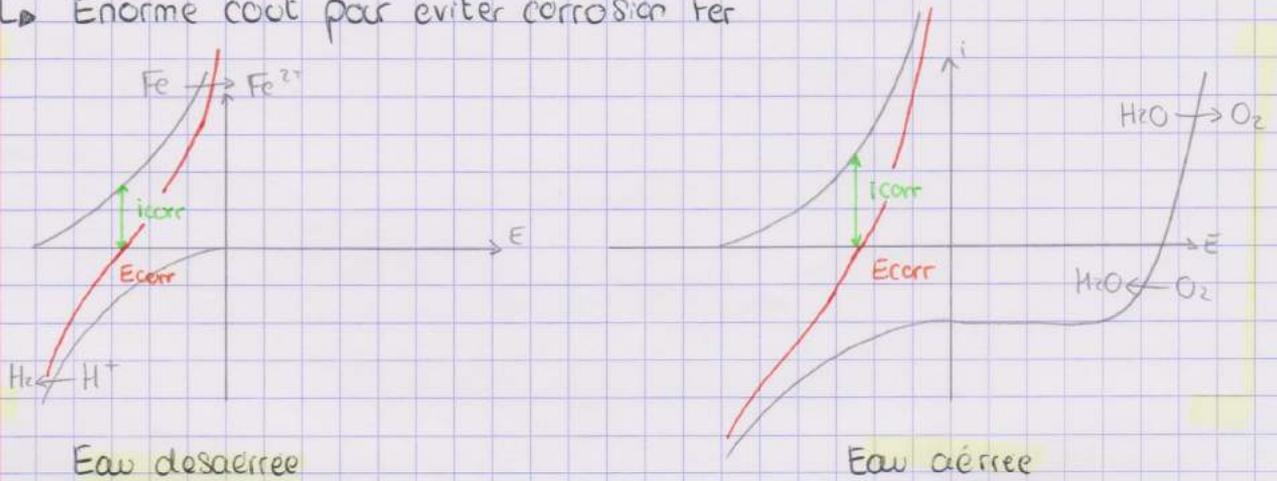
$$\Rightarrow \text{pH} = \text{pH}_{\text{ref}} - \frac{\Delta E_{\text{sp}} F}{RT \ln(10)} \Rightarrow \text{utilise } 2 \text{ tampons}$$

# Fiche revision electrochimie IX

## \* Phenomene corrosion

• Oxidation d'un metal au contact de son environnement

↳ Enorme cout pour éviter corrosion Fer



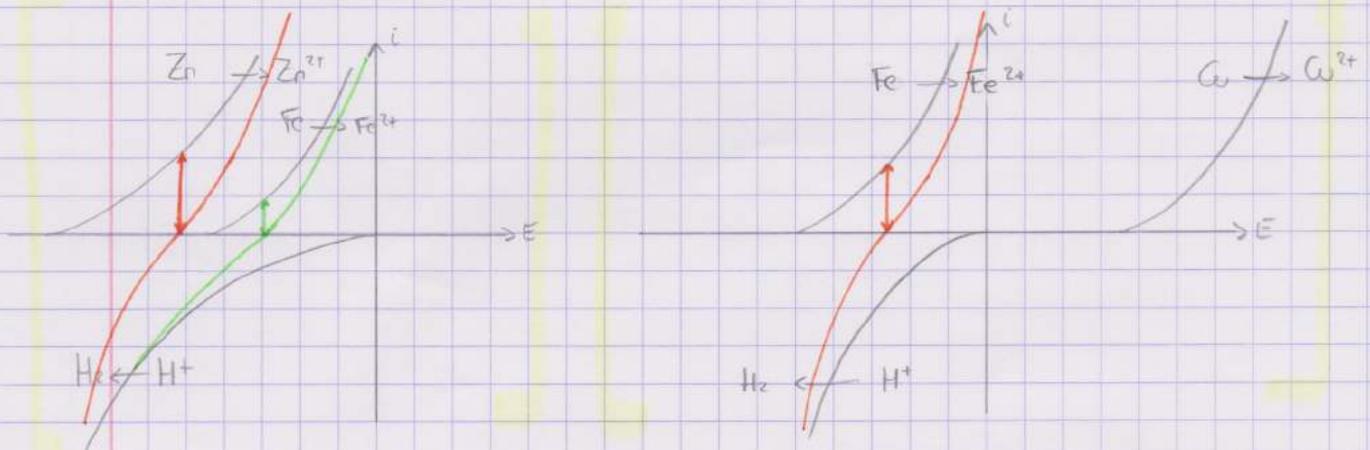
↳ plus on a de  $O_2$  plus la corrosion est rapide :  $\uparrow i$

## \* Corrosion galvanique

• Corrosion specifique d'un metal en contact avec un autre

↳ metal noble est reduit avec un courant grand

↳ anode sacrificielle de Zn (cf bateaux)



Zn : anode sacrificiel

Cu : couche protectrice