

Methodes Stationnaires

* Pour certaines manipulations en electrochimie, il est necessaire d'être en regime stationnaire (trace de courbes $i = f(E)$)

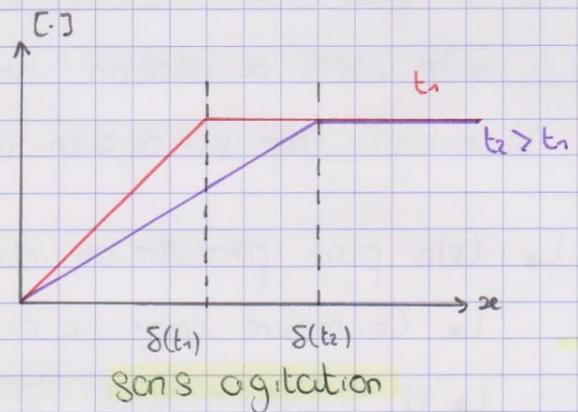
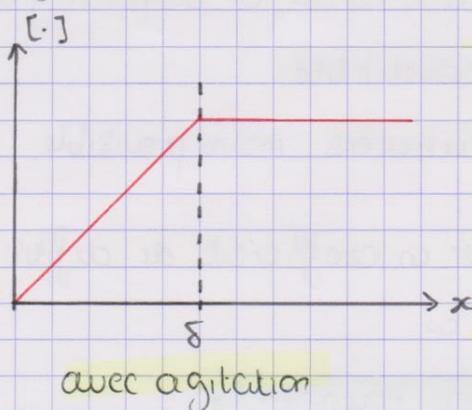
* Si le temps de variation du potentiel T_{pot} est compare au temps caracteristique de la diffusion T_{dif}

$T_{dif} \ll T_{pot} \Rightarrow$ regime stationnaire

$T_{dif} \gg T_{pot} \Rightarrow$ regime transitoire

* On peut avoir des regimes stationnaires de plusieurs facons

• En agitant



\Rightarrow le but etant d'avoir une couche de diffusion qui ne change pas au cours du temps \Rightarrow traitement plus simple (trouver D : $[Fe^{2+}]_{\infty}$, ...)

\hookrightarrow si la couche est trop grande on a des courants tres faibles.

\Rightarrow utilise pour les dosages (ampere ou potenti)

\hookrightarrow principe des sondes a O_2 et electrodes de Clarke

• Electrode à disque tournant

- La rotation de l'électrode se déplace elle-même crée une diffusion stationnaire maîtrisée par convection (cf "electrode tournante")
- Grâce à des travaux d'hydrodynamique Leuch a montré:

$$i = \pm 0,62 \cdot n \cdot z \cdot F \cdot A \cdot \omega^{1/2} \nu^{1/6} D^{2/3} (C_{\infty} - C_0)$$

⇒ On retrouve l'équation dans le modèle convecto-diffusif de Nernst

$$i = \pm n \cdot z \cdot F \cdot A \cdot D \frac{(C_{\infty} - C_0)}{\delta}$$

avec $\delta = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \propto 1/\sqrt{\omega}$

⇒ On peut donc maîtriser l'épaisseur de la couche de diffusion grâce à la vitesse de rotation → Reproductibilité

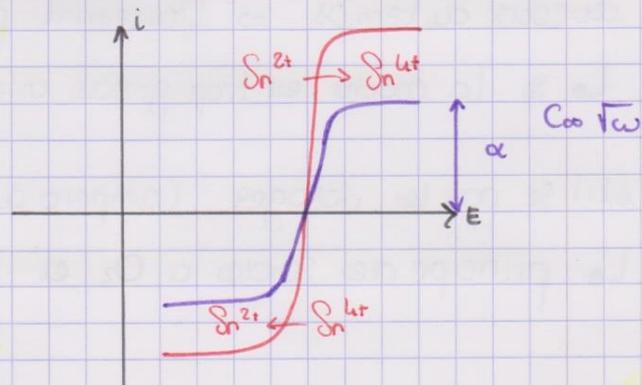
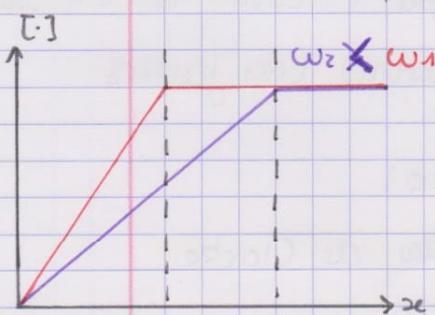
⚠ Si on agite trop vite on a un régime turbulent moins prévisible

↳ Cela peut permettre de déterminer le coefficient de diffusion

↳ On mesure i_{max} à différents ω

↳ cf "Détermination D électrode tournante"

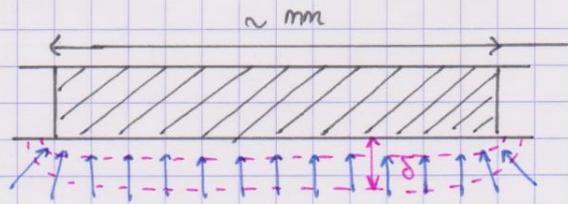
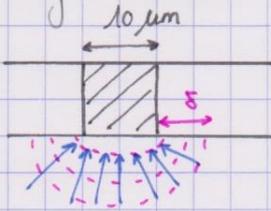
↳ Connaissant D on peut aussi remonter à C_{∞} $\omega_1 > \omega_2$



• Ultramicroelectrode

- C'est une electrode de dimension $\sim 10 \mu\text{m}$
- Elle permet d'atteindre un regime stationnaire sans convection
- La diffusion est radiale et non planaire dans ce cas

↳ cf "ultra micro electrode"



Diffusion radiale.

$$\left. \begin{array}{l} j \propto 1/\delta = 1/\delta^2 \\ A \propto \delta^2 \end{array} \right\} \frac{dn}{dt} = \text{cte} = jA$$

Diffusion planaire

$$\left. \begin{array}{l} j \text{ diminue avec } \delta \\ A \text{ ne change pas} \end{array} \right\} \frac{dn}{dt} \downarrow$$

↳ Les ultra micro electrodes permettent d'avoir des faibles courants (nA)

↳ moins de chute ohmique \Rightarrow on peut avoir milieux plus resistants

↳ travail en milieu biologie possible (pas d'electrolyte support)

↳ cf "Voltamperogrammes ultra micro electrode"