

Fiche 1

Cinétique électrochimique

Ressources utilisées

- Plan de A. LASBLEIZ
- Cours de V. WIECZNY, polycopié et prise de notes
- MIOMANDRE (aller vers la L3/M1)
- FOSSET (rester au niveau L2)
- GIRAULT, chapitre *Ampérométrie stationnaire*.

Introduction

Remarque La première grande partie présentée ici semble plus s'articuler autour d'un titre « Courbes intensité-potentiel » plutôt que réellement « Cinétique électrochimique ». Cependant, suivant le niveau, les deux sont intimement liés ou non.

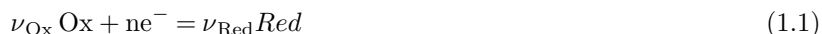
Nous avons pu voir dans les cours précédents de L1 quelques aspects de thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (équilibres) que nous avons étudié plus en détail en L2 dans le cadre de l'électrochimie (montage de cellule électrochimique, critère d'équilibre électrochimique et d'évolution spontanée, potentiel électrochimique...).

Pourtant, certaines réactions ou certains phénomènes « prévus » par la thermodynamique ne sont pas observés... comme c'est le cas simplement en chimie organique quand une réaction est favorable thermodynamiquement mais très lente, en électrochimie, on peut trouver des *blocages cinétiques*. Nous allons nous intéresser dans ce cours à l'étude de la cinétique du transfert d'électron, appliqué à ce que nous connaissons déjà en électrochimie ; et développerons des outils particulièrement utiles que sont les courbes courant-potentiel (étude expérimentale et théorique).

Remarque Encore une fois, de nombreux éléments imposés sont possibles dans ce cours et orientent le niveau de la leçon : montage à trois électrodes, courbes courant-potentiel, modèle de BUTLER-VOLMER...

Pédagogie Au niveau L3 : il s'agit d'une leçon qui peut très vite être calculatoire. On pourra décider de prendre les calculs établis ici ou dans les références pour les projeter et les commenter en cours, éventuellement proposer de les revoir en TD. À un niveau L3, il est préférable que les étudiant-es retiennent l'essentiel des résultats plutôt que des lignes de calcul.

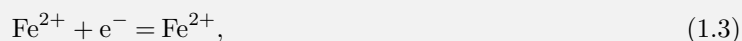
Pourquoi, en électrochimie, l'intensité du courant électrique est une mesure de la cinétique de la réaction ? Prenons :



La vitesse est :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{Red}} \frac{dn_{Red}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{Ox}} \frac{dn_{Ox}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt} \quad (1.2)$$

Exemple On peut citer le très simple exemple de la réduction du fer(III) :



exemple que l'on pourra suivre tout au long de la leçon/du cours.

Donc, en faisant le lien entre quantité de matière et charge,

$$v = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} i. \quad (1.4)$$

L'électrochimie ayant pour objet l'interface entre solution et électrode, on caractérise les grandeurs par rapport à la surface de l'électrode \mathcal{A} , en exprimant alors la vitesse surfarique :

$$v_S = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} i, \quad (1.5)$$

que l'on peut écrire pour la réaction d'oxydation (vitesse anodique) et la réaction de réduction (vitesse cathodique), sommable :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_a + i_c}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{i}{n\mathcal{F}\mathcal{A}}. \quad (1.6)$$

Par convention (IUPAC), l'intensité du courant anodique (resp. cathodique) est prise positive (resp. négative).

Remarque Par la suite, on omet de préciser que la vitesse est surfarique, comme on omet en cinétique homogène de préciser que la vitesse est volumique.

On voit donc très bien avec ces simples raisonnements que si l'on veut étudier la cinétique d'une réaction électrochimique (donc une réaction en cinétique hétérogène), on doit s'intéresser à l'intensité du courant donc à une mesure du transfert électronique !

Remarque Même remarque qu'en thermodynamique électrochimique ; on ne s'intéresse ici qu'aux processus faradiques c'est-à-dire qui conduisent à une conversion d'un oxydant en un réducteur ou inversement. Des processus non faradiques peuvent intervenir et avoir une contribution dans le courant mesuré expérimentalement ; par exemple, la double couche électronique (différents modèles existent, voir MIO-MANDRE p. 32.)

Dans ce cours, on considère que le déplacement du courant est assuré par l'électrolyte support (migration).

Projection

Mécanisme du transfert électronique : transport de matière, transfert électronique.

Deux étapes principales composent ce mécanisme, suivant laquelle sera l'ECD, on aura donc deux régimes possibles ! Le transport de matière, quant à lui, est encore divisé en deux régimes : transport par diffusion et transport par convection.

Remarque La couche associée à la diffusion est de l'ordre de quelques μm .

1.1 Approche expérimentale des courbes courant-potentiel

Approche stationnaire ici seulement, pour un niveau L2 ! Comme on l'a vu, on souhaite obtenir des informations sur la cinétique de la réaction électrochimique étudiée, notamment en fonction de la différence de potentiel imposée aux bornes de la cellule électrochimique. Pour cela, il convient donc de mesurer l'intensité du courant en fonction de la différence de potentiel imposée... mais comment l'obtenir expérimentalement ?

1.1.1 Tracé expérimental et allure

[Tracer deux électrodes parcourue par un courant, électrode de travail et électrode de référence.] Pour que le tracé de la courbe i - E soit réaliste, il faut qu'on puisse mesurer i face à un E imposé... mais il faut l'imposer face à une référence, donc un E_{ref} fixe (pour pouvoir imposer la différence de potentielle souhaitée). Hors, si l'électrode de référence est celle utilisée pour faire passer un courant, son potentiel ne sera pas fixe (le potentiel d'une électrode varie avec l'intensité du courant puisqu'on est hors équilibre, donc en présence d'un transfert électronique...).

Pour palier ce problème, il faut donc un *montage à trois électrodes* :

1. une électrode de travail : celle que l'on étudie
2. une contre-électrode ou électrode auxiliaire : celle qui ferme le circuit faisant passer le courant mesuré
3. une électrode de référence, permettant d'imposer un potentiel choisi à l'électrode de travail.

Remarque Un potentiostat d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence pendant qu'on mesure le courant traversant le circuit.

On peut alors étudier différents *systèmes* électrochimique. Un système électrochimique est l'association d'un couple et d'une électrode. On pourra alors parler de systèmes *lent ou rapide*, ce que nous allons étudier maintenant.

1.1.2 Système lent, système rapide

Exemple Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *rapide*.

Exemple Le couple $\text{HAsO}_2/\text{H}_3\text{AsO}_4$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *lent*.

Un système est dit rapide si dès qu'on impose $E \neq E_{\text{éq}}$, on mesure une intensité de courant i non nulle. On définit alors la notion de surtension seuil du système, qui caractérise la lenteur d'un système

- $\eta_{a,s}$, surtension anodique seuil
- $\eta_{c,s}$, surtension cathodique seuil (inférieure à zéro)

La surtension seuil est la différence de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre ($i = 0$) pour observer une intensité de courant non nulle (critère arbitraire, on considère plutôt une valeur d'intensité de courant seuil).

Remarque D'une manière plus générale, on pourra définir la notion de surtension telle que :

$$E(i) = E_{\text{éq}} + \eta(i) \quad (1.7)$$

La surtension seuil est alors telle que :

$$E(i = 0^\pm) = E_{\text{éq}} + \eta_s \quad (1.8)$$

S'aider d'un schéma pour redéfinir ces termes.

1.1.3 Modèle convecto-diffusif de Nernst et courant limite de diffusion

Position du problème : on a vu plus tôt qu'une des étapes du mécanisme est le transport de matière à l'électrode depuis le sein de la solution. Cela veut dire que si l'on augmente très fortement la différence de potentielle, l'intensité de courant augmente (en valeur absolue...), ce qui traduit une augmentation de la cinétique de la réaction. Ainsi, les composés à l'électrode sont convertis de plus en plus rapidement... jusqu'à ce que le transport de matière à l'électrode ne soit plus suffisant : on atteint une limite due au transport, qui se traduit par un *palier de diffusion* sur la courbe intensité-potentiel. On dira que le réactif est consommé à l'électrode plus vite qu'il n'est apporté (par diffusion).

Le palier de diffusion est caractérisé par une intensité de courant limite, qui dépend de nombreux paramètres, que l'on étudie ci-après à l'aide d'un modèle simpliste en régime stationnaire : le modèle *convecto-diffusif de NERNST*.

[Dessiner le schéma de la couche de diffusion + sein de la solution, électrode en $x = 0$, modèle unidirectionnel.]
On introduit \vec{j} le vecteur densité de courant particulaire, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse traversant une unité de surface par unité de temps. Ce vecteur suit la loi phénoménologique de FICK, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D\vec{\text{grad}}C, \quad (1.9)$$

ou en unidirectionnel avec l'espèce considérée étant le réducteur, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D\frac{d[\text{Red}]}{dx}\vec{u}_x. \quad (1.10)$$

Or, en régime stationnaire, le gradient de concentration est constant et égal à $\frac{[\text{Red}]_s}{\delta}$ où $[\text{Red}]_s$ est la concentration en le sein de la solution et δ la longueur associée à la couche de diffusion.

Si l'électrode considérée possède une surface \mathcal{A} immergée dans la solution, on a alors le flux de particule arrivant à l'électrode par unité de temps :

$$\phi = \frac{[\text{Red}]_s}{\delta}D\mathcal{A} = \frac{dN}{dt}, \text{ par définition du flux} \quad (1.11)$$

et alors :

$$i_{\text{lim}} = n\mathcal{F}\frac{dN}{dt} = \frac{n\mathcal{F}AD[\text{Red}]_s}{\delta} \quad (1.12)$$

Remarque À compléter avec la version de A. LASBLEIZ ou du MIOMANDRE, pour aller vers un niveau L3 et ne pas juste calculer l'intensité du courant limite de diffusion. Le cours de V. W. donne ce qui suit.

Le profil de concentration est en fait, à l'électrode :

$$\frac{d[\text{Red}]}{dx} = \frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} \quad (1.13)$$

donnant lieu à

$$i_a = n\mathcal{F}AD\frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} = i_{a,\text{lim}}\left(1 - \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_s}\right). \quad (1.14)$$

On a alors ici un lien entre courant et concentration à l'électrode ($[\text{Red}]_0$), qui est la concentration que l'on retrouve dans l'équation analogue à la formule de NERNST, que l'on exprime à l'aide de la relation de BUTLER-VOLMER (hors programme...).

À partir de la première expression de $i_a = i$ dans le cas du réducteur présent esul en solution (ou de même pour la réduction) :

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i_{a,\text{lim}} - i}{n\mathcal{F}Am_{\text{Red}}}[\text{Ox}]_0 = \frac{i - i_{c,\text{lim}}}{n\mathcal{F}Am_{\text{Ox}}} \quad (1.15)$$

ce qui permet d'écrire

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{m_{\text{Red}}}{m_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{i - i_{c,\text{lim}}}{i_{a,\text{lim}} - i} \quad (1.16)$$

et on peut introduire le potentiel de demi-vague, utile quand le potentiel à l'équilibre n'est pas défini. Il est défini pour l'intensité du courant étant la demie somme des intensités de courant limites de diffusion anodique et cathodique.

Remarque on a ici introduit $m = \frac{D}{\delta}$ qui n'est autre que la constante de vitesse associée au transport de matière.

1.1.4 Utilisation des courbes i-E

Étude des réactions spontanées (pile) ou forcées (électrolyseur)

Potential de Flade, un blocage cinétique

1.2 Approche calculatoire et descriptive des courbes i-E

Pédagogie Leçon qui passe immédiatement au niveau L3/L3+ avec le modèle de BUTLER-VOLMER. Pré-requis à ajouter : ce qui précède et Théorie de l'état de transition. On fera attention au fait que les notions habituellement séparées de thermochimie et de cinétique chimique ne sont plus si facilement décorréliées du fait de l'utilisation de la théorie de l'état de transition...

Il s'agit de comprendre qu'en cinétique électrochimique, donc à l'interface entre un conducteur métallique et un conducteur ionique (à l'électrode), le potentiel d'électrode a un rôle qui doit être pris en compte.

Remarque Favoriser l'oxydation ou la réduction d'une espèce en changeant l'énergie de FERMI de l'électron dans le métal par le biais de l'application d'un potentiel différent de celui à l'équilibre, MIOMANDRE, p. 23.

Si l'application d'un potentiel à l'interface entraîne une variation de l'énergie de l'électron, alors l'énergie de l'état des réactifs (dans le cas de la réduction) varie de même; d'après le postulat de HAMMOND, la position de l'état de transition s'en trouve donc également changée : c'est l'objet de ce cours que d'étudier comment l'état de transition est affecté et quelles conséquences cela a sur la cinétique électrochimique et donc sur l'intensité du courant mesurée.

1.2.1 Modèle de Butler-Volmer

Histoire BUTLER est un électrochimiste britannique, VOLMER un électrochimiste allemand, milieu du XIX^{me} siècle.

L'objectif de BUTLER et VOLMER était de décrire l'évolution des constantes de vitesse (surfaiques...) de transfert électronique k_a et k_c en fonction du potentiel appliqué E . Leur modèle s'appuie sur la théorie de l'état de transition, qui permet d'écrire pour la réaction d'oxydation (k_a) et la réaction de réduction (k_c) :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_a}{RT}\right) \quad (1.17a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_c}{RT}\right) \quad (1.17b)$$

où $\Delta^\ddagger G_a$ (resp $\Delta^\ddagger G_c$) est l'enthalpie libre d'activation anodique (resp. cathodique). C'est l'objectif du modèle de BUTLER-VOLMER que d'exprimer ces enthalpies libres d'activation en fonction du potentiel appliqué. Or, on sait que la variation de potentiel entraîne une variation d'enthalpie libre molaire s'exprime :

$$\Delta G_m = -n\mathcal{F}(E - E^\ominus). \quad (1.18)$$

Remarque Démonstration :

$$\Delta G_m = G_m(E) - G_m(E^\ominus) = \Delta_{E^\ominus \rightarrow E}(\mu_{Ox} + n\mu_{e^-}) = z_{Ox}\mathcal{F}(\phi_{sol,E} - \phi_{sol,E^\ominus}) - n\mathcal{F}(\phi_{M,E} - \phi_{M,E^\ominus}) \quad (1.19)$$

d'où le résultat en supposant que la diminution de E n'est due qu'à une modification du potentiel du métal.

L'hypothèse de BUTLER et VOLMER est de décomposer une fraction (notée α_c et $\alpha_a = 1 - \alpha_c$) de cette variation d'enthalpie libre molaire en fonction des enthalpies libres d'activation décrite plus haut. Cela revient à dire que l'enthalpie libre molaire se répercute à la fois sur l'activation anodique et sur l'activation cathodique. Dans le cas de la réduction : l'enthalpie libre d'activation cathodique est abaissée tandis que l'anodique est élevée! Dessiner, dans l'ordre :

1. un axe ascendant en enthalpie libre molaire;
2. la situation à l'équilibre (dans le cas symétrique, $\alpha = 0.5$), en plaçant les réactifs ($Ox + ne^-$) et les produits (Red), en plaçant l'énergie libre d'activation standard;
3. la situation à $E \neq E^\ominus$, en plaçant la différence d'enthalpie libre molaire induite et les nouvelles énergies libres d'activation anodique et cathodique.

La fraction α_i est appelée coefficient de transfert (anodique ou cathodique) et caractérise en quelque sorte la symétrie de la réaction (ou du profil réactionnel) à l'équilibre (et donc hors équilibre).

Remarque En première approche, le coefficient de transfert de charge est considéré comme indépendant du potentiel ; en réalité, une dépendance existe et elle est traitée par une théorie hors programme : la théorie de MARCUS.

On peut alors écrire, en suivant le modèle :

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a m \quad (1.20a)$$

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c m \quad (1.20b)$$

On peut alors réécrire le lien entre constantes de vitesse anodique et cathodique :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) \quad (1.21a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right). \quad (1.21b)$$

En écrivant ces relations à l'équilibre électrochimique ($E = E^\ominus$), où l'intensité de courant est nulle et où l'on a les concentrations à l'électrode égales, il vient (en prenant $\kappa_a = \kappa_c$) :

$$k_a = k_c = k^\ominus = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}\right) \quad (1.22)$$

On appelle k^\ominus la constante de vitesse standard de la réaction de transfert de charge ; elle permettra entre autre de caractériser la vitesse d'un transfert de charge (lent, rapide ou mixte) comme on le verra par la suite.

Remarque On peut représenter les constantes de vitesse cathodique et anodique en fonction du potentiel avant d'aller plus loin, voir MIOMANDRE p. 62.

On obtient alors directement l'expression de l'intensité du courant électrique :

$$i = n \mathcal{F} A k^\ominus \left([\text{Red}]_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) - [\text{Ox}]_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) \right), \quad (1.23)$$

où l'indice $[C]_0$ indique que la concentration est prise à l'électrode. Cette relation est la relation de BUTLER-VOLMER, que l'on pourra réécrire sous bien des formes au cours de cette présentation.

D'un point de vue plus général de l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire qu'on on a $i = i_a + i_c = 0$ et $E = E_{th}$ de potentiel à l'équilibre électrochimique, on a que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution et donc

$$[\text{Red}]_\infty \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT}\right) = [\text{Ox}]_\infty \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT}\right) = \frac{i_0}{n \mathcal{F} A}. \quad (1.24)$$

i_0 est le courant d'échange. Remarquons qu'on peut diviser le second terme par le premier, en égalisant à un (puisque'ils sont égaux) et retrouver, en notant que $\alpha_a + \alpha_c = 1$, une relation équivalente à celle de NERNST à l'équilibre électrochimique.

On peut aussi noter que

$$E - E^\ominus = (E - E_{th}) + (E_{th} - E^\ominus) = \eta + E_{th} - E^\ominus, \quad (1.25)$$

et donc

$$i = i_0 \left(\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) \right). \quad (1.26)$$

Remarque On pourra noter dans la suite $\alpha = \alpha_a$ et $1 - \alpha = \alpha_c$ ainsi que $f = \frac{\mathcal{F}}{RT}$.

Jusque là, aucune hypothèse n'a été faite sur le caractère limitant de l'un des transfert (charge ou masse) décrit plus avant. Par la suite, on effectuera l'une ou l'autre des hypothèses pour modifier en conséquence l'équation de BUTLER-VOLMER.

1.2.2 Cinétique limitée par le transfert de charge

Description et courbe courant-potentiel

Dans l'hypothèse d'une réaction électrochimique où le transfert de charge est limitant, le transport de matière assure l'apport de matière à l'électrode si bien que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution.

Remarque C'est toujours le cas (généralement) dans le cas de l'oxydation du matériau d'électrode.

L'équation de BUTLER-VOLMER se simplifie alors :

$$i = i_0 [\exp(\alpha n f \eta) - \exp(-(1 - \alpha)n\eta)]. \quad (1.27)$$

On peut alors très simplement tracer la courbe courant-potentiel associé à cette réaction !

Remarque Le faire apparaître courbe par courbe ; faire varier les paramètres.

Pédagogie Utiliser le tracé des courbes en toute première approche : montrer aux élèves que lors d'un transfert électronique, on a le courant anodique, le courant cathodique, et que celui qu'on mesure en est la somme : comment décrire, par des équations et des modèles, ces observations ?
Script disponible sur le site perso, `courbes_i-E.py` Montrer à la fois l'importance de i_0 et de α

Le courant d'échange i_0 est la valeur du courant anodique pour $\eta = 0$. Il permet de caractériser au niveau microscopique la réaction d'oxydoréduction bien que macroscopiquement, à l'équilibre, on observe que les courants anodique et cathodique se compensent. Noter que plus i_0 le courant d'échange est grand, moins la surtension à appliquer pour observer la réaction est importante.

Remarque Le courant d'échange évolue comme la constante de vitesse standard du transfert électronique k^\ominus . Lors qu'il (ou elle) est grand (grande), on parle d'un système au transfert électronique rapide, et inversement.

Par ailleurs, on peut rapprocher le courant d'échange de la constante de vitesse en reprenant la relation de BUTLER-VOLMER et en y appliquant la loi de NERNST :

$$i_0 = n\mathcal{F}Ak^\ominus [\text{Red}]^\alpha [\text{Ox}]^{1-\alpha}. \quad (1.28)$$

(voir MIOMANDRE p. 101.)

Pour caractériser la cinétique du transfert de charge pour un système considéré, il faut donc accéder à i_0 , le courant d'échange, et au coefficient de transfert de charge α . Comment faire ?

Courbes de Tafel

Dans la limite des « fortes surtensions » (positives ou négatives), on peut réécrire l'intensité du courant donnée par la relation de BUTLER-VOLMER :

$$i \simeq i_0 \exp(\alpha n f \eta) \quad \text{si } \alpha n f \eta \gg 1 \quad (1.29a)$$

$$i \simeq -i_0 \exp(-(1 - \alpha)n f \eta) \quad \text{si } (1 - \alpha)n f \eta \ll 1 \quad (1.29b)$$

Ainsi, en traçant le log de l'intensité (en valeur absolue) du courant en fonction de la surtension, on peut arriver à retrouver expérimentalement le courant d'échange (ordonnée à l'origine) et le coefficient de transfert (exploitation des pentes). La tracé de ces courbes est appelé représentation de TAFEL pour un couple d'oxydoréduction.

Exemple Courbes de TAFEL du fer, GIRAULT, deuxième édition, p. 362 et 363. Cas de la corrosion du fer.

Remarque On parle de forte surtension, mais il s'agit de quelque chose de relatif... c'est à dire pas en allant jusqu'aux paliers de diffusion.

Remarque Diagrammes d'EVANS : il s'agit d'une représentation autre, on trace le potentiel en fonction du log de l'intensité; utilisé en général en étude de corrosions pour déterminer le potentiel et l'intensité du courant de corrosion. Se trace en général pour plusieurs couples; alors que la représentation de TAFEL est plus utilisée pour l'étude d'un couple, en trouvant courant d'échange et coefficient du transfert de charge.

Exemple Dans le MIOMANDRE, p. 235, oxydation du fer mais avec diagramme d'EVANS.

1.2.3 Cinétique limitée par le transport de matière

La cinétique limitée par le transport de matière a été traitée précédemment. On peut ajouter que l'épaisseur de la couche de diffusion peut être exprimée pour une électrode tournante à partir de la loi de LEVICH.

Remarque L'intérêt d'une électrode tournante est la reproductibilité qu'elle apporte.

1.2.4 Contrôle mixte

Les deux constantes de vitesse précédemment établies permettent donc, par leur comparaison, de savoir si l'on se place en limitation du transfert d'électron ou du transport de masse. Ainsi, quand la constante de vitesse du transfert d'électron est grande devant celle du transport de masse, on parle de système rapide (et inversement). En revanche, quand ces deux constantes sont du même ordre de grandeur, on parlera de contrôle mixte.

Remarque Plage de variations des constantes dans le MIOMANDRE, p. 96, bien que l'on parle de réversibilité et non de « vitesse » dans ces pages...

Remarque On peut montrer (difficilement? Cours de V. W. déjà peu suivable sur ce point) que l'intensité du courant en régime mixte est telle que :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{TC}} + \frac{1}{i_{TM}}, \quad (1.30)$$

où les courants TC et TM sont donnés par les contrôles respectivement en transfert de charge et en transport de matière.

Conclusion

Retour sur les courbes i-E : montrer qu'on a la somme des deux... Ouverture : quand on a pas les deux espèces en présence, on ne peut pas avoir d'équilibre et donc pas non plus de potentiel d'équilibre... ouvrir vers potentiel mixte.

Retour sur les différents contrôles (transfert de charge, mixte, transport de matière; droites, mixte, paliers de diffusion).

Bonjour les étudiant-es