

courbes i - E

Diag E-pH = ΔG des redox (E°_{app})

1er aspect cinéty \rightarrow mesure la vitesse de l'ech d'a.

I / Cinéty des réactions e-X

$V \rightarrow$ Vitesse de réaction Red \rightleftharpoons Ox + me^- ait une réac e-X.

\square à l'interface électrode solution: $V = \frac{d\Phi}{dt} = V_{ox} - V_{red} = V_1 - V_{-1}$

s: $V > 0$, on dit que la réaction est globalement une oxydation.

Lien avec i , courant qui circule

$i = \frac{dq}{dt}$ où $dq = n F d\xi \Rightarrow i = n F \frac{d\xi}{dt} \rightarrow i = n F (V_{ox} - V_{red})$

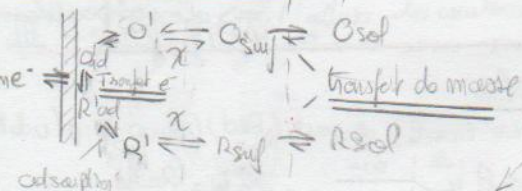
par convention : $i > 0$ si la réaction est une oxydation
sens de $i = e^- \rightarrow$ sol



Remarque, on peut parler de $j = \frac{i}{S}$

$i \in E$ électrode, T, S, (Red] et [Ox]

2) \rightarrow Méca de l'échange e^- .

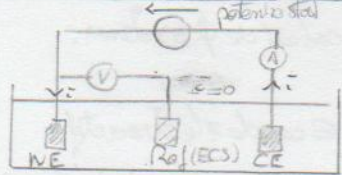


- Déplacement courant assuré pl l'électrolyte support (migration)
- espèces et électrodes se déplacent par convection (agitation méca)
- Diffusion
- interface : \exists Réactions X (H₂, ligand...)

Δ Transfert { de masse = déplacement des
de charge = échange e^- (Réac e-X)

II / Traces des courbes i - E

1) \rightarrow Schéma du montage (à connaître)



Δ Il faut une électrode de réf \Rightarrow 3 électrodes
(si on $E_{ref} = f(i)$ ou E trace par i)

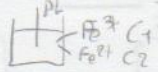
WE = working electrode (celle étudiée)
CE = Counter électrode (ox. p.l. de plomb) \rightarrow ferme le circuit.

Remq: i très faible pour le tracé de $i - E$, (Red] et [Ox] = etc.

Potentiostat impose E chois: à l'électrode WE d'on mesure i .

2) \rightarrow Allure des courbes. • Système = { électrode + couple (Ox/Red) } (système rapide et couple rapide!)

• Système rapide Ex: Fe^{3+}/Fe sur Pt

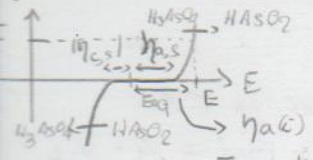
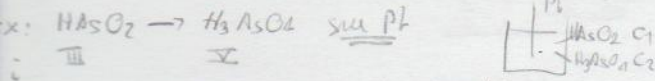


une onde oxyd. $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (pour exp Δ)

Eq \leftarrow Nernst, $E_{eq} = E^{\circ} + 0,06 \log(\frac{C_1}{C_2})$

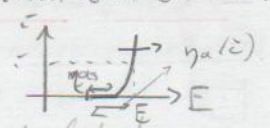
si: $E > E_{eq}$, oxydation, $i > 0$ oxydation
(syst rapide = dès que $E \neq E_{eq}$, $i \neq 0$)

Système lent: il faut $E \gg$ (ou \ll) à E_{eq} pour charger i (travail difficile $\Rightarrow e^-$)
 (c'est la structure des molécules)



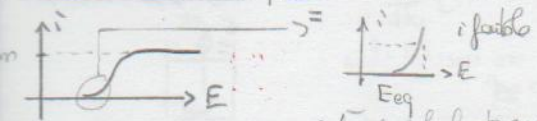
$E_{eq} \leftarrow$ c'est normal
 sur les courbes η_{ox} , anodique seul } \equiv l'ordonnée de la rda e^- .
 $0 > \eta_{red}$, es cathodique -

On a $E(i) = E_{eq} + \eta(i)$ et $E(i=0^+) = E_{eq} + \eta_{ox}$



Remq: On peut déplacer les courbes (modifier η) en changeant d'électrode.

1) Courant limite de diffusion. Exemple et interprétation



valeur d'équilibre i réduites en solution.

Le palier de diffusion est créé lorsque le fait que ce n'est plus le transfert e^- qui est limitant mais le transfert de masse. Le réactif est consommé à l'électrode E vite qu'il n'est apporté.

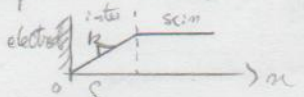
lim de moléculaire de $[Red]_0$ (ici, $[Ox]$: valeur de réduction) $i_{lim} = \alpha [Red]_0$

déterminé $\Rightarrow \alpha$ avec $[Red]_0$ connu puis avec α on trouve $[Red]_0$ maximum.

Paramètre $\Rightarrow i_{lim}$

introduit \vec{j} densité de courant particulière = q n v (mol) de part (Red) (traverse S , pl. d'at

Fick de: $\vec{j} = -D \text{grad}(C)$. où $C = [Red]$



$k = \frac{[Red]_0}{\delta}$

grad $C = \frac{dC}{dx}$ où $x = k \text{ une}$

$\vec{j} = -D \frac{d[Red]_0}{dx} \vec{u}_x$ et $\Phi = \iint -\vec{j} \cdot d\vec{S} = -[Red]_0 S D$ où $S =$ surface immergée.

on $\Phi = \frac{dN}{dt}$ et $i_{lim} = \frac{dq}{dt} = \frac{dN}{dt} n F = n F \Phi$

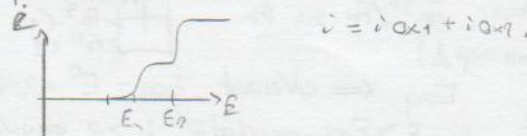
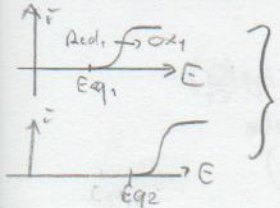
$\Rightarrow i_{lim} = \frac{n F [Red]_0 D S}{\delta}$ à retrouver! calcul de Φ à retrouver.

\Rightarrow Transfert de masse, absence de palier de D. (limitant) \rightarrow électrode E couple électroactif

\rightarrow espèce électroactive = solvant (eau)

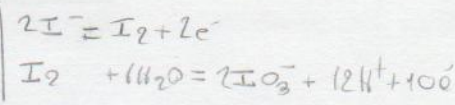
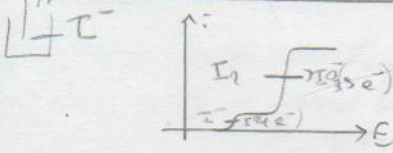
2) Voltages successives

Présence de plusieurs couples redox \Rightarrow Trace séquentielle

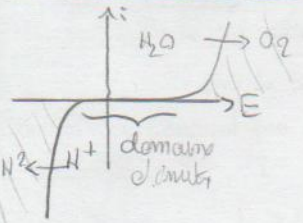


$i = i_{ox1} + i_{ox2}$

• Oxidations successives d'un même élément

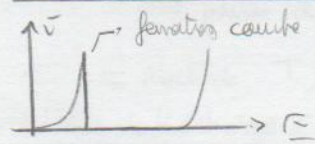


5) Demandez l'initie electroX du solvant



Espece à l'extreme des mure du solvant ne sont pas electroactives

6) Passivite d'une electrode Potentiel de Tafel



=> plus d'oxydation.

III Comment tracer l'allure des courbes i-E en fonction des données.