

# Electrochimie

Cellule électrochimique  $\Rightarrow$  tension ouverte  $e = \gamma_{ca} - \gamma_{an} = E_c + E_j - E_a$

Électrode de ref :  $E_{cst,i}$  à T donnée

↳ ENH :  $H^+ / H_2$  0,00 V /ESH

↳ AgCl :  $AgCl / Ag$  0,22 V /ESH AgCl marquée

↳ ECS :  $Hg_2Cl_2 / Hg$  0,24 V /ESH AgCl sur

$$\Delta_r G = -n F e$$

Énergie libre électrochimique  $\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i$   $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$

↳ énergie molaire pour phase pure de la mole en solution

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{NERNST}$$

$$K^0 = \exp \left( \frac{nF(E_c^0 - E_a^0)}{RT} \right)$$

$\frac{dE^0}{dT}$  : coefficient de température de la cellule

Métal  $\rightarrow$  insoluble, ion  $\rightarrow$  soluble, oxyde  $\rightarrow$  insoluble

$$\ln a_{soluble} = \Delta \mu_i = \mu_i^{réel} - \mu_i^{idéal} = RT \ln \gamma_i$$

Debye-Hückel : Atmosphère ionique :

↳ Interactions électrostatiques  $\rightarrow$  électrolyte dissocié

↳ milieu diélectrique homogène  $\epsilon_r$   $\rightarrow$  sphères chargées uniformément

$$\epsilon_{elec} \ll k_B T$$

Force ionique quadrupole d'interaction électrostatique  $\bar{I} = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

↳ coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

↳ Debye-Hückel étendue :  $\log \gamma_{\pm} = -1,3 + 3,0 \frac{A \sqrt{I}}{1 + 0,3 B \sqrt{I}}$

$$= -1,3 + 3,0 A \sqrt{I} \quad \text{pour } c < 10^{-2} M$$

$\Delta$   $\gamma > 1$  modèle non valide

$$v = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{V_{vol}} \frac{dq_{total}}{dt} = \frac{1}{m} \frac{dq_{total}}{dt} = -\frac{1}{mF} \frac{dq}{dt} = -\frac{i}{mF}$$

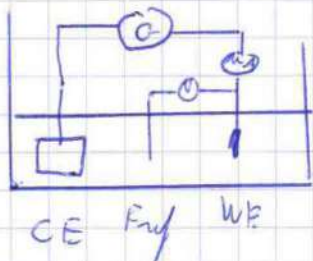
$$L_3 v_s = -\frac{\dot{q}}{mF}$$

$$v_a = \frac{z_a}{mF} \quad \underline{j_a > 0}$$

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_c - z_a i_a}{mF} = -\frac{i}{mFA}$$

$i = i_a + i_c$

Montage à 3 électrodes



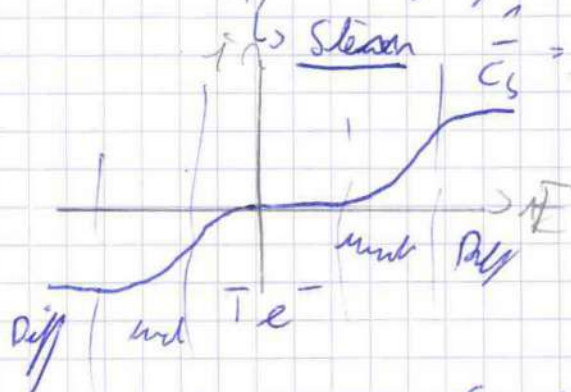
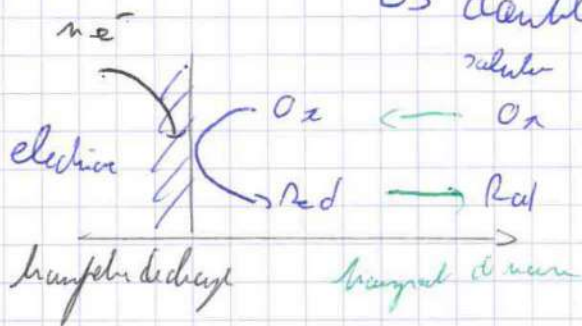
$i = i_{faradaic} + i_{non-faradaic}$

$L_3$  double couche électrolytique

Helmholtz  $C_H = \frac{\epsilon}{\alpha_H}$

$\rightarrow$  Gouy-Chapman

$L_3$  Stern  $\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{oc}} + \frac{1}{C_H}$



Reynold  $\eta = E - E_{th}$  faible pour  $i \neq 0$  (continue aussi)

$L_3$  gales de diffusion pour solutes

Nombre de transfert  $n = \frac{I_i}{I}$

$$\vec{v}_i = n_i \vec{E}$$

$\rightarrow$  mobilité

$$n_{mig} = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_k c_k |z_k| u_k}$$

$$n_{mig} = \frac{d_i c_i}{\sum_k d_k c_k}$$

$$\vec{j}_{diff} = -z_i F D \text{grad} c_i$$

$$\vec{j}_{conv} = c_i z_i F \vec{v}_i \rightarrow v_{ms} \text{ vitesse macroscopique}$$

Pile électrolytique : • système de cathodes au mercure

potentiel de jonction

$$E_A + E_B + E_C = E_D + E_E + E_F$$

• pour  $I = 0$

• centres effs catalytiques

Conductivité

Conductivité  $\sigma = \frac{S}{l} \sigma_{\text{ion}} \cdot S \cdot m^{-1}$   
 $n \rightarrow S$

↳ conductivité (en fonction de la concentration)

$\lambda_i = |z_i| F u_i$

$\lambda_i$  = conductivité molaire ionique  
 $\lambda_i^0 = \lim_{c_i \rightarrow 0} \lambda_i$

↳ Loi de Kohlrausch

$\sigma = \sum \lambda_i c_i$

$\Delta c_i = \text{mol } m^{-3}$

Conductivité de l'électrolyte

$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}}$

↳ fait l'objet de la loi de Kohlrausch  
 ↳ fait l'objet de la loi de Ostwald

↳ Electrolyse forte : KOLHRAUSCH

$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c_{\text{électrolyte}}} = \Lambda_m^0 - k \sqrt{c_{\text{électrolyte}}}$

↳ effet électroviscosité : proche avec l'atmosphère ionique

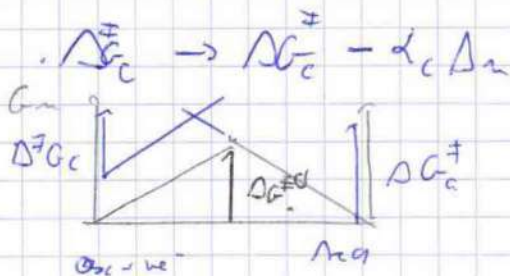
↳ effet de relaxation de l'atmosphère ionique : éloignement de l'atmosphère ionique

↳ Electrolyse faible : OSTWALD

$\frac{c_0}{c^0} \Lambda_m = \frac{\Lambda_m^0 k_a}{\Lambda_m} - k_a \Lambda_m^0$

Butler-Volmer (transfert de charge)

↳ Une partie de  $\Delta G_m = -nF(E-E^0)$  se répercute



$\Delta G_a^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + d_a \Delta G_m = \Delta G^{\ddagger} - d_a n F (E - E^0)$

$k_a = k_c = k^0$

$i = i_a + i_c = n F A k^0 \left( \text{Red} \right)_0 \exp \left( \frac{d_a n F (E - E^0)}{RT} \right) - \left( \text{Ox} \right)_0 \exp \left( \frac{-d_c n F (E - E^0)}{RT} \right)$   
 $= n F A (v_a - v_c) =$

Ex:  $(\text{Ox})_0 = (\text{Ox})_{\infty} \quad (\text{Red})_0 = (\text{Red})_{\infty} \quad E \ll E^0 \quad i = i_a - i_c = 0 \Rightarrow i_a$

$$\eta = E - E_{th}$$

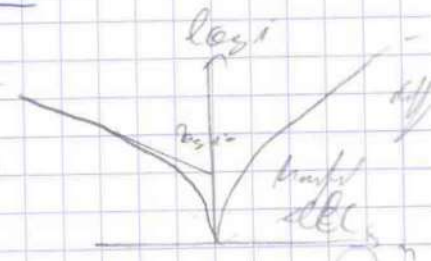
$$\hookrightarrow i = i_0 \left[ \frac{(O_2)_0}{(O_2)_\infty} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{(O_2)_0}{(O_2)_\infty} \exp\left(-\frac{2(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right]$$

• Si limite par le transfert de charge:  $(O_2)_0 = (O_2)_\infty$

$$\hookrightarrow i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right)$$

Courbe d'échange  $i_0 \Rightarrow \eta = 0$

$i_0 \nearrow \Rightarrow k \nearrow \Rightarrow$  reversible  $\Rightarrow$  rapide  
 $i_0 \searrow \Rightarrow k \searrow \Rightarrow$  irréversible  $\Rightarrow$  lent



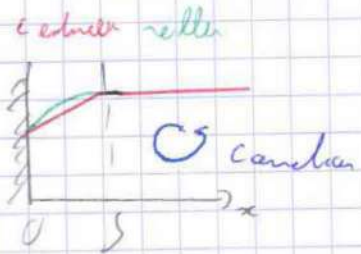
• Transfert de matière  $\vec{j}_0 = nF \cdot \vec{j}_{red}$

Modèle convectif-diffusif de Nernst

$\hookrightarrow$  unidimensionnel, linéaire, stat.

$\hookrightarrow i_{lim} \Rightarrow$  valeur de diff

$n = \frac{P}{\delta}$  Constante de matière  $\forall$  transfert de matière



• Nernst = rapide = réversible = sans limite transfert de charge

$$(O_2)_0 = \frac{i - i_{lim}}{nFA m_{O_2}}$$

Potentiel de  $\frac{1}{2}$  vague  $E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{red}}{i_{ox}}$

$$\hookrightarrow E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i - i_{lim}}{i_{lim} - i}\right)$$

Caractéristique:  $\delta = 1,61 \cdot 10^{-11} \sqrt{D} \cdot t^{1/2}$

$\hookrightarrow$  comparaison  $k^0$  et  $m$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{TC}} + \frac{1}{i_{TA}}$$

Potentiel mixte  $E_m$  :  $i = 0$  entre 2 zones de couches  $\delta$

Techniques électrochimiques :

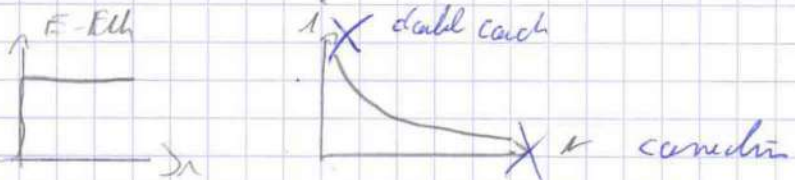
$t_{diff} = \frac{\delta^2}{D}$        $t_{ohm} = \frac{RT}{Fv}$

Régime stat :

- échelle d'anode  $\Rightarrow$  couche  $i = \pm nFA(D) \frac{C_{\infty} - C_0}{\delta}$   
 ↳ gamme de potentiels et respecter ( $\neq$  anglat°)
- Ultramicro électrode UME  $\sim 10, \mu m$   
 ↳ large gamme de valeurs de balayage  
 ↳ diffusion radiale  
 ↳ courant limite = abaissement de la charge

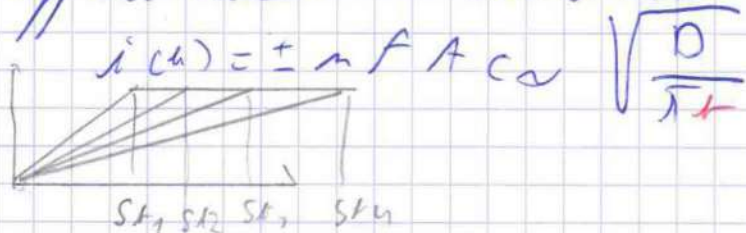
Régime transients :

Chronoamperométrie

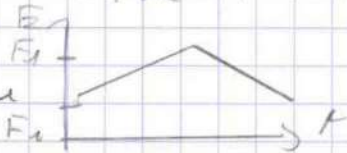


$E \Rightarrow Fth \Rightarrow$  diffusion seule  $\Rightarrow$  courant limite de diff

↳ **COTTELL**  
 $\delta \sim \sqrt{Dt}$

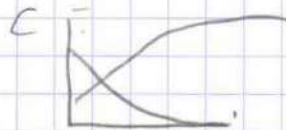


Voltréométrie cyclique



$E(t) = E_i + v t$

Au max  $C_{red} \neq 0$



$\Rightarrow$  grad max

↳ Rapides

Rapides - Serrant  $i_p = \pm 0,4463 nFA C_{\infty} \sqrt{\frac{v D}{RT}}$

$i \propto C_{\infty} \sqrt{v D}$

$\Delta E_p = \frac{0,059}{n} V$

pour isotherme  $i \propto 0$

$\left( \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right) = 1$

$\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} = E^0$

$E^0$  = redox des

↳ Lents

$E$  name que  $C \sim$

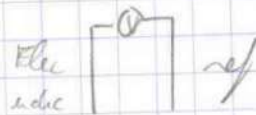
$\Delta E_p \propto \sqrt{v}$

$i \propto C_{\infty} \sqrt{v D}$

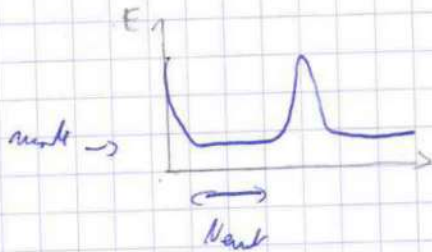
• Potentiație a curenților



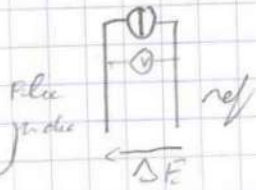
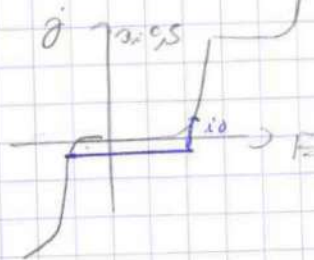
$i = 0$



• Potentiație a curenților



$i = 5 \times 10^{-6} A$

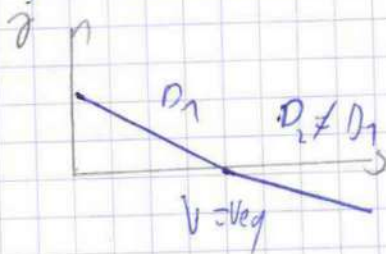


$\Delta E$   
Alechi

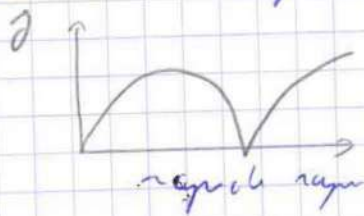
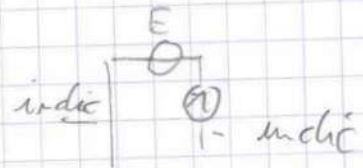
• Amperometrie a potențialului

3 electrode

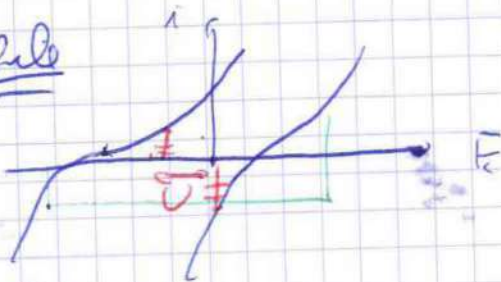
Eo fix



• Amperometrie a diferenței de potențial



• Red



E clărie sub red  
E pas sub oxid

Alechi

• Alechi izoizom : Mentele cu gene 7 sub ia