Thème 6

PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES ET TRANSFERT DE MATIERE

CONTENU

- Introduction – processus électrochimiques et transfert de matière
- Diffusion en électrolytes, cinétique de diffusion
- Diffusion et convection, électrode de disque tournant
- Cinétique mixte – réactions réversibles et irréversibles
- Détermination des paramètres cinétiques
- Réactions consécutives
- Réactions chimiques homogènes
- Réactions parallèles

LIMITATIONS DE TRANSPORT DE MATIERE

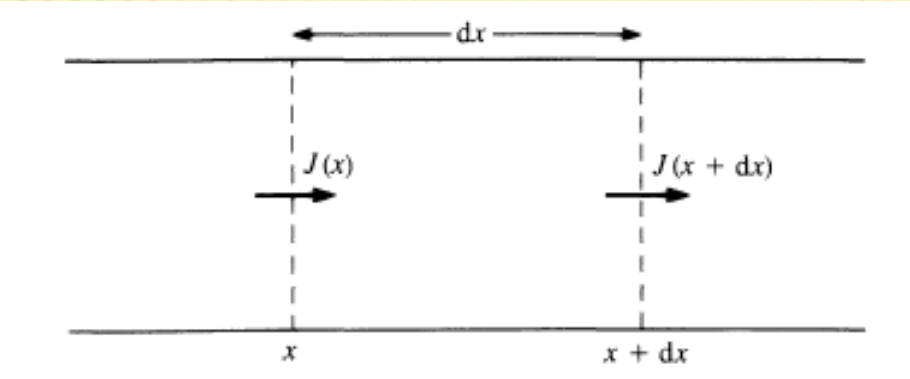
Transfert de matière

- **diffusion** – gradient de concentration entre la surface de l' électrode et le volume de la solution
- **convection** – transfert de matière avec le flux du liquide mouvant
- **migration** – gradient de potentiel entre la surface et le volume de solution → transfert de particules chargées (ions) lors des processus électrochimiques
- **Thermo diffusion**– gradient de la température → gradient de concentration → transfert non- iso thermique

DIFFUSION

Diffusion stationnaire – première loi de Fick

$$J_{diff,i} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}, \; D_i = \frac{z_i^2 F^2 \lambda_i}{RT}, \; D_i = \frac{RT}{6\pi N_A \tilde{\eta} r}$$



$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J(x) - J(x+dx)}{dx}$$

$$J(x+dx) = J(x) + \frac{\partial J(x)}{\partial x} dx = J(x) - \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} dx = J(x) - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$ Diffusion non-stationnaire – deuxième loi de Fick

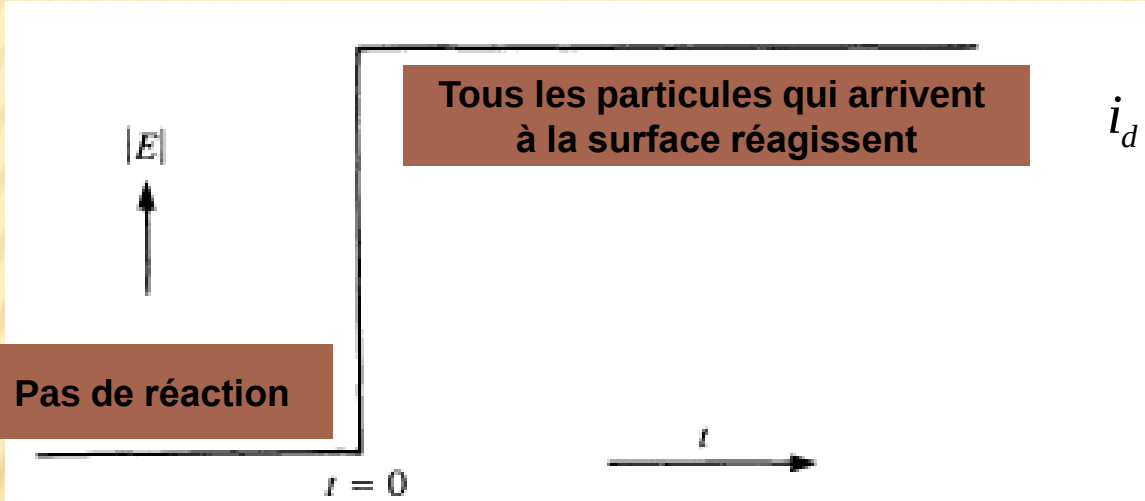
CINETIQUE DIFFUSIONNELLE

- Solution de la deuxième loi de Fick, sujet des conditions initiales et limites appropriées ➔ dépendance du flux, resp. de la densité de courant de diffusion, avec le temps

Deux cas importants au contrôle purement diffusionnel:

- Détermination de la densité de courant de diffusion âpres une altération du potentiel d' électrode (chrono ampéromètrie)
- Détermination de la dépendance du potentiel avec le temps après l'application d'une densité de courant constante (chrono potentiomètrie)

CHRONO AMPEROMETRIE



$$i_d = zFD_R \left(\frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Conditions limites

$$t = 0, c_R = c_R^0;$$

$$t \geq 0, \lim_{x \to \infty} c_R = c_R^0;$$

$$t > 0, x = 0, c_R = 0$$

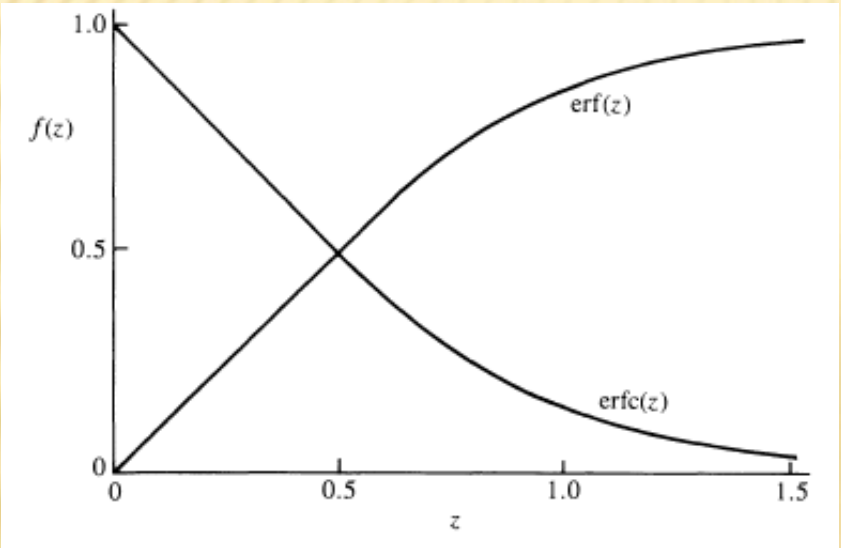
CHRONO AMPEROMETRIE (2)

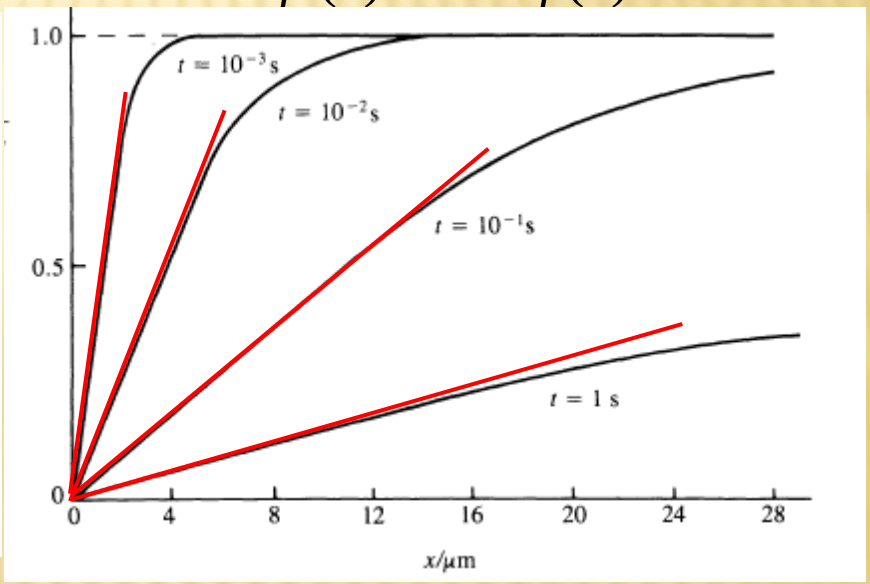
Solution

$$\frac{c_R}{c_R^0} = 1 - erfc\left[\frac{x}{(D_R t)^{1/2}}\right]$$

$$erf(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u \exp(-y^2)dy$$

$$erfc(z) = 1 - erf(z)$$

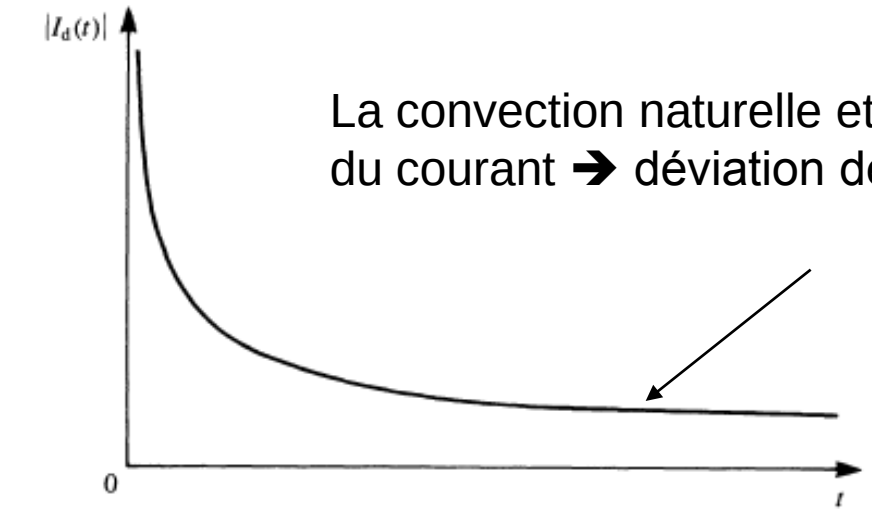




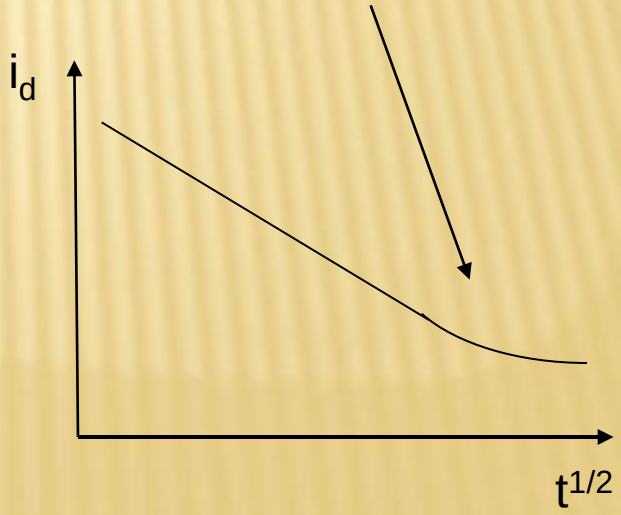
$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi D_R t}}$$

CHRONO AMPEROMETRIE (3)

$$i_d(t) = zFc_R^0\sqrt{\frac{D_R}{\pi t}}$$ Equation de Cottrell



La convection naturelle etc. influencent les valeurs du courant ➔ déviation des valeurs purement diffusionnelles



CHRONO POTENTIOMETRIE

A *t=0* on applique sur l' électrode une densité de courant constante d'oxydation ou réduction

Deuxième loi de Fick

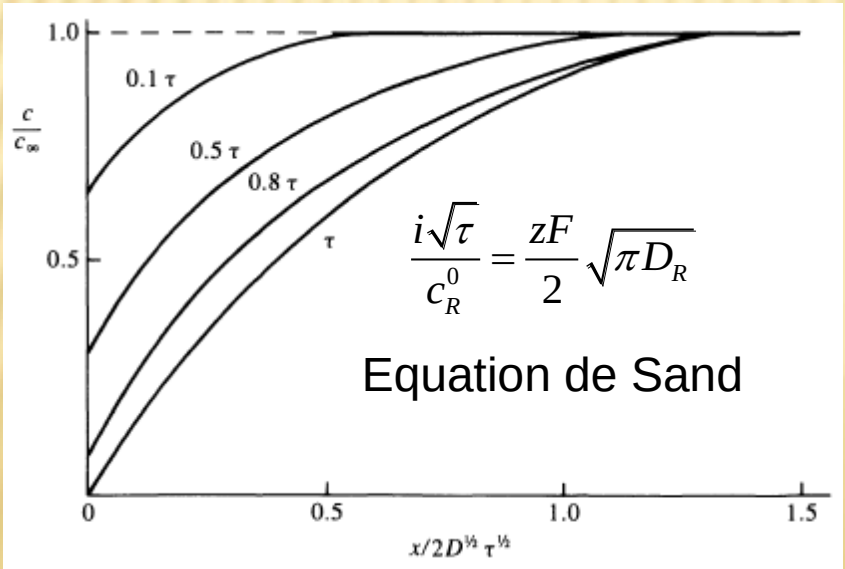
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Conditions limites

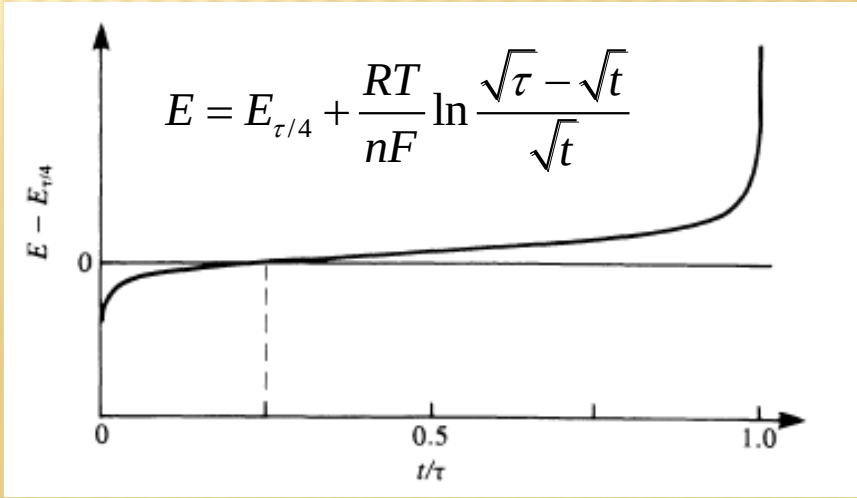
$$t = 0, c_R = c_R^0; t \geq 0, \lim_{x\to\infty} c_R = c_R^0; t > 0, x = 0, i = nFD_R\left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right)_{x=0}$$

Solution

$$c_R = c_R^0 - \frac{i}{zFD}\left[2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) - x\,erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], c_R^s = c_R^0 - \frac{2i}{zF}\sqrt{\frac{t}{\pi D_R}}$$



Equation de Sand



COUCHE DE DIFFUSION

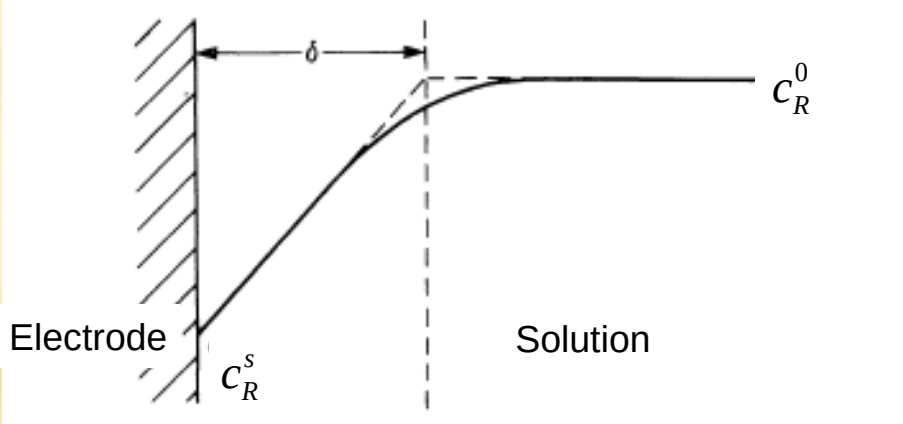
Approximation linéaire de le première loi de Fick

$$D_R\left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right)_{x=0} = D_R\frac{c_R^0 - c_R^s}{\delta}$$

Coefficient de transfert de matière

$$k_d = D/\delta$$

$$\delta = \sqrt{\pi D t}, k_d = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$



En pratique→ courants de diffusion larges, conditions pour lesquelles δ ne dépend pas du temps ➔convection forcée – électrodes hydrodynamiques

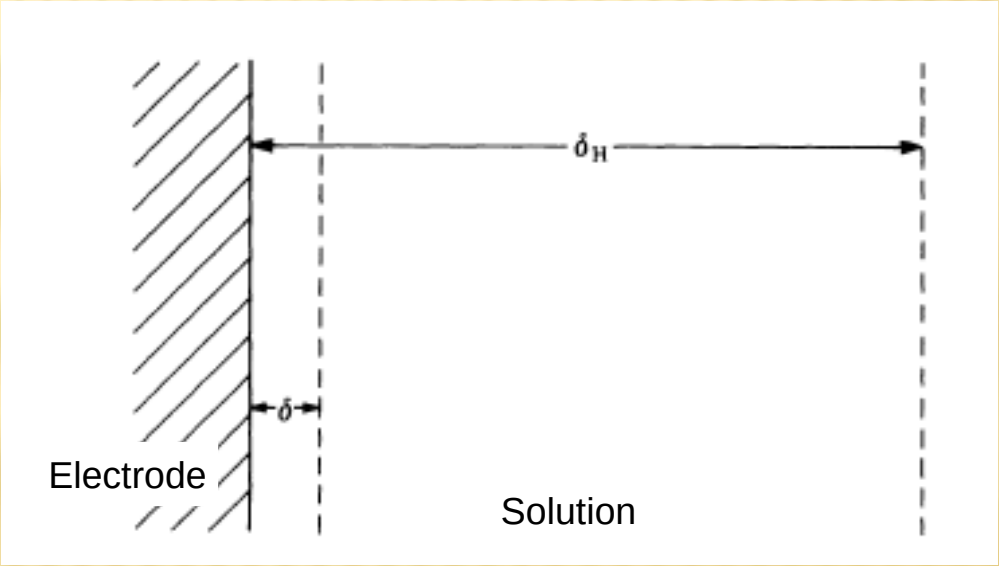
DIFFUSION ET CONVECTION

Lois de Fick modifiées

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} + vc, \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v\frac{\partial c}{\partial x}$$

Epaisseur de la couche hydrodynamique $\delta = \delta_H \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3}$

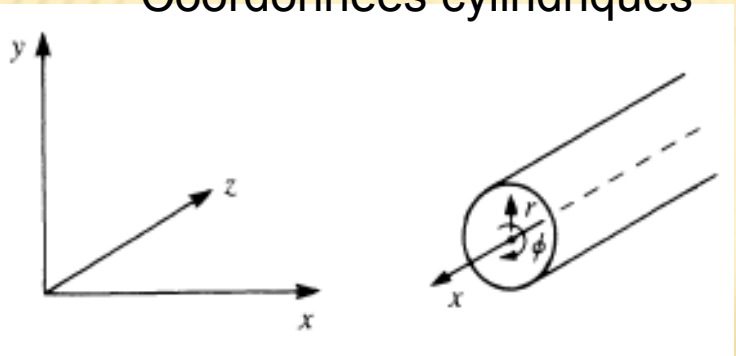
$\delta \approx 0.1\delta_H$

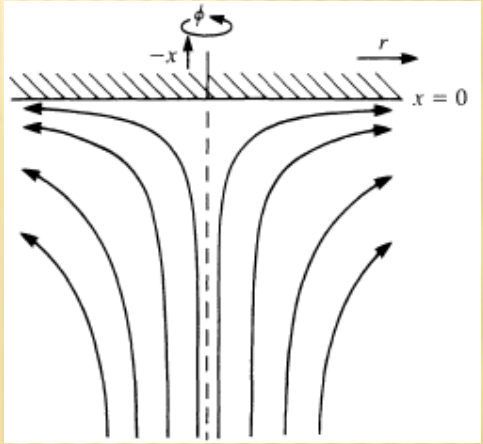


ELECTRODE DE DISQUE TOURNANT

corps cylindrique avec aire d'isolation beaucoup plus grande que l'aire de la surface active électrochimique

Coordonnées cylindriques



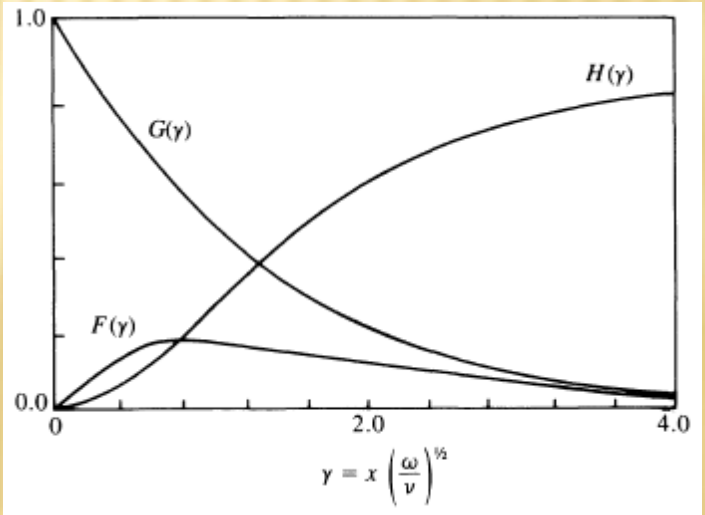


$$\gamma = \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2} x$$

$$v_r = r\omega F(\gamma)$$

$$v_\phi = r\omega G(\gamma)$$

$$v_x = -(\omega\nu)^{1/2} H(\gamma)$$



ELECTRODE DE DISQUE TOURNANT (2)

Approximations au voisinage de l' électrode

$$v_{r,x\to 0} \approx Crx,\ v_{\phi,x\to 0} \approx 0,\ v_{x,x\to 0} \approx Cx^2,\ C = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}D^{-1/3}$$

Deuxième loi de Fick modifiée

$$Crx\frac{\partial c}{\partial r} + Cx^2\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Conditions limites

$$x = 0, c_R = 0; x \to \infty, c_R \to c_R^0; r = 0, c_R = 0$$

Solution $\left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right)_{x=0} = 0.602 c_R^0 D^{-1/3}\nu^{-1/6}\sqrt{\omega}$

$$I_d = 2\pi nFD\int_0^r \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{r=0} dr$$

$$i_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{1/6}\sqrt{\omega}$$

$$\delta = \frac{1.61D^{1/3}\nu^{1/6}}{\sqrt{\omega}}$$

Ne dépendent pas du rayon de l'électrode ➔flux vers le disc homogène

CINETIQUE MIXTE

$$R_0 \underset{}{\overset{k_d,R}{\rightleftharpoons}} R_s \underset{k_c}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} O_s \underset{}{\overset{k_d,O}{\rightleftharpoons}} O_0$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = \frac{\partial c_O}{\partial t} = 0$$

La vitesse de consommation d'un réactif a la surface
= vitesse de son transport ver la surface

$$J = k_a c_R^s - k_c c_O^s = k_{d,O}\left(c_O^s - c_O^0\right) = -k_{d,R}\left(c_R^s - c_R^0\right)$$

Quand les quantités entières de O / R sont réduites / oxydées

$$\frac{i_{d,a}}{zF} = k_{d,R} c_R^0, \frac{i_{d,c}}{zF} = -k_{d,O} c_O^0 \qquad p = \frac{k_{d,O}}{k_{d,R}} = \frac{D_O}{D_R}$$

Transformations $$J = \frac{k_c i_{d,c} + p k_a i_{d,a}}{k_{d,O} + k_c + p k_a}$$

CINETIQUE MIXTE (2)

- forme oxydée seule en solution

$$i_{d,a} = 0, k_a = 0$$

$$J = \frac{k_c i_{d,c}}{k_{d,O} + k_c}, \frac{1}{J} = \frac{k_{d,O}}{k_c i_{d,c}} + \frac{zF}{i_{d,c}} \qquad -\frac{1}{i} = \frac{1}{zFk_c c_O^0} + \frac{1}{zFk_{d,O} c_O^0}$$

$k_c >> k_{d,O}$ réaction réversible

$k_c << k_{d,O}$ réaction irréversible

  - forme réduite seule en solution

$$i_{d,c} = 0, k_c = 0$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{zFk_a c_R^0} + \frac{1}{zFk_{d,R} c_R^0}$$

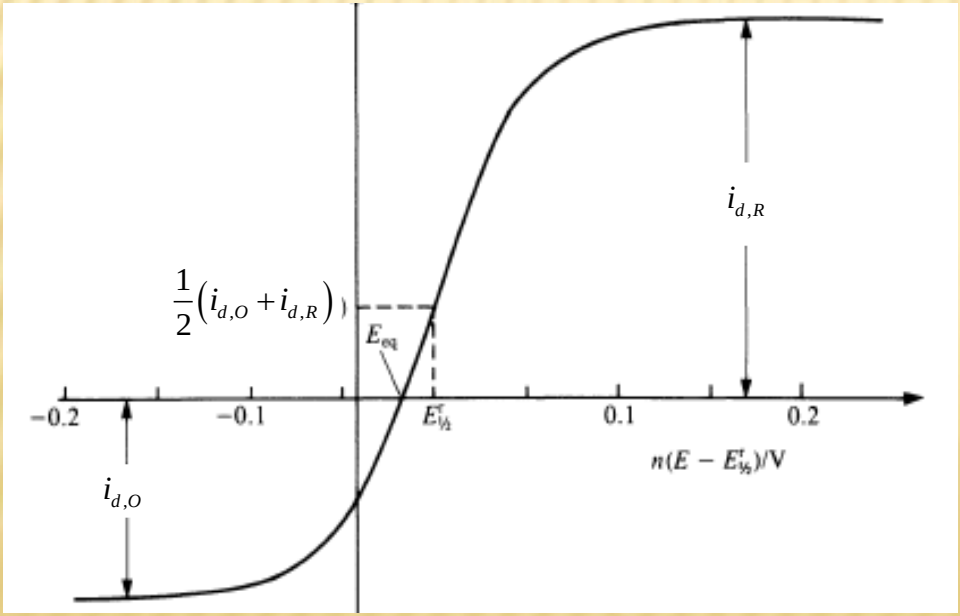
REACTIONS REVERSIBLES

$$k_a \approx k_c >> k_{d,O} \qquad \frac{i}{i_{d,O}} = \frac{c_O^s - c_O^0}{c_O^0}, \frac{c_O^s}{c_O^0} = \frac{i_{d,O} - i}{i_{d,O}} \qquad \frac{c_R^s}{c_R^0} = \frac{i_{d,R} - i}{i_{d,R}}$$

En utilisant l' équation de Nernst

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O^0}{c_R^0}$$

➔ $$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{(i_{d,O} - i)}{i - i_{d,R}} \frac{k_{d,R}}{k_{d,O}} \right] = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(i_{d,O} - i)}{i - i_{d,R}}$$



$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_{d,R}}{k_{d,O}}$$

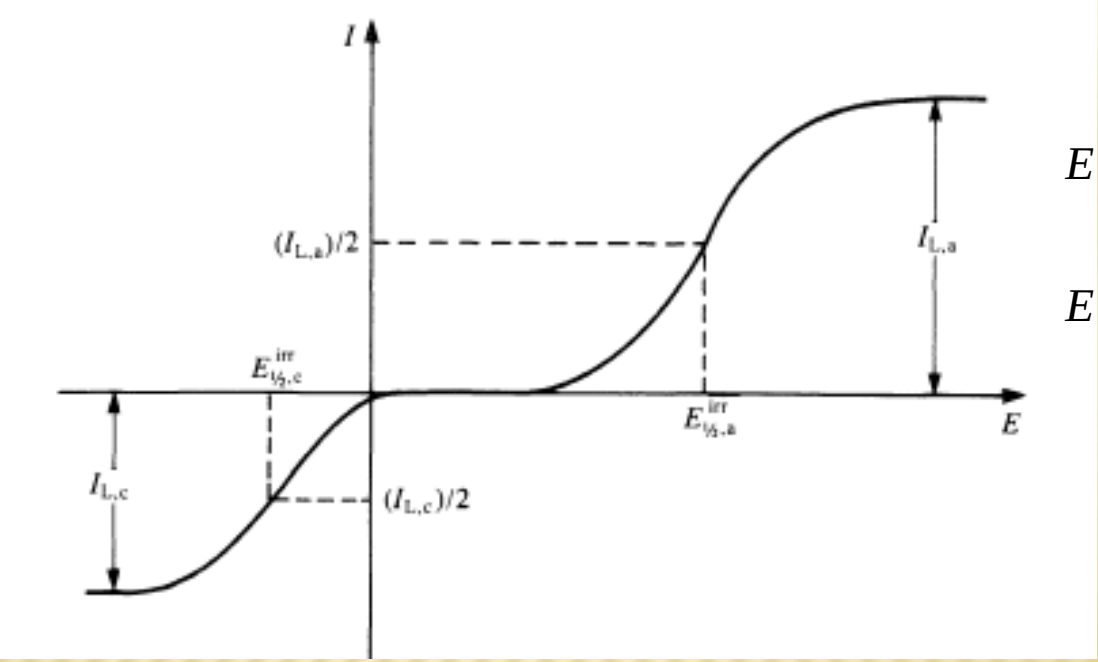
Potentiel de demi-onde

$$\frac{i_{d,O} + i_{d,R}}{2}$$

REACTIONS IRREVERSIBLES

$$k_a \approx k_c << k_{d,O}$$

La cinétique de transfert de charge joue un rôle important notamment à proximité du potentiel d' équilibre



$$E = E^{irr}_{1/2} + \frac{RT}{\alpha\ zF} \ln \frac{(i_{d,R} - i)}{i}$$

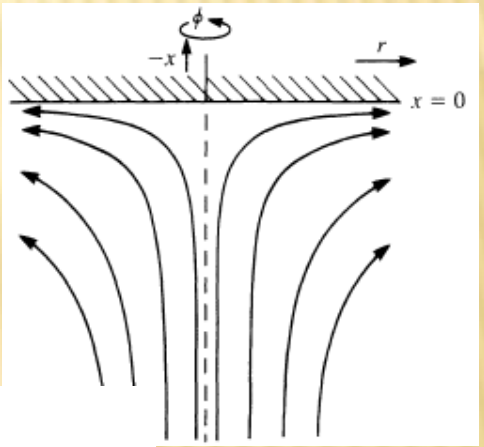
$$E = E^{irr}_{1/2} + \frac{RT}{(1-\alpha) zF} \ln \frac{(i_{d,O} - i)}{i}$$

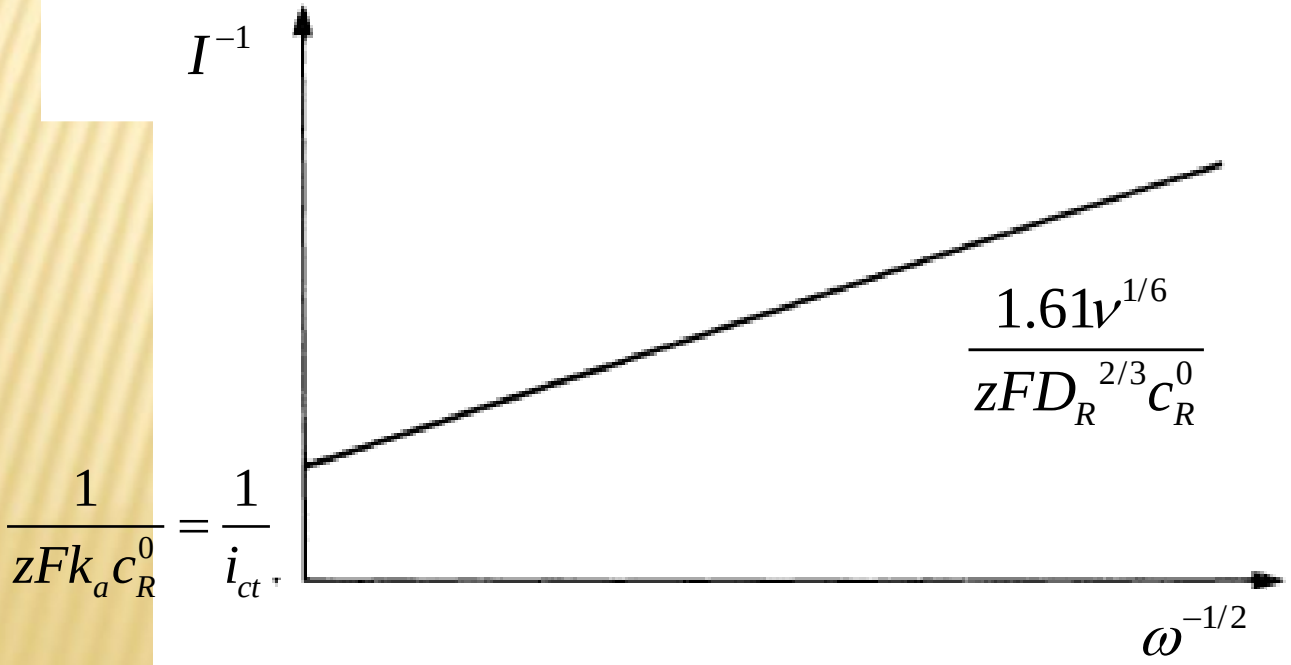
Une dépendance plus faible du courant au potentiel en comparaison avec le cas réversible

PARAMETRES CINETIQUES

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{zFk_a c_R^0} + \frac{\delta}{zFD_R c_R^0} \qquad \delta = \frac{1.61 D_R^{1/3} \nu^{1/6}}{\sqrt{\omega}}$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{zFk_a c_R^0} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{zFD_R^{2/3} c_R^0} \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$





PARAMETRES CINETIQUES (2)

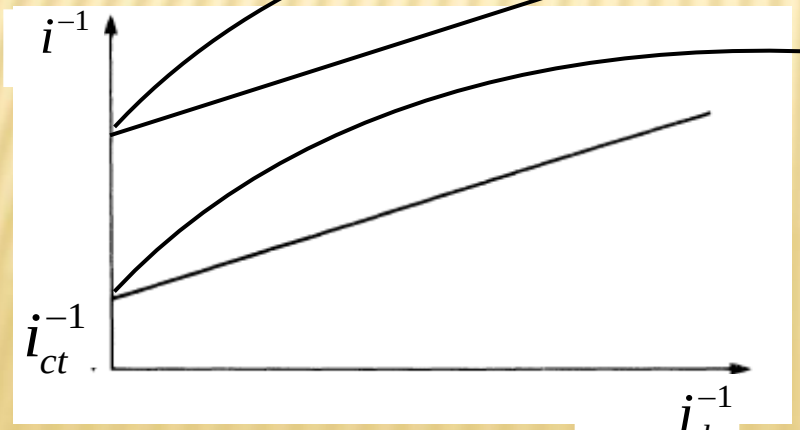
Equation principale de la cinétique mixte

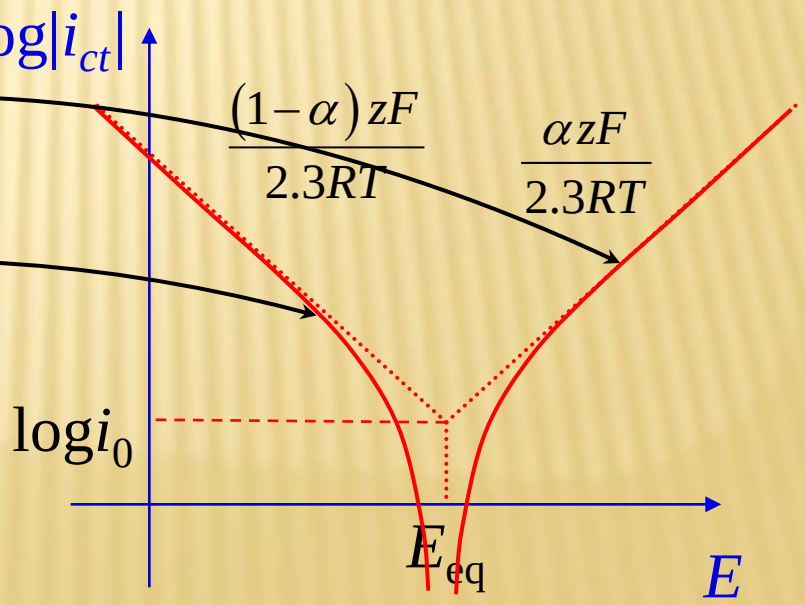
$$i = i_0 \left[\frac{i_{d,R} - i}{i_{d,R}} \exp\left\{ \frac{\alpha F \eta}{RT} \right\} - \frac{i_{d,O} - i}{i_{d,O}} \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right\} \right]$$

A surtensions positives ou négatives élevées

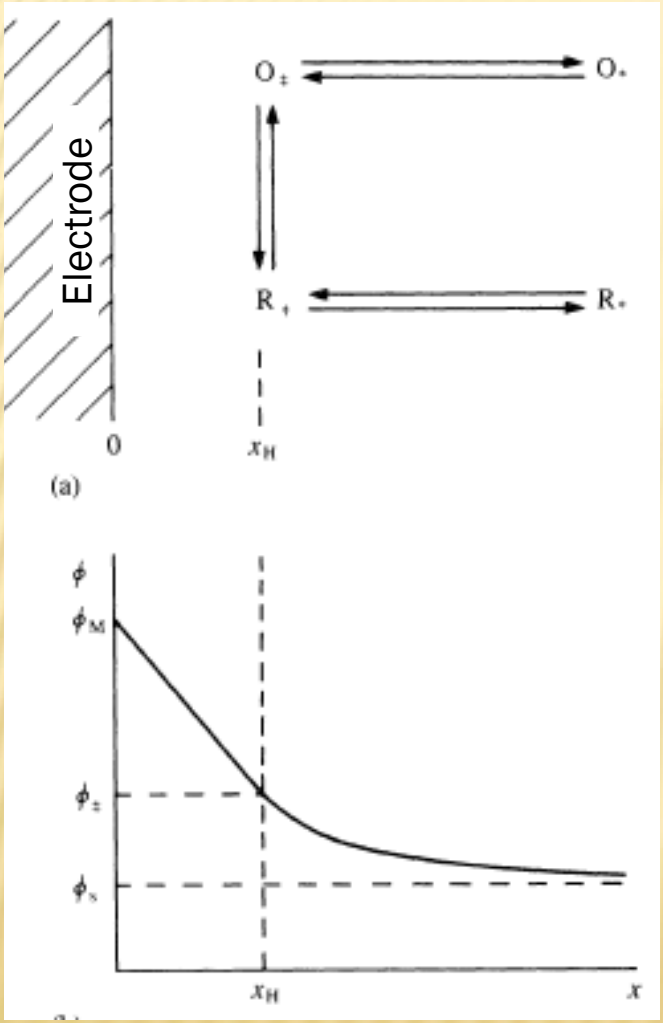
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_0 \exp\left\{ \frac{\alpha F \eta}{RT} \right\}} + \frac{1}{i_{d,R}} = \frac{1}{i_{ct,a}} + \frac{1}{i_{d,R}},$$

$$\frac{1}{|i|} = \frac{1}{i_0 \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right\}} + \frac{1}{i_{d,O}} = \frac{1}{i_{ct,c}} + \frac{1}{i_{d,O}}$$





INFLUENCE DE LA DOUBLE COUCHE



$$c_O^H = c_O^s \exp\left[\frac{-zF(\phi_H - \phi_s)}{RT}\right]$$

$$k_c = k_{0,t} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF(\phi_M - \phi_H)}{RT}\right]$$

$$k_c c_O^H = k_{0,t} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF(\phi_M - \phi_H)}{RT}\right] \exp\left[\frac{-\alpha zF(\phi_H - \phi_s)}{RT}\right]$$

correction de Frumkin → effet de la double couche

$$(1-\alpha) = (1-\alpha_t) + \frac{z-(1-\alpha_t)}{1+\frac{C_{GC}}{C_H}\cosh\frac{zF(\phi_H - \phi_s)}{2RT}}$$

Aux potentiels proches de celui de la charge nulle

$$(1-\alpha) = (1-\alpha_t) + \frac{z-(1-\alpha_t)}{1+\frac{C_{GC}}{C_H}}$$

Concentration de l' électrolyte inerte 200 fois plus
Grande de la concentration de l'espece électro active → $\phi_s \approx \phi_H$

REACTIONS CONSECUTIVES

Réaction de deux étapes avec intermédiaire, état stationnaire

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} D \qquad c_B = \frac{k_1 c_A + k_{-2} c_D}{k_2 + k_{-1}}$$

Vitesse de réaction globale

$$r = \frac{k_1 k_2 c_A + k_{-1} k_{-2} c_D}{k_2 + k_{-1}} \qquad r = k_0 c_A - k_{-0} c_D \; k_0 = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}, k_{-0} = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 + k_{-1}}$$

Réaction électrochimique $k_i = k_i^0 \exp\left(\pm \frac{\alpha_i F E}{RT} \right)$

Concentration de l' intermédiaire à l' équilibre $c_B^0 = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} c_A = \frac{k_{-2}^0}{k_2^0} c_D$

Relation entre la vitesse globale et les vitesses des deux étapes en équilibre

$$\frac{2}{i_0} = \frac{1}{i_{0,1}} + \frac{1}{i_{0,2}}$$

REACTIONS CONSECUTIVES(2)

Aux potentiels différents de celui d' équilibre

$$i = 2F\left(\frac{k_1 k_2 c_A - k_{-1} k_{-2} c_D}{k_2 + k_{-1}}\right)$$

On considère les groupes d' inégalités

$$\eta > 0,\ k_1 k_2 c_A > k_{-1} k_{-2} c_D,\ \eta < 0,\ k_1 k_2 c_A < k_{-1} k_{-2} c_D$$

$$\eta_{cm} > 0, k_2 > k_{-1},\ \eta_{cm} < 0, k_2 < k_{-1}$$

η_{cm} – surtension de change de mécanisme

$\eta > \eta_{cm} > 0$ Etape limite → 1 $i = 2Fk_1^0 c_A \exp\left(\frac{\alpha_1 FE}{RT}\right)$

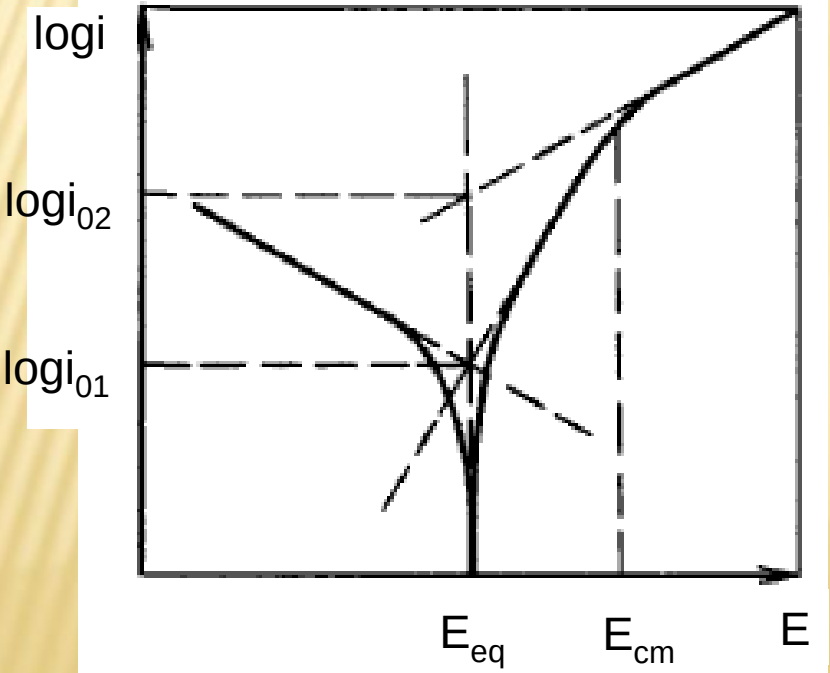
$\eta < 0 < \eta_{cm}$ Etape limite → 2
(le premier en direction de la réduction)

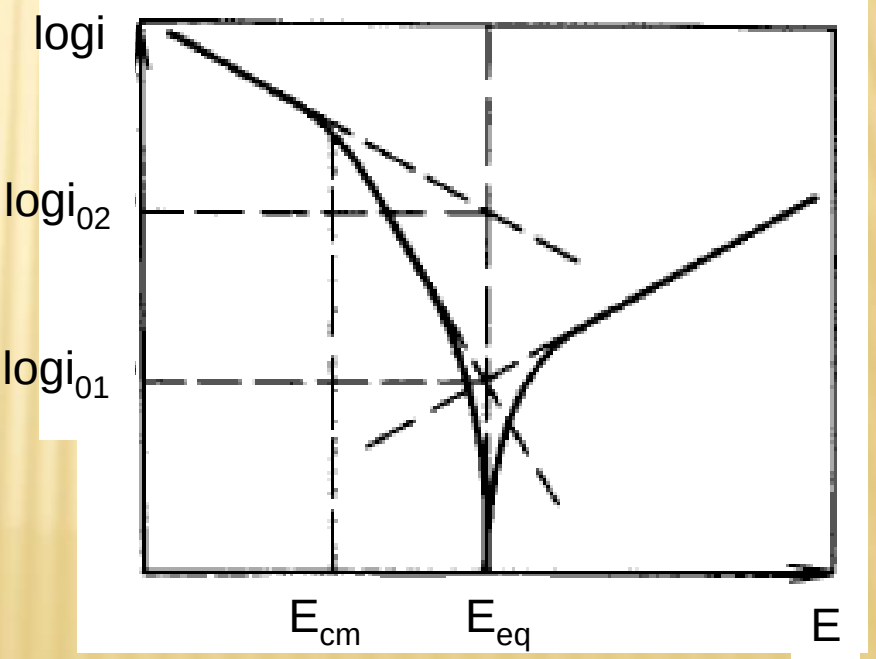
$$i = 2Fk_{-2}^0 c_D \exp\left(-\frac{\alpha_{-2} FE}{RT}\right)$$

REACTIONS CONSECUTIVES (3)

$$E_{cm} > E_{eq} \qquad i = 2F\,\frac{k_1^0}{k_{-1}^0}\,k_2^0 c_A \exp\left[\frac{(1+\alpha_2)FE}{RT}\right]$$

$$E_{cm} < E_{eq} \qquad i = 2F\,\frac{k_{-2}^0}{k_2^0}\,k_{-1}^0 c_D \exp\left[-\frac{(1+\alpha_{-2})FE}{RT}\right]$$





REACTION CHIMIQUE HOMOGENE

$$\nu_A A \rightleftarrows \nu_R R \rightleftarrows O + e^-$$

Assomptions

- réactif A en gros excès, → sa concentration pratiquement constante
- réaction chimique de premier ordre

$$r_C = k_C c_A - k_{-C} c_R,\ r_0 = k_C c_A = k_{-C} c_R^{eq} \qquad r_C = r_0 \left(1 - \frac{c_R}{c_R^{eq}}\right) = k_{-C}\left(c_R^{eq} - c_R\right)$$

La région en proximité de l' électrode, dans laquelle R est oxydé → couche réactionnelle δ_r → gradient de concentration et transfert diffusionnel de R

2e Loi de Fick modifiée

$$\frac{d^2 c_R}{dx^2} = \left(\frac{dc_R}{dx}\right)^2 = \frac{r_C}{D_R} = \frac{k_{-C}}{D_R}\left(c_R - c_R^{eq}\right)$$

Conditions limites

$$x \to \infty,\ c_R \to c_R^{eq},\ \frac{dc}{dx} \to 0$$

Solution

$$\frac{dc_R}{dx} = \sqrt{\frac{k_{-C}}{D_R}}\left(c_R - c_R^{eq}\right)$$

$$i = nFD_R\left(\frac{dc_R}{dx}\right)_{x=0} = \pm i_r\left(1 - \frac{c_R^s}{c_R^{eq}}\right)$$

REACTION CHIMIQUE HOMOGENE (2)

Paramètres caractéristiques

Courant limite réactionnel $i_r = nFc_R^{eq}\sqrt{\frac{k_{-C}}{D_R}}$

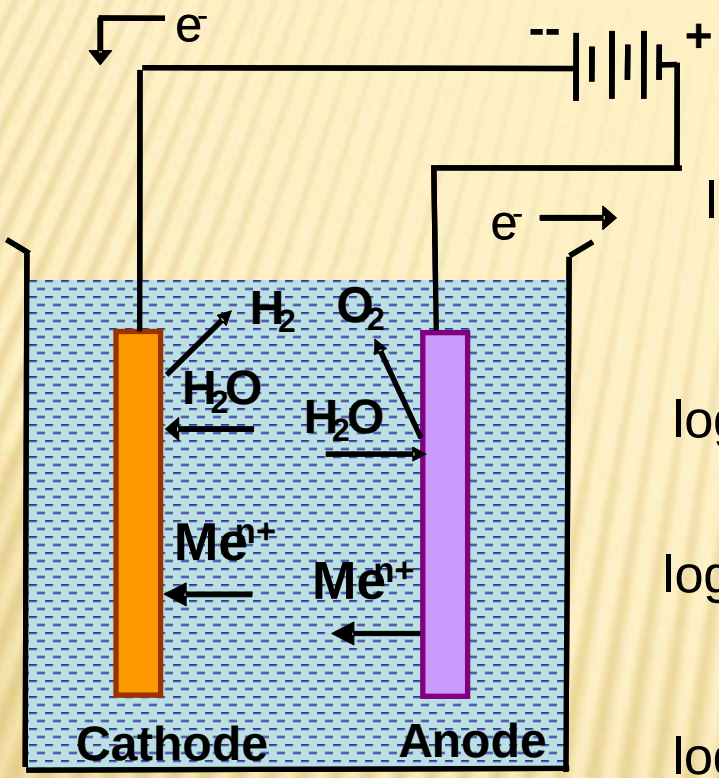
Epaisseur de la couche réactionnelle $\delta_r = \sqrt{\frac{D_R}{k_{-C}}}$

Cas limites

Si la réaction est réversible $i = i_r\left[1-\exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right]$

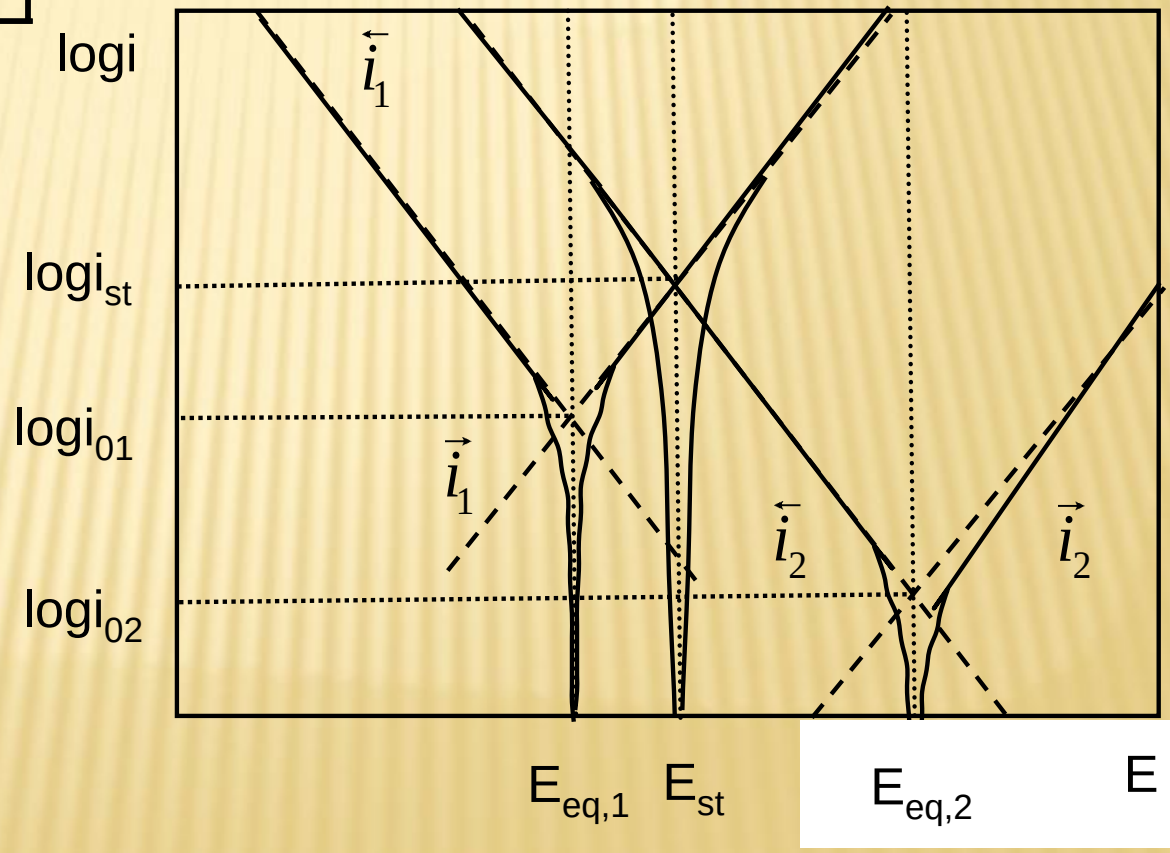
A surtensions négatives élevées $i = i_r \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)$

REACTIONS PARALLELES



Densité du courant totale

$$i = \sum_a \vec{i}_a - \sum_c \overleftarrow{i}_c$$



REACTIONS PARALLELES (2)

Potentiel mixte d' électrode - déterminé par les grandeurs relatives des courants d' échange et les coefficients de transfert des réactions individuelles

- Si les courants d' échange des deux processus sont proches mais leurs potentiels d' équilibre sont suffisamment différents

$$i_{st} = nFk_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 F E_{st}}{RT}\right) = nFk_{-2} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2) F E_{st}}{RT}\right)$$

$$E_{st} = \frac{RT}{\left[\alpha_1 + (1-\alpha_2)\right] F} \ln \frac{k_{-2}}{k_1}$$

$$i_{st} = nFk_1^{\frac{(1-\alpha_2)}{[(1-\alpha_2)+\alpha_1]}} k_{-2}^{\frac{\alpha_1}{[(1-\alpha_2)+\alpha_1]}}$$

CONCLUSIONS

- Surtensions élevées – la vitesse de la réaction limitée par le transfert de matière
- Vitesse de transport contrôlée par les conditions hydrodynamiques – électrode de disque tournant
- Cinétique mixte – critères de réversibilité des réactions électrochimiques – détermination des paramètres cinétiques
- Etapes chimiques – réaction homogène –courants limites réactionnels
- Réactions consécutives – approche de l' état stationnaire – produits intermédiaires
- Réactions parallèles – décomposition du solvant, réactions parasites et indésirables (déclin de l' efficacité, empoisonnement….)
- Interaction entre les réactifs et le matériel d' électrode – électrocatalyse?