

Equation de Diffusion et Loi de Cottrell

Table des matières

1	Equation de diffusion :	2
1.1	Loi de Fick	2
1.2	Loi de conservation de la matière	2
1.3	Equation de la diffusion	3
2	Régime purement diffusif : Loi de Cottrell	3
2.1	Hypothèses	3
2.1.1	Hypothèses générales :	3
2.1.2	Démonstration dans le cas d'un profil de diffusion 1D	3
2.2	Résolution de l'équation	4
2.2.1	Transformée de Laplace :	4
2.2.2	Propriétés utiles de la transformée de Laplace :	4
2.2.3	Quelques transformées utiles :	4
2.2.4	Résolution :	4
2.2.5	Vérifications a posteriori	5
2.3	Utilité expérimentale	5

1 Equation de diffusion :

1.1 Loi de Fick

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

\mathbf{J} est le vecteur représentant le flux molaire de l'espèce redox, D le coefficient de diffusion de l'espèce et $c(\mathbf{r}, t)$ la concentration molaire de l'espèce à la position \mathbf{r} à l'instant t .

Traduit littéralement, cette loi postule que le profil de concentration tend à s'homogénéiser au cours du temps. Cette force d'homogénéisation découle du second principe de la thermodynamique : il s'agit de minimiser le potentiel chimique de la solution. Un déséquilibre de concentration entraîne un déséquilibre de potentiel chimique dans la solution et donc une force qui tend à ramener le système vers un système homogène.

La figure 1 illustre ce propose, elle montre que le flux prévu par la loi de Fick tend à déplacer la quantité de matière des régions à forte concentration (aux alentours de 0) vers les régions à faible concentration (vers $\pm\infty$). En effet la courbe jaune représentant le flux molaire est positive pour $x > 0$ et négative pour $x < 0$.

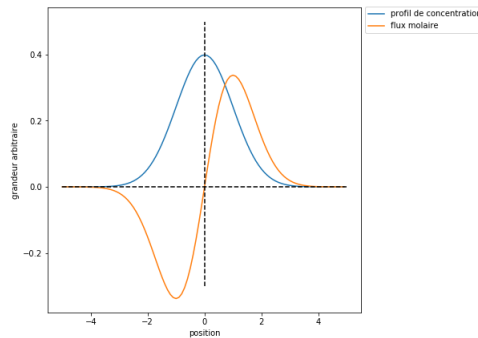


FIGURE 1 – Profil de concentration inhomogène (en bleu) et allure du flux molaire correspondant.

1.2 Loi de conservation de la matière

La conservation de la matière postule que la quantité de matière qui se trouvera dans un élément de volume V à l'instant $t + dt$ sera égale à la quantité de matière présente dans le même élément de volume V à l'instant t à laquelle s'ajoute le bilan des entrées et sorties de matières dans cet élément de volume pendant l'intervalle de temps dt (cela est du aux échanges potentiels par diffusion ou convection) et le bilan de ce qui a été créé ou consommé à l'intérieur de cet élément de volume pendant l'intervalle de temps dt (cela correspond dans notre cas aux réactions chimiques qui entraîne une modification de la composition de la solution).

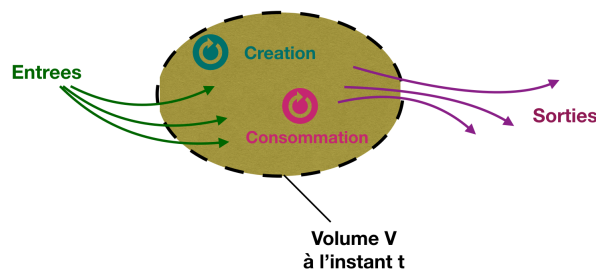


FIGURE 2 – Schéma de principe permettant de visualiser les différentes contributions à la variation de masse d'un élément de volume V , ouvert, au cours du temps.

Ceci se traduit mathématiquement par l'équation suivante :

$$\int_V c(\mathbf{r}, t + dt) \cdot dV = \int_V c(\mathbf{r}, t) \cdot dV - \oint_S \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{S} \cdot dt + \int_V \Theta(\mathbf{r}, t) dV \cdot dt$$

soit :

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = - \oint_S \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{S} + \int_V \Theta(\mathbf{r}, t) dV$$

Avec l'aide du théorème divergence-flux, et puisque l'équation obtenue est vraie pour tout élément de volume V :

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) + \Theta(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

1.3 Equation de la diffusion

En combinant les équations 1 et 2, et en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion de l'espèce est uniforme, on obtient l'équation de la diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = D\Delta c(\mathbf{r}, t) + \Theta(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

L'équation de diffusion permet de résoudre le profil de concentration au cours du temps et donc de confirmer ce que suggère la loi de Fick, à savoir que le profil de concentration évolue vers une homogénéisation de la solution. La figure 3 représente l'évolution du profil de concentration au cours du temps et montre bien qu'aux temps longs, la solution est devenue homogène.

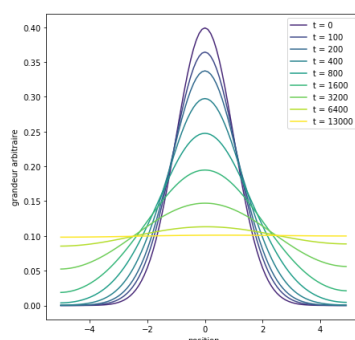


FIGURE 3 – Evolution du profil de concentration au cours du temps pour un régime purement diffusif.

2 Régime purement diffusif : Loi de Cottrell

2.1 Hypothèses

2.1.1 Hypothèses générales :

Dans le cas des régimes contrôlés par la diffusion, c'est à dire :

1. Le transfert électronique est rapide devant le transfert de matière
2. Les phénomènes de migration des espèces électroactives sont négligeables
3. Les phénomènes dus à la double couche à l'interface entre la solution et l'électrode ne sont pas considérés
4. Les coefficients de diffusion sont constants durant l'expérience (cf démonstration de l'équation de diffusion)

Dans ces conditions, l'équation de diffusion détermine le courant obtenu à l'électrode.

2.1.2 Démonstration dans le cas d'un profil de diffusion 1D

Prenons l'exemple d'une surface plane infinie suivant les axes y et z . Au niveau des x positifs le milieu est une solution contenant une espèce électrochimique Ox , qui peut être réduite selon la formule suivante :



Une hypothèse supplémentaire nécessaire à l'établissement d'un régime de Cottrell est que le potentiel appliqué à l'électrode soit tel que Red soit l'espèce ultra majoritaire à l'équilibre.

Cela nous permet d'affirmer qu'à partir d'un temps très court τ (temps caractéristique de transfert électronique de la réaction considérée), considéré nul (hypothèse 3), la concentration en Ox est nulle à l'électrode, mais constante ailleurs :

$$\text{à } t = 0, c_{ox}(x = 0) = 0 \text{ et } c_{ox}(x > 0) = c_{ox}^* \quad (5)$$

La concentration reste nulle à l'électrode au cours de l'expérience :

$$\forall t, c_{ox}(x = 0, t) = 0 \quad (6)$$

Par ailleurs, il n'y a pas de transformation de matière en solution puisque la réaction a nécessairement lieu à l'électrode :

$$\forall x > 0, \Theta(x, t) = 0$$

L'équation de diffusion simplifiée est donc :

$$\forall x > 0, \forall t > 0, \frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}$$

Avec comme conditions aux limites les équations 5 et 6.

2.2 Résolution de l'équation

2.2.1 Transformée de Laplace :

On appelle transformée de Laplace d'une fonction $f : t \rightarrow f(t)$, la fonction \mathcal{L} définie par l'égalité suivante :

$$\mathcal{L}[f] = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt$$

2.2.2 Propriétés utiles de la transformée de Laplace :

$$\text{Si } a \text{ est une constante positive, } \mathcal{L}[af] = a\mathcal{L}[f] \quad (7)$$

$$\mathcal{L}[f'] = p\mathcal{L}[f] - f(0) \quad (8)$$

Théorème de convolution de Borel :

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f_1(u) f_2(t-u) du\right] = \mathcal{L}[f_1] \mathcal{L}[f_2] \quad (9)$$

2.2.3 Quelques transformées utiles :

$$\mathcal{L}[a] = \frac{a}{p} \quad (10)$$

$$\mathcal{L}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}}\right] = \frac{1}{\sqrt{p}} \quad (11)$$

$$\mathcal{L}[\mathcal{F}(a\sqrt{t})] = \frac{1}{\sqrt{p}(a + \sqrt{p})} \text{ où } F(y) = e^{y^2} \operatorname{erfc}(y) \quad (12)$$

$$\text{avec } \operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} e^{-u^2} du$$

2.2.4 Résolution :

On cherche le courant $i(t)$, à l'électrode. En effet c'est l'observable que l'on mesure expérimentalement. Pour cela il nous faut déterminer le flux d'oxydant arrivant à l'électrode à l'instant t : $\mathbf{J}_{ox}(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial x}(0, t)$.

En prenant la transformée de Laplace de l'équation de diffusion par rapport à la variable t on obtient en utilisant 8 :

$$p\mathcal{L}[c] - c(x, 0) = D \frac{\partial^2 \mathcal{L}[c]}{\partial x^2} \quad (13)$$

La résolution de l'équation différentielle en $\mathcal{L}[c]$ 13 donne :

$$\mathcal{L}[c] = ae^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} + be^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} + \frac{c^*}{p}$$

Puisque la concentration en solution loin de l'électrode reste constante au cours de l'expérience on a :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \mathcal{L}[c] = \frac{c^*}{p} \Rightarrow a = 0$$

Et donc pour $x = 0$, (il est inutile de résoudre l'équation pour $x > 0$ puisque nous allons mesurer le courant qui est uniquement déterminé par le flux molaire en 0).

$$\mathcal{L}[c(0, t)] = b + \frac{c^*}{p} \text{ et } \mathcal{L}\left[\frac{\partial c}{\partial x}(0, t)\right] = -b\sqrt{\frac{p}{D}} \quad (14)$$

L'élimination de b dans les équations 14 conduit à l'équation 15 :

$$\mathcal{L}[c(0, t)] + \sqrt{\frac{D}{p}} \mathcal{L}\left[\frac{\partial c}{\partial x}(0, t)\right] = \frac{c^*}{p} \quad (15)$$

On se place dans le cas où le transfert électronique n'est pas limitant (hypothèse 1), et l'on considère que le potentiel est choisi de tel que l'oxydant soit totalement réduit à l'électrode à partir du moment où l'échelon de tension est mis en marche.

Dans ces conditions $\mathcal{L}[c(0, t)]$ est nul puisque $c(0, t)$ est nul à tout instant.

On reconnaît par ailleurs $\mathbf{J}(0, t) = D \frac{\partial c}{\partial x}(0, t)$, l'équation 15 devient donc :

$$\mathcal{L}[\mathbf{J}] = \frac{c^* \sqrt{D}}{\sqrt{p}}$$

D'où avec 11 :

$$\mathbf{J}(0, t) = c^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Il vient alors simplement, en prenant en compte le nombre d'électrons n mis en jeu dans la réaction d'oxydoréduction (4) et S la surface de l'électrode que le courant mesuré à l'électrode suit l'équation 16, la loi de Cottrell.

$$I(t) = nFS c^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (16)$$

Avec F le nombre de Faraday.

2.2.5 Vérifications a posteriori

Cette loi a été démontrée dans le cas d'un système invariant par translation suivant les deux axes orthogonaux à la diffusion, permettant ainsi de simplifier la résolution des équations. Dans le cadre des expériences réalisées, la taille caractéristique des électrodes de carbone est de 1 à 3 mm hors utilisation d'u.m.e. Cette distance est à comparer avec l'épaisseur de la couche de diffusion.

Expérimentalement, le temps caractéristique de décroissance de l'intensité à l'électrode est de l'ordre de la seconde. Un calcul rudimentaire permet d'évaluer la taille de l'épaisseur (l) de la couche de diffusion à ce temps :

$$l = \sqrt{D\tau}$$

Dans l'acétonitrile par exemple : $D = 2,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ donne une épaisseur $l = 5,10^2 \mu\text{m}$ suffisamment petite devant le millimètre de rayon des électrodes pour que les effets de bord de la diffusion puissent être négligés.

Dans le cas des u.m.e dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de micromètre, cette approximation ne pourra donc pas être effectuée.

2.3 Utilité expérimentale

La difficulté est le nombre d'observables couplées pour un simple système : Pour déterminer une grandeur il faut en général connaître la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion des espèces, le potentiel électrochimique des couples mis en jeu et le nombre d'électrons mis en jeu.