

Démonstrations de base en électrochimie

Table des matières

1	Courant sur u.m.e	2
1.1	Courant de plateau	2
2	Courant sur électrode tournante	2
2.1	Courant de plateau sur électrode tournante	2

1 Courant sur u.m.e

1.1 Courant de plateau

Les u.m.e sont des électrodes en forme de disque plan ou de demi-sphères de rayon (note a) inférieur à 25 μm . Ce rayon est inférieur à la grandeur caractéristique de la couche de diffusion 0,05 à 0,3 mm^2 . On ne peut donc pas décrire le système avec une représentation uni-directionnelle comme cela avait été fait dans le cas de l'établissement de la loi de Cottrell. Nous considérerons ici un régime de diffusion sphérique avec une électrode hémisphérique pour plus de simplicité dans les calculs.

Puisqu'il n'y a pas de création de matière en dehors de l'électrode :

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

Puisque le courant de plateau correspond à un régime stationnaire :

$$\forall t, \frac{\partial c}{\partial t}(r, t) = 0$$

Puisque le système hémisphérique est invariant par rotation d'angle θ et φ :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$$

L'équation de diffusion est donc réduite à :

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r} c(r)) = 0$$

Soit après intégration et inclusion des conditions aux limites ($\lim_{r \rightarrow \infty} c(r) = c^*$ et $c(a) = 0$) :

$$\forall r > a, c(r) = (1 - \frac{a}{r})c^*$$

Et donc :

$$i_{\text{plateau}} = nF \iint D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a} .dS = 2\pi nFaDc^*$$

Dans le cas d'un régime de diffusion cylindrique, c'est à dire lorsque l'électrode est constituée d'un disque et non pas d'une demi-sphère, le courant de plateau est le même à un coefficient près à cause du changement de géométrie.

$$i_{\text{plateau}} = nF \iint D \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=a} .dS = 4\pi nFaDc^*$$

2 Courant sur électrode tournante

A propos de l'électrode tournante : l'idée c'est de limiter l'extension de la couche de diffusion par une convection forcée. De manière à atteindre plus rapidement un régime contrôlé par diffusion.

2.1 Courant de plateau sur électrode tournante

L'épaisseur de la couche de diffusion (δ) sur électrode tournante dépend de la vitesse de rotation d'électrode tournante (ω) selon :

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

Où D est le coefficient de diffusion de l'espèce, ν est la viscosité dynamique du solvant utilisé et ω la vitesse de rotation de l'électrode. Les épaisseurs caractéristiques des couches de diffusion sur électrode tournante ne dépassent généralement pas 0,3 mm.

Lorsque l'on réalise un voltammogramme à suffisamment faible vitesse de balayage pour que le régime stationnaire soit atteint à chaque instant. On obtient un profil de concentration linéaire dans la couche de diffusion. Lorsque l'on est sur le plateau de diffusion, le transfert de masse est limitant devant le transfert électronique.

Puisque les électrodes utilisées sont de grande dimension vis-à-vis de l'épaisseur de diffusion, on considère un régime de diffusion unidimensionnel.

Les conditions aux limites sont donc :

$$c(0) = 0 \text{ et } c(\delta) = c^*$$

On obtient donc

$$J(0) = D \frac{c^*}{\delta} \text{ et donc } i_{\text{plateau}} = \pi n F a^2 D \frac{c^*}{\delta}$$

Soit

$$i_{\text{plateau}} = 1,96 n F a^2 c^* D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}$$