

TD 3 - Limitation par le transport de masse (ou matière)

1 Limitation par diffusion

On considère une électrode de taille infinie située en $x < 0$, en $x > 0$, on considère une solution d'une espèce chimique k , on négligera les phénomènes de convection sur une couche de taille δ au niveau de l'électrode.

1. Justifier l'hypothèse consistant à négliger la vitesse du fluide pour les distances x proches de l'électrode. Donner un ordre de grandeur de δ .
2. Rappeler l'expression de la première loi de Fick reliant le flux de l'espèce chimique k ($J_k(x, t)$) et la concentration molaire en l'espèce chimique k (C_k).
3. Écrire le principe de conservation de la matière, appliqué à un système que l'on précisera et en déduire l'expression de la seconde loi de Fick (équation reliant les dérivées partielles de la concentration, en fonction de la concentration C_k de l'espèce k , du coefficient de diffusion de l'espèce k D_k , du temps t et de la coordonnée d'espace x).
4. En déduire l'allure de la courbe de concentration dans le cas d'un régime stationnaire avec $C_k(x > \delta) = C_k^{sol}$. Dans quel cas le flux de k à l'électrode est-il maximum ?
5. Toujours dans le cas d'un régime stationnaire, donner l'expression du courant d'oxydation puis de réduction à l'électrode.

2 Transfert de masse versus transfert de charge

En combinant ces expressions avec l'équation de Butler-Volmer on obtient l'expression suivante :

$$i = nFS \frac{k_{Ox}(E)C_{Ox}^{sol} - k_{Red}(E)C_{Red}^{sol}}{1 + \frac{k_{Ox}(E)\delta}{D_{Red}} + \frac{k_{Red}(E)\delta}{D_{Ox}}}$$

1. Identifier les termes qui peuvent être assimilés à des constantes cinétiques de diffusion k_{Red}^D et k_{Ox}^D .
2. Comment peut-on simplifier l'expression dans le cas d'une réaction d'oxydation ou $k_{Ox}^D \gg k_{Ox}(E)$? Dans le cas inverse? Commenter.
3. Représenter sur une allure de courbe intensité-potentiel à quelles zones correspondent ces approximations.
4. Représenter l'allure de la concentration au niveau de l'électrode pour les différentes parties d'un voltampérogramme.
5. Expliquez la figure ci-dessous, on précisera la signification des grandeurs introduites.

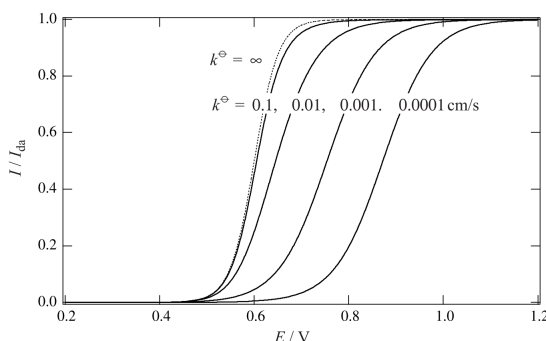


Fig. 7.27 Kinetic influence on the reaction for quasi-reversible systems, $n=1$, $D = 10^{-5}$ cm²·s⁻¹, $\delta = 5 \cdot 10^{-4}$ cm, $\alpha = 0.5$, $E^{o'} = 0.6$ V.

3 Electrodes tournantes

Dans le cas des électrodes tournantes, l'épaisseur de la couche de diffusion est donnée par l'équation suivante :

$$\delta_{Ox} = 1,6D_{Ox}^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$\delta_{Red} = 1,6D_{Red}^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (2)$$

1. Justifier qualitativement les équations (1) et (2)
2. Sachant que les électrodes tournantes utilisées en laboratoire tournent à des vitesses de l'ordre de 1000 te.min^{-1} évaluer qualitativement la variation de la couche de diffusion entre une électrode statique et une électrode tournante. Commenter.
3. Commenter l'évolution observée sur les voltampérogrammes ci-dessous :

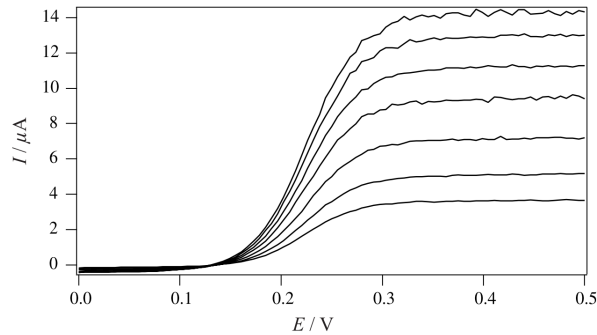


Fig. 7.16 Oxidation of 0.25mM ferrocenemethanol in 50mM NaCl on a rotating gold electrode (Diameter=3mm). Angular velocities : 200, 400, 800, 1400, 2000, 2600 & 3000 rpm. Potential scan rate = $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ forward and reverse. At higher rotation speeds, current instabilities are noticeable (Olivier Bagel, EPFL).

4. Expliquez comment ces voltampérogrammes permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce.

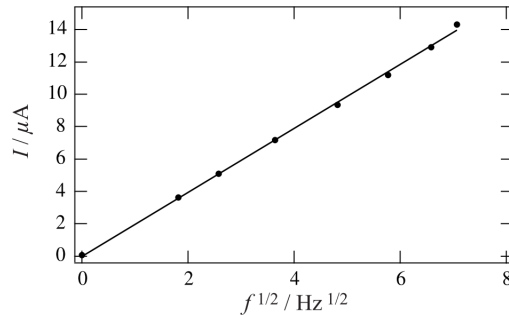


Fig. 7.17 Variation of the anodic limiting diffusion current as a function of the square root of the rotation velocity calculated from the data in [Figure 7.16](#). Slope = $2\mu\text{A}\cdot\text{s}^{1/2}$. This gives a value for the diffusion coefficient of $D=6.9\cdot 10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

4 Ultra-micro électrodes

On utilise en général des électrodes de l'ordre de 1mm de diamètre et on peut utiliser des micro électrodes de 50 à $5\mu\text{m}$ de diamètre.

1. Rappeler l'ordre de grandeur de la couche de diffusion et le comparer au diamètre des différentes électrodes couramment utilisées en laboratoire. Que peut-on dire de la géométrie du régime de diffusion dans le cas des électrodes courantes et dans le cas des micro électrodes.

On considère à présent un régime de diffusion sphérique, à l'aide d'un bilan de matière sur un volume élémentaire situé entre deux sphères de rayons r et $r + dr$.

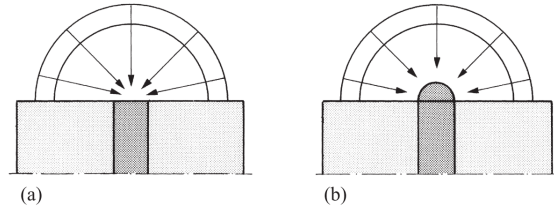


Fig. 7.18 Cross-section of microelectrodes – microdiscs and microhemispheres. Spherical diffusion: the equiconcentration curves are hemispheres.

2. Montrer que :

$$-\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial J_k}{\partial r} + \frac{2}{r} J_k$$

3. En déduire que dans ce cas de figure la seconde loi de Fick s'écrit :

$$D_k \left[\frac{\partial^2 C_k(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_k(r, t)}{\partial r} \right] = \frac{\partial C_k(r, t)}{\partial t}$$

Le flux d'espèce k à l'électrode s'écrit alors :

$$J_k(r = 0, t) = D_k (C_k^{sol} - C_k^{el}) \left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_k t}} + \frac{1}{r_0} \right]$$

4. En déduire pour une électrode de rayon $r_0 = 25 \mu\text{m}$ le temps au bout duquel le régime stationnaire est atteint (on proposera un ordre de grandeur pour le coefficient de diffusion D_k).
5. Quel est le temps caractéristique d'établissement du régime de diffusion ? Jusqu'à quelle vitesse de balayage peut on aller sans que le voltampérogramme soit déformé ?
6. Proposer une allure des voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage utilisée.