

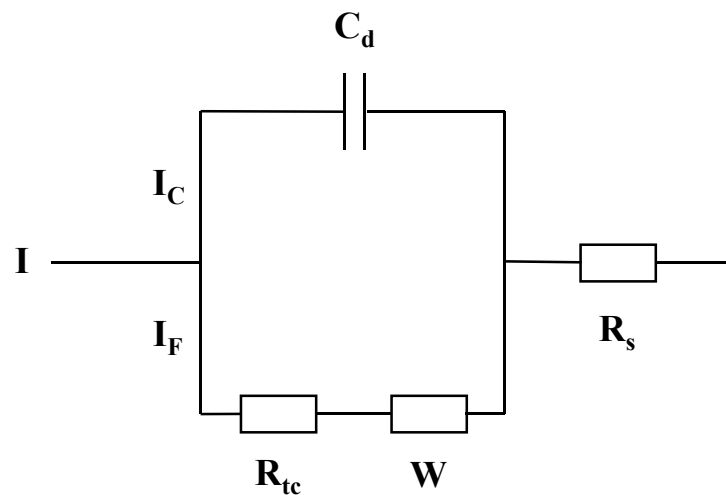
Electrochimie des solutions

Courbe $I = f(E)$: électrodes conductrices

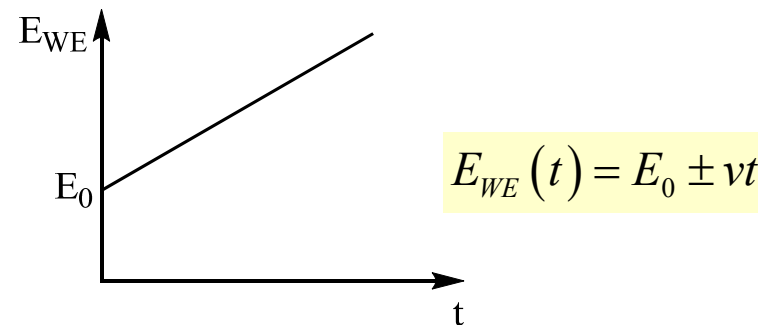
Introduction

⇒ La courbe de polarisation d'une électrode en présence d'une espèce redox représente l'intensité mesurée à l'électrode de travail (WE) en fonction de la différence de potentiel appliquée entre cette électrode et une électrode de référence (RE).

⇒ Le courant mesuré est une combinaison de courant capacitif I_C et faradique I_F en accord avec le circuit électrique équivalent de la WE.



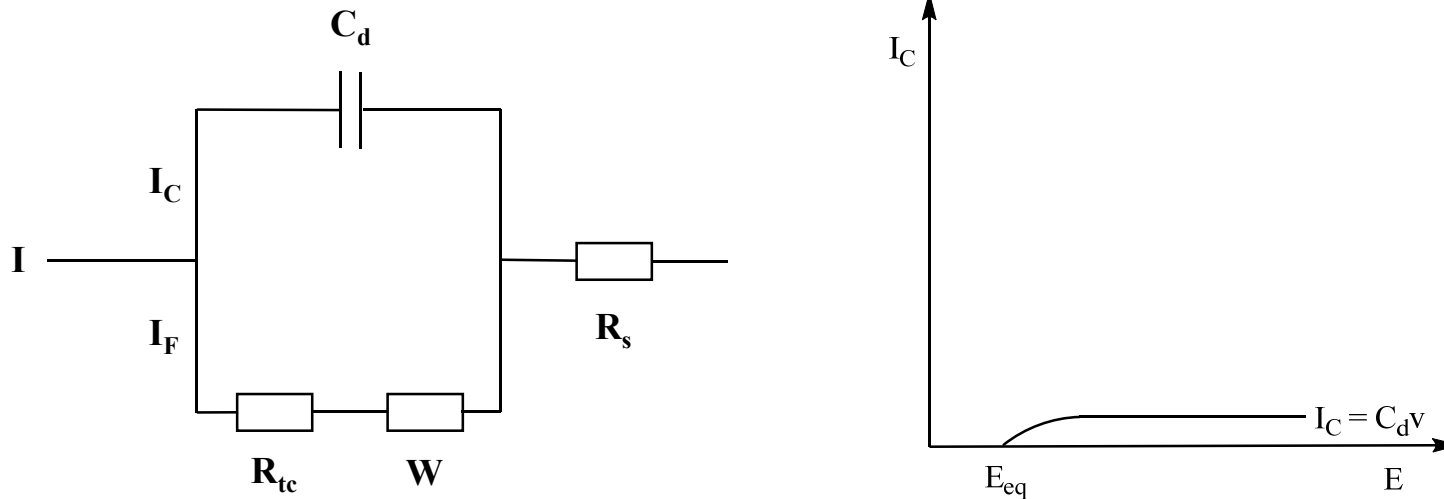
⇒ Pour obtenir une telle courbe, on doit faire évoluer la tension appliquée à la WE de façon linéaire en partant de E_0 avec une certaine vitesse de balayage v : une rampe de potentiel.



⇒ E_0 n'est pas forcément égal au potentiel d'équilibre de la WE.

Courbe $I = f(E)$: électrodes conductrices

⇒ Lorsque l'on applique une rampe de potentiel, le courant capacitif lié à la double couche électrochimique ne disparaît pas en quelques centaines de microsecondes mais dépend de la vitesse de balayage v et de la capacité de la double couche électrochimique C_d :

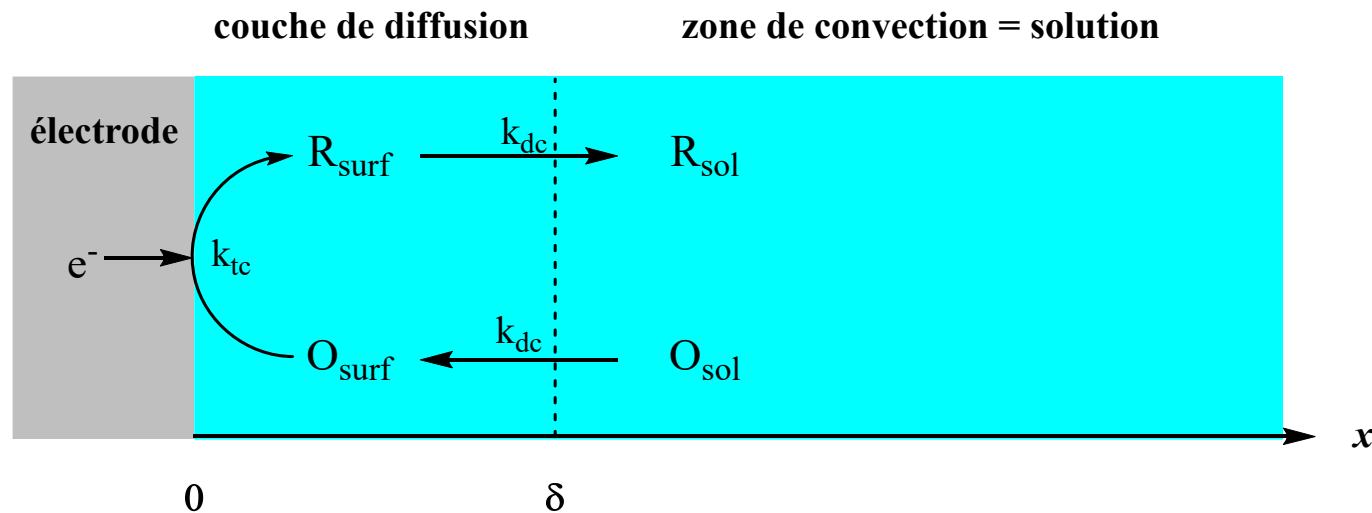


⇒ La courbe $I = f(E)$ ou $I = f(\eta)$ fera apparaître la contribution du courant capacitif I_C non négligeable et la contribution du courant faradique.

⇒ Le courant faradique I_F dépendra à la fois du transfert de charge à travers I_{tc} et du transport de matière à travers I_{tm} .

Courbe $I = f(E)$: électrodes conductrices

➡ En présence d'un électrolyte support, la quote-part de I_{tc} et I_{tm} dans I_F dépendra de k_{tc} et de k_{dc} et donc de E .

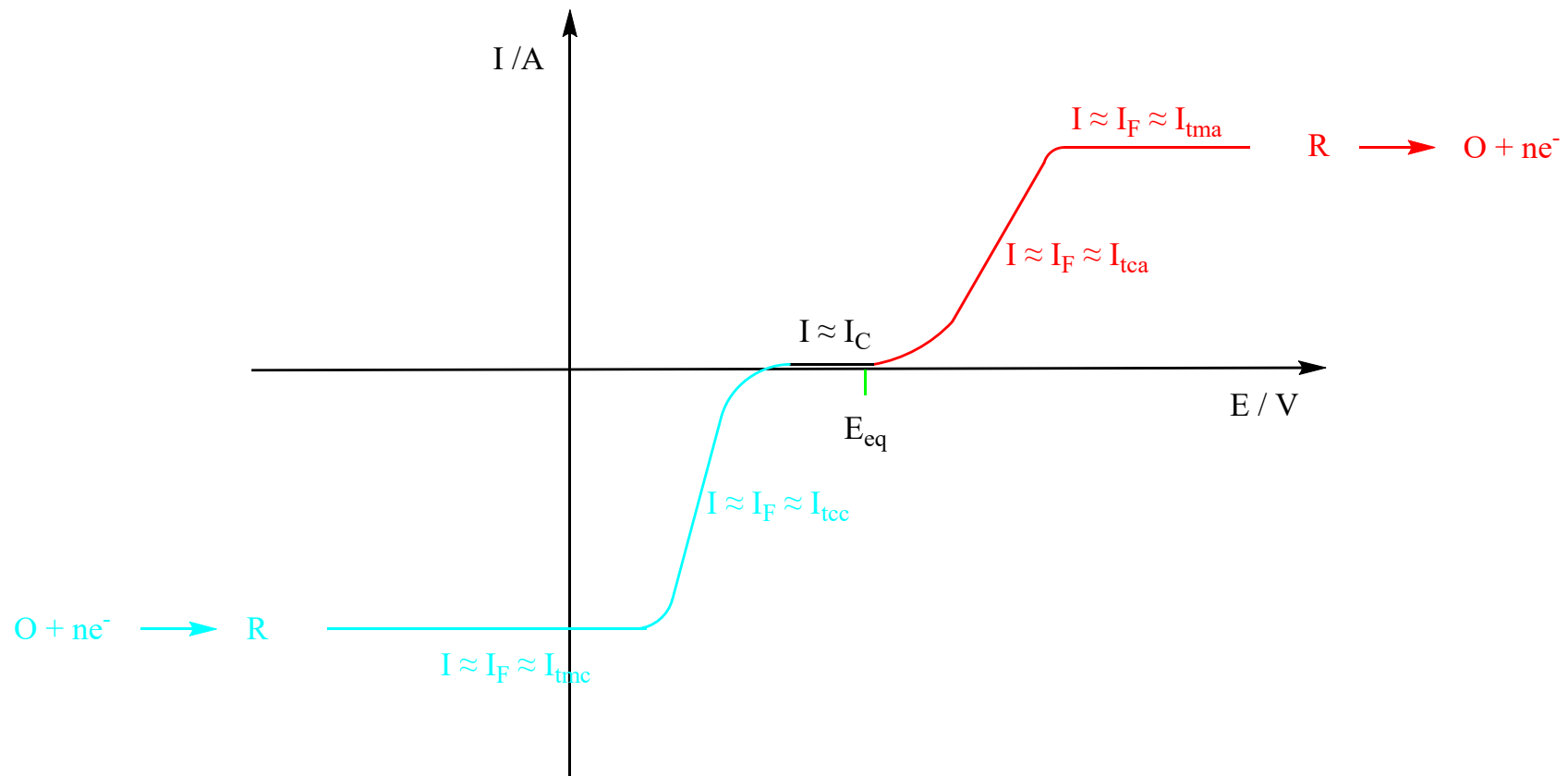


➡ Lorsque η est faible, la cinétique d'électrode sera gouvernée par le transfert de charge: $I_F \approx I_{tc}$.

➡ Lorsque η est grand, la cinétique d'électrode sera gouvernée par le transport de matière: $I_F \approx I_{tm}$.

Courbe $I = f(E)$ en régime stationnaire

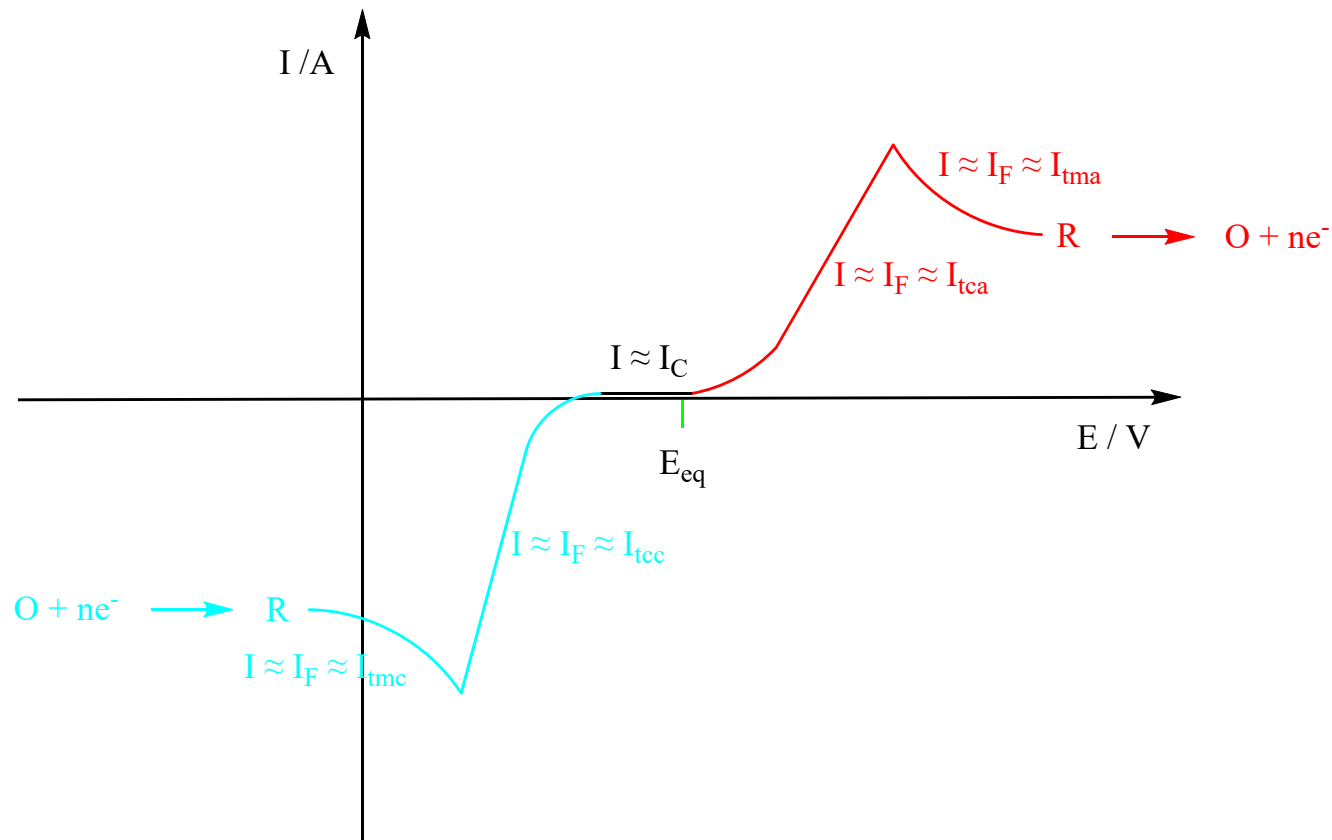
⇒ Si dessous est représenté le courbe de polarisation d'une WE au contact d'un couple redox O / R:



⇒ La contribution de I_C est peu significative lorsque la courbe de polarisation est réalisée à une vitesse de balayage v de 1 à 2 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Courbe $I = f(E)$ en régime non-stationnaire

⇒ Si dessous est représenté le courbe de polarisation d'une WE au contact d'un couple redox O / R:



⇒ Pour obtenir un vrai profil non-stationnaire, la vitesse de balayage v doit être au minimum de $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La contribution de I_C est donc plus significative qu'à 1 à $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Régime stationnaire vs non-stationnaire

Electrochimie analytique

⇒ En électrochimie analytique, on utilise les méthodes stationnaires et non-stationnaires pour obtenir des informations sur un mécanisme de transfert électronique, des informations cinétiques et thermodynamiques voire déterminer la concentration d'un soluté...

⇒ Ces différentes applications seront abordées dans les chapitres suivants.

Electrochimie préparative

⇒ En électrochimie préparative, le but est de produire des composés en grande quantité et en un temps raisonnable. Dès lors, on se placera dans des conditions stationnaires où l'on optimisera le transport de matière en assurant un courant faradique I_F le plus élevé possible.

⇒ En considérant dans ce cas que le courant faradique I_F est gouverné par le transport de matière, ce dernier est constant et la quantité de matière produite après un temps d'électrolyse t est:

$$Q_F = \int_{t=0}^t |I_F| dt = \int_{t=0}^t |I_{tm}| dt = |I_{tm}| t = n z F \Rightarrow n = \frac{|I_{tm}| t}{z F}$$

Références bibliographiques

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD.
- ➡ **2.** H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique, Editions PPUR.