

## Modes de transport

\* Pour avoir une réaction électrochimique, il faut que les espèces arrivent jusqu'à l'électrode

\* On peut avoir transport de trois façons

\* Migration:

• Comme il y a un champ électrique  $\vec{E}$  qui s'établit et que les ions dans le milieu ont une charge ils subissent une force

$$\vec{F}_{elec} = z_i \cdot e \cdot \vec{E}$$

$$\vec{F}_{frott} = - 6\pi\eta r \vec{v}$$

⇒ En régime permanent  $\vec{F}_{frott} = \vec{0} \Rightarrow \vec{v}_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r} \vec{E} = \mu_i \vec{E}$

mobilité  
↓

• La densité de courant circulant est:

$$\vec{j}_i = z_i \mathcal{F} c_i \vec{v}_i = \sigma \vec{E} \quad (\text{Loi d'Ohm})$$

avec  $\sigma$  la conductivité:  $\sigma = z_i \mathcal{F} c_i \mu_i$

• On verra avec la loi de Kohlrausch:

$$\sigma = \sum \lambda_i c_i \Rightarrow \lambda_i = z_i \mathcal{F} \mu_i \quad \text{conductivité ionique}$$

• Le nombre de transport est la contribution de chaque ion au courant total

$$t_i = \frac{\|\vec{j}_i\|}{\|\vec{j}_{tot}\|} = \frac{I_i}{I_{tot}}$$

• Pour la migration on a donc :

$$t_i = \frac{\|\vec{j}_i\|}{\|\vec{j}\|} = \frac{z_i c_i u_i \mathcal{F}}{\sum_k z_k c_k u_k \mathcal{F}} = \frac{\lambda_i c_i}{\sum_k \lambda_k c_k} = t_i$$

### \* Diffusion

• On utilise la loi de Fick :

$$\vec{j}_i = -z_i \mathcal{F} D_i \text{grad}(c_i)$$

↳ c'est un mode de déplacement lent, on va souvent obtenir des paires de diffusion

• On peut s'en servir en stationnaire

↳ cf "Méthodes stationnaires"

• On peut s'en servir en régime transitoire

↳ cf "Chronoampérométrie" "Voltampérométrie cyclique"

⚠ On utilise un électrolyte support par que les espèces électroactives ne contribuent au transport que par diffusion

### \* Convection :

• C'est quand on agite le milieu

$$\vec{j}_i = c_i z_i \mathcal{F} \vec{v}_c$$

↳ La densité totale est nulle par électroneutralité

⇒ La densité de courant totale est la somme de ces trois termes

$$\vec{j}_i = \vec{j}_{i, mig} + \vec{j}_{i, dif} + \vec{j}_{i, con}$$