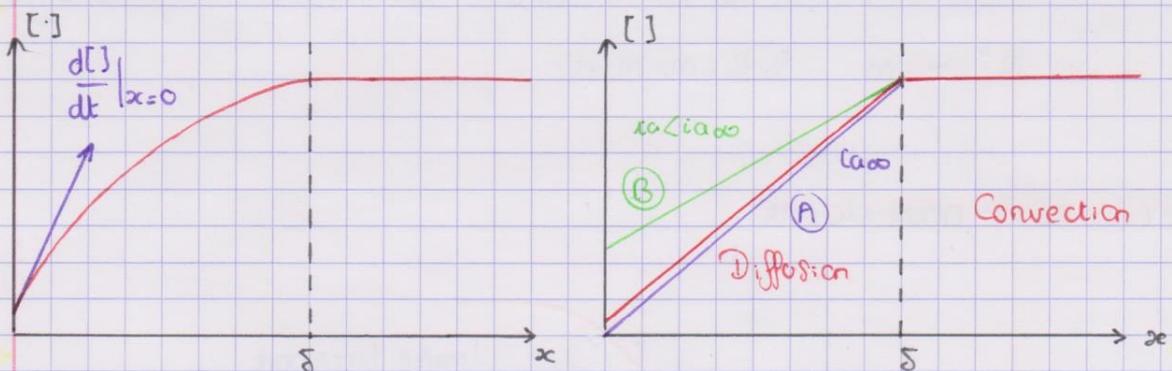


Transport de matière limitant

- * Si le courant est limité par le transport de matière, on peut faire l'hypothèse que tout ce qui arrive à l'électrode est consommé
- * Comme les espèces électroactives ne se déplacent que par diffusion, on obtient un palier de diffusion sur les courbes $i = f(E)$
- * On regarde donc les espèces qui arrivent à l'électrode par avoir le courant

$$i = j \cdot A = n F S A D_{red} \left. \frac{d[Red]}{dx} \right|_{x=0} \quad (\text{Loi de Fick})$$

- * On peut exprimer le courant en utilisant le modèle convectif diffusif de Nernst



Cas Réel

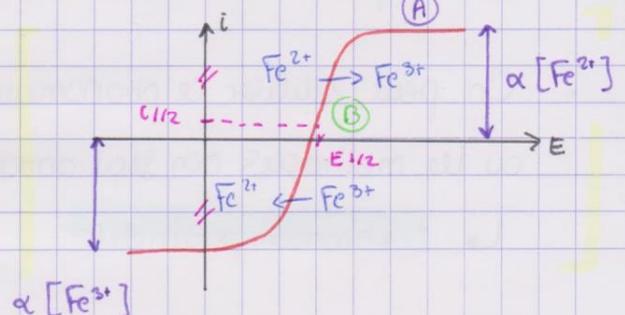
Modèle Nernst

⇒ avec ce modèle on a $i = n F S A D_{red} \frac{[Red]_{\infty} - [Red]_0}{\delta}$

↳ on a un courant maximal quand tout est consommé à l'électrode

↳ palier diffusion

$$i_{\infty} = n F S A D_{red} \frac{[Red]_{\infty}}{\delta}$$



* On peut regarder le **potentiel associé** :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \right)$$

$$\text{Or } \frac{[Red]_0}{[Red]_{\infty}} = 1 - \frac{i}{i_{\infty}} \Rightarrow [Red]_0 = \frac{i_{\infty} - i}{nF A D_{red}/\delta}$$

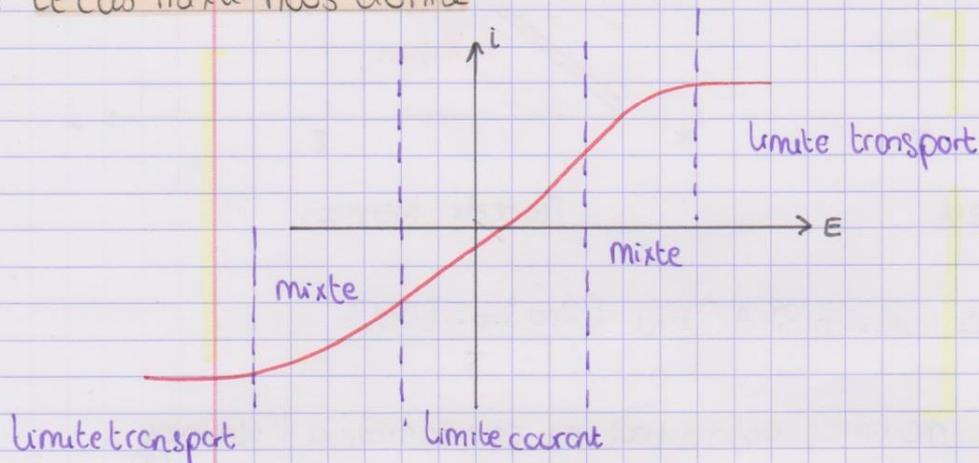
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{m_{red}}{m_{ox}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i - i_{\infty}}{i_{\infty} - i} \right)$$

$E_{1/2}$: potentiel 1/2 vague

avec $m_i = D_i/\delta_i$: il varie peu

- Si $k^{\circ} \gg m$: système rapide, limite par diffusion
- Si $k^{\circ} \ll m$: système lent, limite par transfert charge
- Si $k^{\circ} \approx m$: système mixte

* Le cas mixte nous donne



* On peut utiliser ce phénomène dans le "**methodes stationnaires**"

ou les methodes non stationnaires

↳ "**Chronoamperometrie**" ; "**Voltamperometrie cyclique**"