X L3S1 $\bar{e}$X Transport de masse dans le ℓe-X. (1) ENS

(1) espèces e-act et ¬é act

Modes de transport : → convection { naturelle = grad de densité, T°, P ... ; forcée = agitation, rotations ... }

→ Diffusion : induite p/ grad de Concentrat° (ou potentiels X)

↳ ∝ taille, solvatation, mobility

} existe dans la couche de diff δ.

→ Migration : induite p/ $\vec{E}$, concerne espèces chargée dans Toute la solution. ∝ idem Diffusion.

Flux matériel vs électrode — Nernst Planck equation :

$$J = \underbrace{-\sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} \underbrace{- \left(\frac{F}{RT}\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)\sum_k z_k D_k C_k}_{\text{Migration}} + \underbrace{v_f \sum_k C_k}_{\text{convection}}$$

J : mol.s⁻¹.cm⁻² ; D_k : Diffusivité ; $\frac{\partial C_k}{\partial x}$: grad conc. ; z_k : charge ; $\frac{\partial \phi}{\partial x}$: grad potentiel ; C_k : concentrat° ; v_f : vitesse d'une particule de fluide.

Diffusion (interface) — Migration f(grad. pot) (sein) — convection (rendu négligeable en général)

Mig & Diff espèce : sans conv

$$J_i = J_i^{mig} + J_i^{diff} = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

$J_i = J_i^{mig}$ loin de l'électrode !

Zoom sur la migration

$$J_{im} = -\frac{z_i D_i C_i F}{RT}\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{z_i D_i C_i F}{RT} E$$

donc une densité de courant (C.s⁻¹.cm⁻²) $j_{im} = z_i F J_{im} = \frac{z_i^2 F^2 D_i C_i}{RT} E$

d'où $$j_m = \sum_i \frac{z_i^2 F^2 C_i D_i}{RT} E$$

analogie Ω : $j_m = F\sum_i \mu_i |z_i| C_i E = \sigma E$ où

$\mu_i = \frac{|z_i| D_i F}{RT}$ mobilité en $L^2V^{-1}s^{-1}$

$\sigma = F\sum u_i |z_i| C_i = \sum \lambda_i C_i$

$\lambda_i = |z_i| F u_i$ et $\lambda_i^{eq} = F u_i$

(Rmq $\lambda_i = z_i \lambda_i^{eq}$)

Nombre de transport = courant porté p/ i / courant tot.

$$t_i = \frac{i_{im}}{i_m} = \frac{|z_i| u_i C_i}{\sum |z_i| u_i C_i} = \frac{\lambda_i C_i}{\sum \lambda_i C_i}$$ et $\sum t_i = 1$

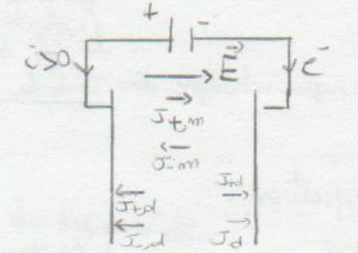
⚠ $\lambda_i \neq \lambda_i^{eq}$

combibution M & D. $i_t = \sum_i i_i = i_m + i_d$; $i_i = i_{m_i} + i_{d_i}$.

$t_i = \frac{i_{im}}{i_t} = \frac{i_{im}}{i_m}$ ⇝ Flux de charges $n_C = \frac{t_i |i_t|}{F}$ ⇝ Flux d'ions $N_{im} = \frac{t_i |i_t|}{|z_i| F}$.

pour les espèces e-act (impliquée dans le courant faradique)

$$|i_{im}| = nF N_{im} = \frac{n t_i i_t}{|z_i|} \quad \pm i_{im} = \frac{n t_i i_t}{z_i} \quad , \quad i_d = i_f \pm i_m = i_t\left(1 \pm \frac{n t_i}{|z_i|}\right)$$



faire des balance sheets:

pour chaq ion : { Anode { consommé, mig & diff
Cathode { consommé, mig & diff.

voir exo électrolyte : présence de l'électrolyte

sans — avec

$i_{Fe^{2+},m} < i_{Fe^{2+},d}$ " — $i_{Fe^{2+},m} \lll i_{Fe^{2+},d}$ "

Conductivité σ.

mesure l'abilité à conduire le courant. en $S.m^{-1} = \Omega^{-1} m^{-1}$ $\sigma = \frac{1}{\rho}$. resistivité

σ ∝ nb d'ion ([C]...) & charge et mobilité $u = \frac{zF}{RT} D$. ($m^2 V^{-1} s^{-1}$)

comment la mesurer:

$R = \rho \frac{\ell}{S}$ où $\frac{\ell}{S} = k_{cell}$.

⇝ $\sigma = \frac{\ell}{R.S} = \frac{q \ell}{U_t . S}$

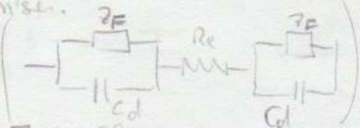
⚠ conductance $G = \frac{1}{R}$ ⇝ $\sigma = \frac{\ell}{S} G$.

Facteurs s/ σ d'une cell e-X. T, polarisat°, [C], η, géom cell, fréq ...

$U_{exp} = U(I=0) + \underbrace{\eta_1 + \eta_2}_{\text{polarisat}^\circ\text{, à minimiser.}} + RI$ ← comment éviter ? : courant ∿, ddp faible ...

Rmq

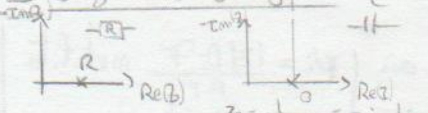
ww→| electrolyte |— ⟺



déphasage Φ entre E et I ⇝ $Z(\omega) = Z_0 e^{j\Phi}$.

Z_F à négliger, ⊕ E∿ ⇒ I∿

⚠ Diagrammes de Nyquist.

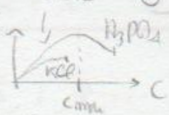


$Z_C = \frac{1}{jC\omega} = -j\frac{1}{C\omega}$

voir Elise

influence $[C]$ et Solvant $\to \varepsilon_r$ et solub. $\to$ s(KCl) atteinte avant C_{max} ⊕ $\frac{\varepsilon_r^3}{C_{max}} = cte$.

$C \nearrow \Rightarrow$ paires d'ions ⇝ ↘ σ plus ions libres



(empirique, Walden)

$T \nearrow \Rightarrow \sigma \nearrow$, agit sur la dissociation des électrolytes & η de la solution.

conductivité molaire. $[C] = mol.m^{-3}$ ⇝ $\Lambda = \frac{\sigma}{C}$ (=) $S.mol^{-1}m^2$

$[C] = mol.L$ ⇝ $\Lambda = 10^{-3}\frac{\sigma}{C}$

(1 cm = l, S suffisant, 1 mole...)

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i C_i \quad , \lambda_i = \frac{\sigma_i}{C_i}$$

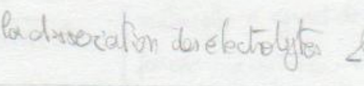
⚠ λ^{eq} ! conductivité p/ unité de charge! $\Lambda_{eq} = 10^{-3}\frac{\sigma}{C_{eq}}$ où

$A_{\nu_-}B_{\nu_+} \to \nu_- A^{z-} + \nu_+ B^{z+} \quad C_{eq} = \nu^+ z^+ C_E = \nu^- |z^-| C_E = n_e C_E$

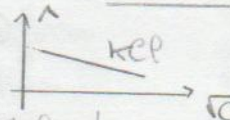
(pex $\lambda^{eq}_{Mg^{2+}} = \frac{1}{2}\lambda_{Mg^{2+}} = \lambda_{1/2 MgCl}$) $\quad$ e⁻ valence de l'électrolyte

Electrolytes FORT ≠ FAIBLE (rappel: $\Lambda \nearrow$ avec dilution ($C \searrow$))

FORT: Kohlrausch ⟶



⟶ extrapolat° ⇝ Λ^0 à dilution infinie pour les e⁻lyte fort



$\Lambda = \Lambda^0 - \alpha\sqrt{C}$. $\quad \alpha \propto$ e⁻lyte

fiable pour $C \ll 10^{-3}M$.

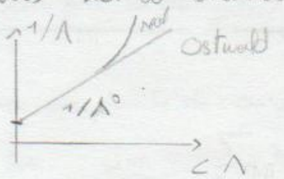
Kohlrausch = Λ limites = Λ^0 est additive $\quad \Lambda^0 = \nu_-\lambda^0_- + \nu_+\lambda^0_+$ (dilut° ∞)

FAIBLE $\quad AB = A^- + B^+$
$\quad C(1-\alpha) \quad \alpha \quad \alpha$

$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ ⇝ $\alpha = \frac{-K + \sqrt{\Delta}}{2C}$

et on pose $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'}$ — Λ pour e⁻lyte totalt dissocié, en premier approche $\Lambda' = \Lambda^0$

calculs
⇝ Loi de Dilution d'Ostwald $\quad \frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda}{K(\Lambda^0)^2} \cdot C$



Mobilité

ion: sole soumis à $\vec{E}$ et force visqueuse

⇝ $V_{i\,max} = v_i = \frac{z_i e E}{6\pi\eta r} = uE$

Donc $\boxed{u_i = \frac{z_i e}{6\pi\eta r}}$ mobilité, qui décrit la capacité à se déplacer dans un milieu suite à l'application d'un $\vec{E}$. ($m^2.s^{-1}V^{-1}$)

Lien entre mobilité et conductivité :

le flux est $\quad N = \sum N_i = \sum \frac{dn_i}{dt} = \sum \nu_i v_i SC \quad$ car $dn_i = \nu_i C.S.v_i.dt$

or $\quad v_i = u_i E \quad$ donc $\quad N = SC\sum(\nu_+u_+ + \nu_-u_-)E$

puis $\quad \sigma S E = i = \sum F z_i N_i = F\sum(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-) E S C$

$\to \frac{\sigma}{C} = \Lambda = F\sum(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- |z_-| u_-)$. $\quad$ (ou $\boxed{\sigma = \sum |z_i| u_i C_i}$)

<u>Rappels</u> $dG = -SdT + PdV + \sum \mu_i^\alpha dn_i$) système idéal

$\mu_i^\alpha = \mu_i^{*\alpha}(T,P) + RT\ln(x_i^\alpha)$ où $\mu_i^{*\alpha}$ pot X du K^l à mêmes (T,P)

or $C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n_S V_S} = \frac{x_i}{V_S} \longrightarrow \mu_i^\alpha = \mu(c)_i^*(T,P) + RT\ln(C_i)$

↳ α = solvant.

Pour les syst R $\rightsquigarrow a_i = \gamma_i C_i \longrightarrow \mu_i^\alpha = \mu(c)_i^*(T,P) + RT\ln(\gamma_i C_i)$

écart à l'idéalité : $\Delta\mu_i = RT\ln(\gamma_i)$

Modèles de Debye-Huckel.

hyp: écart à l'idéalité ⟸ int. e-statiq entre les ions (un ion ⊕ atm de charge opposée)

⇝ établir un lien entre charges et a_i.

atm chargée sans ion i chargé au centre $\xrightarrow{W}$ atm chargé ⊕ ion i chargé au centre

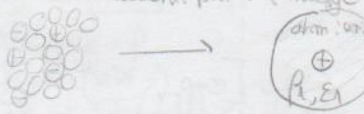
| $\Delta\mu_i = RT\ln\gamma_i = N_a W_i$ travail pour charger l'espèce de référence i

et $W = \frac{1}{2}\sum q_i \psi_i$ ↳ pot ressenti par i

de retour sur l'ion i, $\Delta\mu_i = N_a W_i = \frac{N_a z_i e}{2}\psi_i$

↳ ↳ estimation ⟸ distrib. de charges. ressenti par i (nuage !).

Theorie Debye-Huckel. électrolyte réel



$\rho_r(r)$?

$\rho_r = \sum_i n_i z_i e$

$* \; n_i(r) = n_i^\circ \exp\left(\frac{-U}{k_BT}\right)$ où $U = z_i e\psi$

↳ hyp force coulomb seulement

<u>Eq de Boltzman</u> $\rho_r = \sum z_i e n_i^\circ \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{k_BT}\right)$ · à linéariser

<u>hyp</u> système / potentiel moyen ≪ moy θ : $z_i e\psi \ll k_BT$

$$\rho_r \simeq \underbrace{\sum z_i e n_i^\circ}_{=0 \text{ (charge solut}^\circ)} - \sum \frac{n_i^\circ z_i^2 e^2 \psi_r}{k_BT}$$

<u>Eq de Bol. linéarisée</u> $\rho_r = -\sum_i \frac{n_i^\circ z_i^2 e^2 \psi_r}{k_BT}$ première expression de ρ_r.

$*$ Eq de Poisson : $\nabla^2\psi_r = \frac{-\rho_r}{\varepsilon_r\varepsilon_0 \to \varepsilon}$ en symétrie sphériq

$$\rightsquigarrow \quad \rho_r = -\varepsilon\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right)\right]$$ deuxième —//—

<u>Eq de Poisson-Boltzman</u>

$$K^2\psi_r = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right) \quad \text{où} \quad K^2 = \frac{e^2}{\varepsilon k_BT}\sum n_i^\circ z_i^2$$

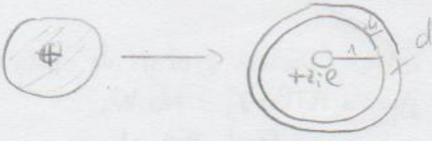
pour résoudre : poser $\mu = r.\psi$ ⇝ $K^2 \mu = \frac{d^2\mu}{dr^2}$.

⇝ $\psi_r = \frac{A}{r}\exp(-Kr) + \frac{B}{r}\exp(Kr) = \frac{A}{r}\exp(-Kr)$ car $\psi_r \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$.

pour A : • hyp solut° très diluée, champ $\vec{E}$ interion négligé ⇝ $\begin{cases} \psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r} \\ m_i^0 \to 0 \end{cases}$

Donc $K \xrightarrow[(m_i^0 \to 0)]{} 0$ d'où $\psi_r = \frac{A}{r} = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}$

$$\Longrightarrow \quad \psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\cdot\frac{1}{r}\exp(-Kr).$$



$dV = 4\pi r^2 dr$
$dq = \rho_r 4\pi r^2 dr$
$\psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\cdot\frac{1}{r}\exp(-Kr)$

⇝ $\rho_r = -\frac{z_i e}{4\pi}\frac{1}{r}\exp(-Kr)$ $\Longrightarrow$ $q_{cloud} = \int_0^\infty \rho_r 4\pi r^2 dr$; $q_{cloud} = -z_i e$ ok.
charge nuage e-q ponctuel

maximum de $q(r)$? $\frac{dq}{dr} = 0$ ⇝ $r = K^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{e^2}\cdot\frac{1}{\sum m_i^0 z_i^2}\right)^{\frac{1}{2}}$.

↳ dans une enveloppe d'épaisseur dr centrée en K^{-1}. ($r \nearrow$ si $m_i^0 \searrow$)

Détermination de ψ_{cloud} : $\psi_r = \psi_{ion} + \psi_{cloud}$

⇝ $\psi_{cloud} = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\left[\exp(-Kr) - 1\right]$ où $K = \left(\frac{e^2}{\varepsilon k_B T}\cdot\sum m_i^0 z_i^2\right)^{\frac{1}{2}}$

hyp $Kr \ll 1$ ⇝ $\psi_{cloud} \simeq \frac{-z_i e K}{4\pi\varepsilon} = \frac{-z_i e}{4\pi\varepsilon K^{-1}}$

Donc $\psi_r = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r} - \underbrace{\frac{z_i e}{4\pi\varepsilon K^{-1}}}_{\to \text{nuage}}$

- ↘ valeur du pot, en accord avec charge opposée du nuage
- ≠ r mais ~ ψ_{ion} $+z_i e \bigcirc \xleftrightarrow{K^{-1}} \bigcirc -z_i e$
- ⟺ charge opposée placée en K^{-1}.

On a alors $\Delta\mu = RT\ln\gamma_i = N_a W$

$RT\ln\gamma_i = \frac{z_i e\,\psi_{cloud}.N_a}{2} = -\frac{z_i^2 e^2 N_a}{8\pi\varepsilon K^{-1}}$

Notation $A_{\nu^-}C_{\nu^+} \rightleftharpoons \nu^- A^{z-} + \nu^+ C^{z+}$ $\quad \gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu^+}.\gamma_-^{\nu^-}\right)^{\frac{1}{\nu^+ + \nu^-} = \frac{1}{\nu}}$

$\ln\gamma_\pm = \frac{1}{\nu}\left(\nu^+\ln\gamma_+ + \nu_-\ln\gamma_-\right)$

⇝ $\ln(\gamma_\pm) = -\frac{1}{\nu}\frac{N_a e^2}{8\pi\varepsilon K^{-1} RT}\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right)$ avec e^- neutralité $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$

⇝ $\ln(\gamma_\pm) = -\frac{N_a e^2}{8\pi\varepsilon RT} K (z_+ z_-)$.

expression de $K^{-1} = \left[\frac{\varepsilon k_B T}{e^2}\cdot\frac{1}{\sum m_i^0 z_i^2}\right]^{\frac{1}{2}}$ et posons $m_i^0 = 1000.C_i N_a$ force ionique
devient $2000 N_a I$ où $I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 C_i$

⇝ $K = B I^{\frac{1}{2}}$ où $B = \frac{2000 N_a e^2}{\varepsilon k_B T} = \frac{2000 F^2}{\varepsilon RT}$.

⇝ $\log(\gamma_\pm) = -A z_+ z_- \sqrt{I}$ où $A = \frac{1}{\ln 10}\cdot\frac{N_a e^2 B}{8\pi\varepsilon RT}$ ...

(!) Loi de limite DH.

Raffiner le modèle : ion de taille finie

donne $\psi_r = \frac{A}{r}\exp(-\kappa r) = \frac{z_i e \exp(\kappa a)}{4\pi\varepsilon(1+\kappa a)r}\exp(-\kappa r)$ $q_{cloud} = \int_a^\infty \rho_r 4\pi r^2 dr \ldots$

$\psi_{cloud} = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\left(\frac{\exp(\kappa a - r)}{1+\kappa a} - 1\right)$

taille finie — principe de correspondance — charge ponctuelle

$\ln\gamma_\pm = \frac{-A z_+ z_- I^{\frac{1}{2}}}{1+Ba I^{\frac{1}{2}}} \longleftrightarrow -\left(\frac{A z_+ z_- I^{\frac{1}{2}}}{1+\kappa a}\right)_{a \ll \kappa^{-1}} \equiv -A z_+ z_- I^{\frac{1}{2}}$ $\ln\gamma_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{I}$

$X \to eX$. $G \longrightarrow \tilde{G}$ e-Xal free energy.

$\tilde{G} = \sum n_k \left.\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{j\neq k}} \rightsquigarrow \tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$ potentiel de la phase α.

Fermi level de la phase α, $E_F^\alpha = \tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - F\phi^\alpha$.

espèces neutres $\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$ | phase pure. $\mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha}$

$\forall$ espèce $\mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} + RT\ln a_i$ | e^- $z_i = -1$ $\mu_e^\alpha = \mu_e^{0\alpha}$, $\tilde{\mu}_e^\alpha = \mu_e^{0\alpha} - F\phi^\alpha$

équilibre entre 2 phases α, β $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$

Lien avec Nernst. $\nu_0 O + n e^- = \nu_R R$.

à l'éq $\Delta_r\tilde{G} = 0 = \sum \nu_k \tilde{\mu}_k = \sum \nu_k \mu_k + F\left(\sum_{k\neq e^-} (\nu_k z_k)\phi_S - n\phi_M\right)$

Donc, comme $\sum \nu_k z_k = n$, $\phi_M - \phi_S = \frac{\sum \nu_k \mu_k}{nF}$ où $\mu_k = \mu_k^0 + RT\ln(a_k)$

$(\phi_M - \phi_S)_{eq} = \frac{\sum \nu_k \mu_k^0}{nF} + \frac{RT\ln 10}{nF}\log\left(\prod_{k\neq e^-} a_k^{\nu_k}\right)$.

D'où $E_{eq} = E^0 + \frac{RT\ln 10}{nF}\log\left(a_0^{\nu_0}/a_R^{\nu_R}\right)$.

∃3 limitations du courant : k du transfert e^-, transport de masse, réact° χ couplées.

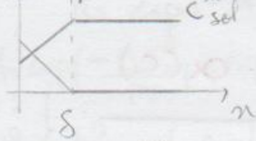
Rôle électrolyte support : Non électroactif et / Conc > 100 * conc des e^- actifs.

↳ grande conductivité, chute ohmiq réduite, force ionique fixée.

en solution, flux de courant assuré par les migrations de l'électrolyte.

Sans convection, transport de masse $= J = -\sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x}$.

régime stat° $\longrightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = 0$



(régime transitoire, $\delta \nearrow$ avec le temps)

Mécanisme simple

$$\begin{array}{cccc} & Ox_{surf} & \overset{MT}{\rightleftharpoons} & Ox_{bulk} \\ e^- & \updownarrow CT\ (k) & (m) & \\ & Red_{surf} & \rightleftharpoons & Red_{bulk} \end{array}$$

CT charge transfer

MT Mass transfer

$k \gg m$ réversible (rapide) → diffusion limite.

$k \ll m$ irréversible (lent)

$k \simeq m$ quasi réversible (mixte)

processus e^- instantané, ne limite pas le courant

Partie 1 : étude 1 cmp. du régime stat° du MT pour process Nernstien (fast)

$J_O(x,t) = -D_O \frac{\partial O}{\partial x} = 0$ en RS.

$j = nFJ = i/A$. $\qquad Ox + ne^- = Red$.

$J_O(0) = -D_O \frac{\partial O}{\partial x}\Big|_{x=0} = V_O = V$ product° de O comptée ⊕

$J_R(0) = -D_R \frac{\partial R}{\partial x}\Big|_{x=0} = V_R = -V$ —— R >0 ⊖ } conservation du flux

donc $i = -nFAV_R = nFAV_O = nFAD_R \frac{\partial R}{\partial x}\Big|_0 = -nFAD_O \frac{\partial O}{\partial x}\Big|_0$ <0

$O(x) = O(0) + (O^* - O(0))\,x/\delta \leadsto J_O = -\frac{D_O}{\delta}(O^* - O(0)) = -m_O(O^* - O(0))$

idem Red

donc $i = -nFAm_O(O^* - O(0)) \qquad O(0) = O^* + \frac{i}{nFAm_O}$

$R(0) = R^* - \frac{i}{nFAm_R}$

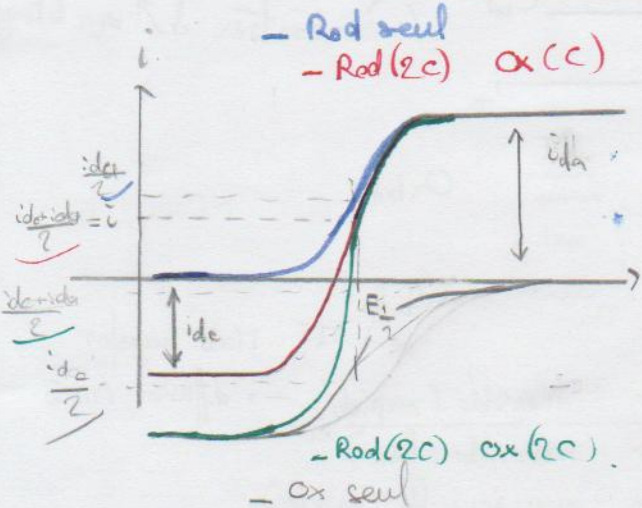
on pose $i_{dc} = -nFA[O^*]$ $\quad i_{da} = nFA[R^*]$

$\rightsquigarrow$ $\boxed{O(0) = \frac{i - i_{dc}}{nFAm_O}}$ $\quad$ $\boxed{R(0) = \frac{i_{da} - i}{nFAm_R}}$

Donc $\boxed{E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ\prime}_{O/R} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{m_R}{m_O}\right)}$ $\quad$ ($i - i_{dc} = i_{da} - i$ $\rightsquigarrow$ half wave potential)

↳ potentiel formel, ≠ standard

$$E^{\circ\prime} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}\right)$$



$i = 0 \rightarrow E = E_{eq}$

$i = \frac{i_{dc}+i_{da}}{2} \rightarrow E = E_{1/2}$

↓

invariant avec la concentration. si coeff sto ≠ pour Ox et R

$$E = E^{\circ\prime}_{O/R} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{m_R}{m_O}\right) + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i - i_{dc}}{i_{da} - i}\right) = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i - i_{dc}}{i_{da} - i}\right) = \ldots 2{,}3 \log \ldots$$

$\rightsquigarrow$ $\boxed{\log\left(\frac{i - i_{dc}}{i_{da} - i}\right) = \frac{nF}{2{,}3RT}\left(E - E_{\frac{1}{2}}\right)}$ $\quad$ (⚠ Quand les coeff sto sont ≠, $E_{\frac{1}{2}}$ ∠ concentration !)

Relation vitesse - courant. $\quad \nu_O Ox + ne^- \rightarrow \nu_R Red$

surfacique $V_{OR} = \frac{1}{-\nu_O}\frac{dn_O}{dt} = \frac{1}{\nu_R}\frac{dn_R}{dt} = \frac{1}{-n}\frac{dn_{e^-}}{dt} = \frac{1}{-nF}\frac{dQ}{dt} = -\frac{1}{nF} i$

↳ $(V_{O\to R})_S = -\frac{1}{nFA} \cdot i$

$Ox + ne^- \underset{k_O}{\overset{k_R}{\rightleftharpoons}} R$ $\qquad (V_{O\to R})_S = \frac{-i}{nFA} = k_R\, O(0) - k_O\, R(0).$ $\qquad$ ($\Delta G = -nF(E_1 - E^{\circ\prime}_1)$

Arrhenius law $\quad k = A\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ\#}}{RT}\right).$

une différence de E donne une ΔG donc $\alpha_R \Delta G$ réduit la barrière de la réduction

$\underline{\Delta G^{\#}_{R1} = \Delta G^{\circ\#}_{R} - \alpha_R \Delta G}$ et $\underline{\Delta G^{\#}_{O1} = \Delta G^{\circ\#}_{O} + \alpha_O \Delta G}$.

$$k_R = A_1 \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right) = A_1 \exp -\frac{\Delta G^{\#}_{R1}}{RT} - \alpha_1 n f(E_1 - E^{0'}) = \underline{k^0 \exp(-\alpha_1 n f(E_1 - E^{'0}))}$$

$$\boxed{k_0 = k^0 \exp[\alpha_0 n F(E_1 - E^{'0})]}$$

$E - E^{0}$ standard (formel)

en condit° non standard $E - E_{eq}$

$$k_1 = A_1 \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}_{R1}}{RT}\right) = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}_{Req}}{RT}\right) \exp\left(-\alpha_1 n f (E - E_{eq})\right)$$

$$= \underbrace{A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}_{1eq}}{RT}\right) \exp(\alpha_1 n f E_q)}_{k_1 \;=\; k_R^0 \exp(-\alpha_1 n f E)} \exp(-\alpha_1 n f E)$$

$$k_0 = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}_0}{RT}\right) = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{0eq}}{RT}\right) \exp(-\alpha_0 n f E_{eq}) \exp(\alpha_0 n f E) = k_0^0 \exp(\alpha_0 n f E)$$

et on a $\quad k^0 = k_1^0 \exp(-\alpha_1 n f E^{0'}) = k_0^0 \exp(+\alpha_0 n f E^{0'})$.

$$\frac{i}{nFA} = k_0 R(0) - k_R O(0) = k^0 R(0) \exp(\alpha_0 n f (E - E^{'0})) - k^0 O(0) \exp(-\alpha_R n f (E - E^{'0}))$$

$$\frac{i}{nFA} = k_0^0 R(0) \exp(\alpha_0 n f E) - k_R^0 O(0) \exp(-\alpha_1 n f E)$$

$$v = v_0 - v_1 = \boxed{\frac{i}{nFA} = k_0 R(0) - k_1 O(0).}$$

avec $\quad k_0 = k^0 \exp \alpha_0 n f(E - E^{'0}) \qquad k_1 = k^0 \exp(-\alpha_1 n f (E - E^{'0}))$

$$\frac{i}{nFA} = k^0 R(0) \exp \alpha_0 n f(E - E^{'0}) - k^0 O(0) \exp -\alpha_1 n f (E - E^{0'})$$

si $i = 0$, réduct° et oxydat° même vitesse

$i_{ox} = |i_{red}| = i_0 \longrightarrow E = E_{eq}$, $R(0) = R^*$ $O(0) = O^*$

$$\frac{i}{nFA} = 0 = k^0 R^* \exp(\alpha_0 n f (E_{eq} - E^{0'})) - k^0 O^* \exp(-\alpha_R n f (E_{eq} - E^{0'}))$$

on pose i_0 /

$$\boxed{\frac{i_0}{nFA} = R^* k^0 \exp(\alpha_0 n f (E_{eq} - E^{'0})) = O^* k^0 \exp(-\alpha_R n f (E_{eq} - E^{'0})).}$$

② Nernst $\qquad \boxed{\frac{i_0}{nFA} = k^0 O^{*\alpha_0} R^{*\alpha_1}} \qquad$ Nernst ①

pour trouv. exp° de η, introduire E_{eq}

$$i = nFA\left[R(0)\,k^0 \exp\left(\alpha_0 nf(E-E^{0'})\right) - O(0)\,k^0 \exp\left(-\alpha_R nf(E-E^{0'})\right)\right]$$

ou

$$i = i_0\left[\frac{R(0)}{R^*} \exp\left(\alpha_0 nf\eta\right) - \frac{O(0)}{O^*} \exp\left(-\alpha_R nf\eta\right)\right].$$