

Aspects TD.

Conv: composer l'o⁻ en produit des equilibres → oxydation. (... ⇌ me⁻)

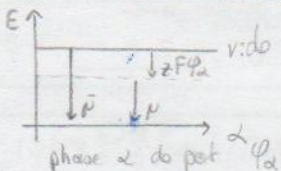
Circuit électrolyt fermé.

Pile = asso. 2 x demi-pile → asso. conducteurs e⁻ et conducteurs ions
 → usage unique ≠ accumulateurs et batteries
 = conversion énergie X en électriq
 1 électrode ^{*2} → pile.

rec. électrolyt

Pot. X: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$

Pot. e⁻X: $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_a$ (*)



Réag. X_a = Q_a - Y_a dip int/ext
 int, volume ext, surface

e⁻: $\bar{\mu}_e = \mu_e - F \varphi_a$

Eq. e⁻X. course $\Delta n \bar{G} = 0$ pour l'éq. cons. de r^e (E produit e⁻ réactif)
 utiliser relation (*) pour extraire, par exemple, une dep entre les deux phases.

Tension absolue d'une électrode

1 φ métal, 1 φ autre
 $\varphi_{\text{mét}}$ φ_{sol} $\left(\begin{array}{l} \sum \bar{\nu}_i \bar{\mu}_i + m \bar{\mu}_e = 0 \\ \sum \bar{\nu}_i \mu_i + m \mu_e + F \sum \bar{\nu}_i z_i \varphi - m F \varphi_{\text{mét}} \end{array} \right)$
 ? = m par e⁻ métallique.
 → $\varphi_{\text{mét}} - \varphi_{\text{sol}} = \frac{1}{m F} (\sum \bar{\nu}_i \mu_i + m \mu_e) = E_{\text{abs}}$

Tension relative d'une électrode

notion de chaîne tensionnétique

$E_{\text{rel}} = \text{form} = E_D - E_G = \varphi_1 - \varphi_1'$ Phase 1' 4 3 2 1

$E_{\text{rel}} = E_{\text{abs}} \text{ (D)} - E_{\text{abs}} \text{ (G)} + \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{m F}$ où $\varphi_2 - \varphi_3 = \text{dep jointe et lgtq implégée}$
 ddp contact métaux = ε .

Loi de Nernst: N²/H₂ H₂aq placée à gauche

$E_{\text{rel}} = E^0 + \frac{RT}{m F} \ln(a_{\text{D}} \bar{\nu}_i) = \frac{1}{m F} (\sum \bar{\nu}_i \mu_i + m \mu_e) + \frac{RT}{m F} \ln(a_{\text{D}} \bar{\nu}_i)$

exemples à référence

Influence de la température.

Travail max récupérable

$$W^k = -n F \Delta E \cdot \xi$$

réact° reversibles
isobare/charge/tem.

· Coefficient de T°

$$\Delta H = -n F \Delta E + n F T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$$

$$\Delta S = n F \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$$

Description des solvants électrolytiques.

Sel à conc C_1 mo C_{eq} conc. équiv. $C_{eq} = |z_1| |V| C_1$.

$1C^+ 1A^-$ mo $C_+ = C_-$ (valeurs pour les ions, pas espèces molécul.)

Mouvement, vitesse et conductivité

$$v_{lim} = u_i E \quad u_i = \frac{z_i e}{6 \pi \eta r_i}$$

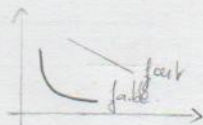
$$j = \sum_i \rho_i \bar{v}_i \quad \rho_i = z_i F C_i$$

$$j = \sigma E' \quad \sigma = C_{eq,i} F u_i \quad C_{eq,i} = |z_i| |V| C_0$$

$$\Lambda = \sigma / \eta \quad \Lambda_i = F u_i$$

Loi de Kohlrausch.

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A \sqrt{C_{eq}} \quad \text{traduit la force de l'électrolyte}$$



TP:



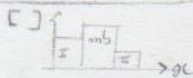
conductivité
On détermine $G = k \sigma$

Nb de transport

$$t_i = \frac{\Lambda_i C_{eq,i}}{\sum \Lambda_i C_{eq,i}}$$

modèle de Henderson

Pol. de Jonction membranaire

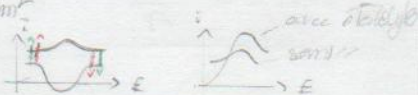


ρ au φ ?

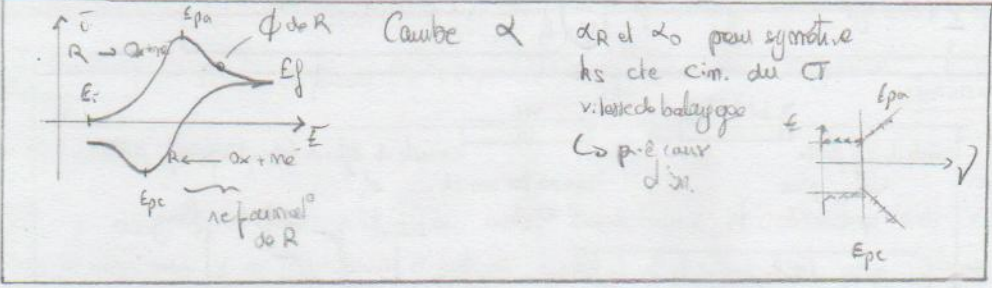
$$\varphi_{II} - \varphi_I = -\frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{z_i} \ln \left(\frac{C_{eq,II}}{C_{eq,I}} \right)$$

Adsorption à une surface. cf cours pour les détails

Caution \bar{v}_{org} , $d \cdot l$, i faradique, C_{cap} , i_{conv}



Volta cyclique



Constante capacitive: Changement de double couche
 $i_c \propto v$ ΔV \rightarrow optimiser v
 dans que i_{pc} $\propto v^{1/2}$

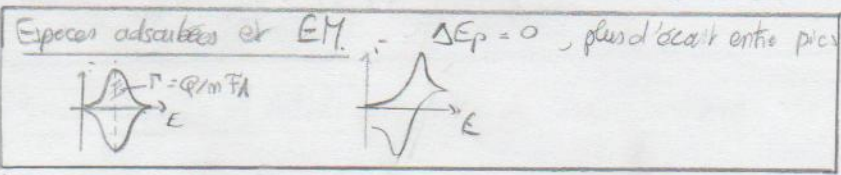
Chute ohm. q. \rightarrow aplatis les courbes (lip α) et élargir ($E_{pl} \uparrow$)
 à l'inverse est: \rightarrow σ de la solut? ; rapprochant REF de WE.

$R_{cell} = R_{sol} \propto \frac{1}{\sigma}$
 $R_{cell} = R_{sol} \propto \frac{1}{\sigma}$
 utilisation de pellets

Syst. réversible

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57}{n} \text{ (mV)}$ avec E_{pa} et $E_{pc} \propto V$; $\frac{i_{pc}}{i_{pa}} = 1$
 $i_p \propto v^{1/2}$ ($i \uparrow$ avec v , donc raisonnable = en présence en O_2 de type)

Princ ED subs $\rightarrow E_{1/2} \downarrow$; EWD subs. $\rightarrow E_{1/2} \uparrow$

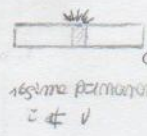
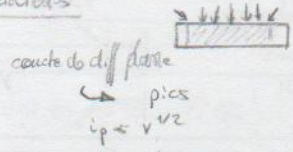


Imv. due à Rf ad X couples: dépendance en C_{Ox} , p.p. des radicaux, v. l'ox...
 suivant...

Electrolyse. but = modifier le comp du seim
 bulk electrolyte: . gels surfaces, A/V gel, cell transfert de masse efficace
 . C dim. sécu non. . pot. fixe au courant fixe?
 et du O° de complet
 au processus
 electro
 synthèse

Chais potenti \leftrightarrow fixe α
 Temps d'analyse \leftrightarrow facteur $\rho = \frac{A}{V} \frac{D}{S}$ ($O_x(t) = O_{x(0)} e^{-\rho t}$)

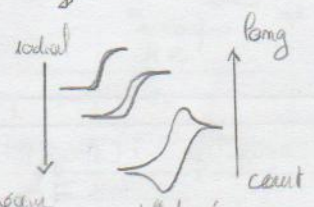
Microelectrodes



couche de diffusion hémisphérique

1) équilibre entre taille et échelle de temps

TE: couche d' \ll temps



S/r décrit le comportement : $S \gg r$, temps longs \rightarrow courant en régime permanent
 $S \ll r$, temps courts \rightarrow diff linéaire

3D concept et electrodes aux couches minces

\hookrightarrow 3D concept



\hookrightarrow en général \ll dom ET

i-E Reg. Permanent maj. Rappels de L3.

$$j = - \frac{D \partial c}{\partial x} \quad \text{et} \quad j = n F j = I/A \quad (\text{A signe Red ou Ox})$$

$$i = \pm n F A D \left(\frac{dR_{Ox}}{dx} \right)_{x=0} \quad \text{cà} \quad c_{Ox}(x) = c_{Ox}^0 + (c^0 - c_{Ox}^0) \frac{x}{\delta}$$

 (idem Red)

Rmq:

$$c_{Ox}^0 = c^0 \frac{i}{n F A m_0}$$

$$m_0 = \frac{D_0}{\delta}$$

$$i = - n F A m_0 (c^0 - c_{Ox}^0)$$

 cà $m_0 = 0,62 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$ si RDE
 $= 4 D_0 / (\pi \lambda_0)$ si OTE

Rmq: $i_{dc} = - n F A m_0 [c^0]$
 ma esp $c_{Ox} = f(i, i_{dc})$.

$$i - i_{dc} = i_{ca} - i \rightarrow i = \frac{i_{ca} + i_{dc}}{2} \rightarrow E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(mR/m_0)$$

 Constant E^0 et $\ln(\delta)$

RDE: Levich equation $i_{dc} = 0,62 n F A D \omega^{1/2} \nu^{-1/6} [c^0]$
 si $i_{dc} \neq f(\omega^{1/2}) \rightarrow$ pb cinetiq.

Butter-Volmer eq. $(Y_R)_s = k_r c_{Ox} = \frac{-i_c}{n F A}$ et $(Y_O)_s = k_o R_{Ox} = \frac{i_a}{n F A}$

k_r et $k_o \propto A \exp(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT})$
 cà $\Delta G_{R\ddagger} = \Delta G_{O\ddagger} + \alpha_R n F (E - E^0)$ $\Delta G_{O\ddagger} = \Delta G_{O\ddagger}^0 - (1 - \alpha_R) n F (E - E^0)$

$$i = n F A R_{Ox} k^0 \exp\left[\frac{\alpha_R n F (E - E^0)}{RT}\right] - n F A c_{Ox} k^0 \exp\left[\frac{\alpha_R n F (E - E^0)}{RT}\right]$$

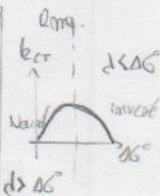
cà
$$i = i_0 \left[\left(\frac{R_{Ox}}{R^0} \right) \exp\left(\frac{\alpha_R n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{c_{Ox}}{c^0} \right) \exp\left(-\frac{\alpha_R n F \eta}{RT}\right) \right] \approx \frac{i}{i_0}$$

 en mesurant nF .

cà
$$i_0 = n F A R^0 k^0 \exp\left(\frac{\alpha_R n F (E_{eq} - E^0)}{RT}\right)$$
 et $\eta = E - E_{eq}$

Totale de Marcus.

$$k = X \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{cà} \quad \Delta G^\ddagger = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2$$



Phénomènes α temps et Courants répartis

Traitement semi-empirique de réponse temporelle à un pou de pot. sous contrôle diffusif.

$$S = S(t) \quad \text{hyp.} \quad \frac{dD(x)}{dx} = \text{cte. (grad. lin.)} \quad \text{et} \quad \text{cinétique rapide (Nernstien)}$$

$$\leadsto \quad S(t) = 2\sqrt{D_0 t} \quad \text{et} \quad i = -\frac{nFA}{2} \sqrt{\frac{D_0}{t}} [O^{\circ} - O(0)]$$

ou $\sqrt{D_0 t}$?

$$S \propto t^{1/2} \quad ; \quad i \propto 1/t^{1/2} \quad (\neq \text{seulement de } 2/\pi^{1/2} \text{ pour rappeler à hautement rigoureux...})$$

Traitement rigoureux utilisant Transf. Laplace

$$i(t) = -\frac{nFA D_0^{1/2} C_0^{\circ}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Cathode} \quad \text{pour électrode plane} \\ (\text{Réactions: chute chimiq et conv.})$$

$$i(t) = -nFA D_0 C_0^{\circ} \left[\frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{(0,2\pi t)^{1/2}} \right] \quad \text{pour électrode sphérique}$$

$$i_{\text{sph}} = i_{\text{lim}} - \frac{nFA D_0 C_0^{\circ}}{r^0}$$

Redox couple

EC_i



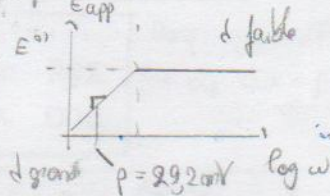
Eq^o + conditions limites
pour O, R, P

$\left(C_{O_2}(x,0) \right)$
or $\lim_{x \rightarrow \infty} C_{O_2}(x,t)$ + concentr^o flux.

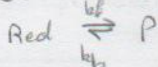
Régime permanent → (pour Warburg)

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\sqrt{t}}{\tanh(\sqrt{t})}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i(i-l)}{i_{app}^2}\right)$$

$$\Delta E - d = \frac{k\delta^2}{D}$$



E₁C_n or pouam. adim. en rég. permanent.



eq^o pour O, R et P
+ cat^o limites

$$E = E^{o'} - \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{K}{1+K}\right)}_{\text{catode O}} - \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\tanh(\sqrt{t})}{(1+K)\sqrt{t}}\right)}_{\text{catode mixte}} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i(i-l)}{i}\right)$$

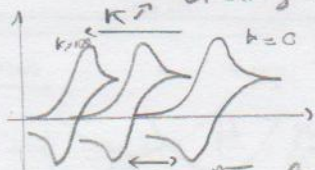
E₂C_n en transience eq^o O, R, P et cat^o limites

Concentrat^o initial total $C(O_2(x,0)) = C_{O_2}(x,0) + C_P(x,0)$

TLaplace

$$\hat{I}(s) = \frac{C_R^0(1+K)(\pi D R)^{1/2}}{s^{3/2} \sqrt{1+K}}$$

$$\neq \hat{I}(s) = \frac{C_R^0(\pi D R)^{1/2}}{s^{3/2} \sqrt{1+K}}$$



$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln(1+K)$$

Bibliographie : pour l'apog, voir: Electrochimie (Thomand et Sachi)
L'oxygène reduction (Savazim et Verdiguin) ATP

Introduction.

Transfert d'e- ? Circuit électriq \Rightarrow à former (pont salin par ex)
- électroneutralité - transfert C^+ d'AE
Pile = générateur de courant continu = convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique

\hookrightarrow association de deux demi-piles. = association d'un conducteur électronique (métal) et d'un conducteur d'ion (solut...)
séparés par une membrane

Ranq 1: Au rôle joué par le métal \rightarrow vecteur et/ou membre du couple
Ranq 2: Semic (S) ITO transparent \rightarrow techniques couplées spectro/électrochimie

Solution aqueuse le \oplus souvent $K^+, Cl^-, NO_3^- \dots$ inerte (e^-/X)
 \rightarrow porteurs de charge: se déplacent
ou membranes poreuses (polymères) \rightarrow solides et transparentes.

Ranq 1: pile = usage unique ; batterie d'accumulation = recharge. (électrolyse)

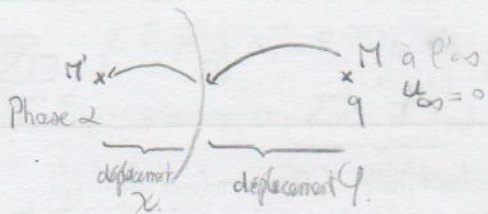
Électrode: association d'un conducteur électronique et conducteur ionique = 1/2 pile
donc
une pile = 2 électrodes (= électrolyseur).

le pont salin crée l'équilibre

II / Transfert d'électrom.

1) Potenti. d'électrostat. q.

On s'intéresse à l'existence de charge dans l'espace $\Rightarrow \vec{E}$ champ électriq.
1 particule de charge q est soumise à une force $\vec{F} = q\vec{E}$ force électrostat. q.
 \Rightarrow description X: E dérive d'un potentiel μ
Travail en W électriq assoc. au déplacement de \neq charges. $W = q(\mu - \mu_0)$
potentiel de la charge.



$\exists \neq$ travaux élect. q pour amener 1 charge qui est à P⁰ dans 1 phase matérielle de potentiel donné.

2) Potentiel chimique

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$ (où $a_i \approx \frac{[i]}{c}$)

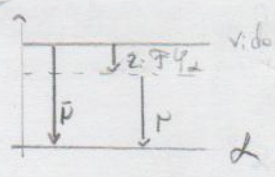
$J \cdot mol^{-1}$

Traduit le coût énergétique pour placer i en solution mais sans tenir compte du travail élect. q.

On note ϕ_α le potentiel interne de la phase α (Galvani)
 ψ_α le potentiel externe " (Volta)

$W = q \phi_\alpha$ où on veut des $J \cdot mol^{-1}$. $\rightarrow N_A$; $q = valence \cdot charge \text{ de } m$

$W = z_i \cdot e \cdot N_A \phi_\alpha \quad J \cdot mol^{-1}$



On note $\bar{\mu}_i$ potentiel eX / $\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \phi_\alpha$

On note $X_\alpha = \phi_\alpha - \psi_\alpha$ dd p entre intérieur et extérieur.

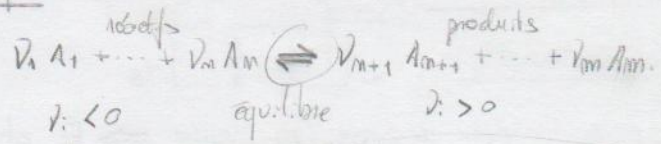
Pour amener une part. de cont. de la phase α sa frontière immédiate on doit fournir 1 énergie d'attraction

$F \phi_\alpha = -(\mu + z_i F \phi_\alpha)$
 potentiel d'attraction $\phi_\alpha = -\frac{1}{F}(\mu + z_i F \phi_\alpha)$

Cette grandeur correspond dans le cas des e- à l'E access. à celui - dans le métal
 info. Pour e- $\bar{\mu}_{e-} = \mu_{e-} - F \phi_\alpha$

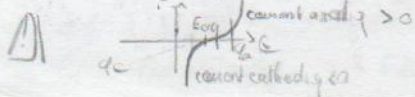
II/ Equilibre électrochimique

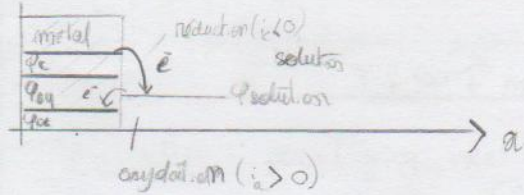
1) Réactions d'ouverture



J. élect.

\exists cas particuliers qui est l'électrochimie il faut le placer comme produit.
 \rightarrow les équilibres eX ont un sens, celui de l'équilibre $\rightleftharpoons me^-$





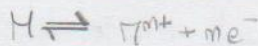
On s'intéresse à la description de l'éq. eX.

1) Équilibre eX.

Pour un syst. eX, on a éq. si $\Delta \bar{G} = 0$

$$\sum \nu_i \bar{\mu}_i = 0$$

On veut égaliser les \neq pot. el.



$$\underbrace{\nu_{M^{n+}}}_{+1} \bar{\mu}_{M^{n+}} + n \bar{\mu}_{e^-} - \underbrace{\nu_M}_{-1} \bar{\mu}_M = 0$$

Donc

$$\bar{\mu}_{M^{n+}} + n F \varphi_{sol} + n \bar{\mu}_{e^-} + n (-F) \varphi_{metal} - \bar{\mu}_M - F \varphi_{metal} \underbrace{(z)}_{=0} = 0$$

$$\bar{\mu}_{M^{n+}} + n \bar{\mu}_{e^-} - \bar{\mu}_M = n F (\varphi_{metal} - \varphi_{sol})$$

→ 2 phases conductrices.

π	α
M	β

$$\bar{\mu}_{M_i}^{\alpha} = \bar{\mu}_{M_i}^{\beta}$$

$$\bar{\mu}_M^{\alpha} + z F \varphi_{\alpha} = \bar{\mu}_M^{\beta} + z F \varphi_{\beta} \Rightarrow \varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha} = \frac{\bar{\mu}_M^{\alpha} - \bar{\mu}_M^{\beta}}{z F}$$

Dans le cas e^- , $z = -1$

$$\varphi_{\beta} - \varphi_{\alpha} = \frac{\bar{\mu}_M^{\beta} - \bar{\mu}_M^{\alpha}}{F}$$

∃ une ddp de contact entre deux métaux (1) (mél. des \oplus seulement)

→ Équilibres membranaux voir TD 2015.

3) Tension absolue d'une électrode

On considère 1 électrode siège d'un transfert d' e^- à l'éq. entre 1 φ métal et 1 φ sol. metée $\sum \nu_i \bar{\mu}_i + n e^- = 0$ éq. X.

$$\Rightarrow \sum \bar{V}_i \cdot \rho_i + m \rho_e = 0$$

à retenir

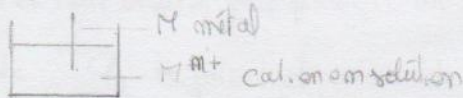
$$\sum \bar{V}_i \cdot \rho_i + m \rho_e + \underbrace{\sum \bar{V}_i z_i \cdot F \varphi_{sol}}_{\text{solution}} - m F \varphi_{metal}$$

$$\sum \bar{V}_i z_i \cdot F \varphi_{sol} ? = \varphi_{sol} \sum \bar{V}_i z_i F$$

∃ 2 cas :

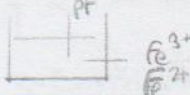
• $M \rightleftharpoons M^{n+} + n e^-$ Pour électro-neutralité

$$\sum \bar{V}_i z_i = n$$



électrode de type espèce.

• $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$



• électrode d'oxydo-réduction

$$\sum \bar{V}_i z_i = +3 - 2 = 1 = n \quad 1 e^- \text{ échangé.}$$

$$\Rightarrow \sum \bar{V}_i \cdot \rho_i + m \rho_e - m F \varphi_{metal} + m F \varphi_{sol} = 0$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\varphi_{metal} - \varphi_{sol}}_{E_{abs}} = \frac{1}{m F} (\sum \bar{V}_i \cdot \rho_i + m \rho_e) \quad \left\| \begin{array}{l} \text{tension absolue} \\ \text{d'une électrode} \end{array} \right. \quad \begin{array}{c} M \\ \text{électrolyte} \end{array}$$

E_{abs}

??? \rightarrow ddp.

4) Tension relative d'une électrode

Chaque demi-cellule :

$E_{rel} =$ tension relative ddp $\textcircled{1} - \textcircled{2}$

Phase	1'	4	3	2	1
Espèce	H_2	H_2	H_2^{2+}	H_2^{2+}	H_2

$$E_{rel} = \varphi_m = E_{\textcircled{1}} - E_{\textcircled{2}}$$

$$= \varphi_1 - \varphi_1'$$

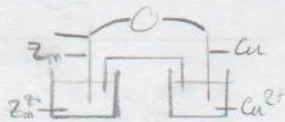
$$= (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_3) + (\varphi_3 - \varphi_4) + (\varphi_4 - \varphi_1')$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_{H_2} - \varphi_{sol} \textcircled{1} = E_{abs} \textcircled{1}$$

$\varphi_2 - \varphi_3 =$ ddp de jonction électrolytique (supposé négligeable)

$$\varphi_3 - \varphi_4 = \varphi_{sol}(\varphi) - \varphi_{H_2} = -E_{abs} \textcircled{2}$$

$\varphi_4 - \varphi_1' =$ ddp de contact entre 2 métaux

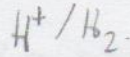


$$E_{\text{red}} = E_{\text{abs}}^{\text{D}} + \mathcal{E} - E_{\text{abs}}^{\text{C}}$$

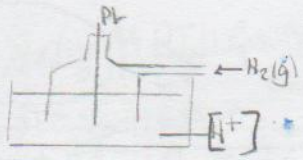
$$= \frac{1}{nF} \left(\sum_i \bar{V}_i \mu_i^{\text{D}} + m \mu_{\text{e}}^{\text{D}} \right) - \frac{1}{nF} \left(\sum_j \bar{V}_j \mu_j^{\text{C}} + m \mu_{\text{e}}^{\text{C}} \right) + \varphi_{\text{D}} - \varphi_{\text{C}}$$

Temperatures relatives particulières
 → températures de référence.

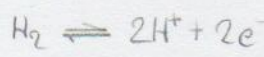
Quelle est l'électrode à placer à gauche de la chaîne thermodynamique?



Electrode à gaz



E_{abs}?



$$\sum_i \bar{V}_i \mu_i + m \mu_{\text{e}} = 0$$

$$2 \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}_2} + 2 \mu_{\text{e}} = 0$$

$$2 \mu_{\text{H}^+} + 2 F \varphi_{\text{sol}} - \mu_{\text{H}_2} + 2 \mu_{\text{ePt}} - 2 F \varphi_{\text{Pt}} = 0$$

$$\varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{\text{sol}} = \frac{1}{2F} (2 \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}_2}) + \frac{\mu_{\text{ePt}}}{F} = E_{\text{abs}}(\text{H}^+ / \text{H}_2)$$

$$E_{\text{red}} = E_{\text{abs}}^{\text{D}} - E_{\text{abs}}(\text{H}^+ / \text{H}_2) + (\varphi_{\text{D}} - \varphi_{\text{C}})$$

On considère que d'ap. de jonction métalq est faible et négligeable.

$$E_{\text{red}} = \frac{1}{nF} \sum_i \bar{V}_i \mu_i^{\text{D}} + \frac{\mu_{\text{e}}^{\text{D}}}{F} - \frac{1}{2F} (2 \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}_2}) - \frac{\mu_{\text{e}}^{\text{Pt}}}{F}$$

pour tous les métaux

$$E_{\text{red}} = \frac{1}{nF} \left(\sum_i \bar{V}_i \mu_i \right) - \frac{1}{2F} (2 \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}_2})$$

$$E_{\text{red}} = \frac{1}{nF} \left(\sum_i \bar{V}_i \mu_i^{\circ} + RT \ln(a_i^{\bar{V}_i}) \right) - \frac{1}{2F} (2 \mu_{\text{H}^+}^{\circ} - \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + 2 RT \ln(a_{\text{H}^+}) - RT \ln(a_{\text{H}_2}))$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\bar{V}_i}$$

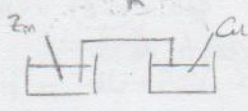
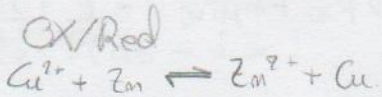
Neimst. $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol. l}^{-1}$

ou $2 \mu_{\text{H}^+} - \mu_{\text{H}_2} = 0$ fixé arbitrairement (à partir des potentiels).
 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

Pour la loi de Nernst, on détermine le valeur du potentiel d'une électrode à l'éq. C'est la tension relative

$$E_{rel} = E_{Nernst} = E_{eq} = \frac{1}{nF} \sum_i \vec{V}_i \cdot \vec{P}_i^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln(\prod_i a_i^{\vec{P}_i})$$

Notion p.e. Daniel $\begin{matrix} \text{Cu}^{2+} & \uparrow & \text{Cu} & E_1^{\circ} \\ \text{Zn}^{2+} & + & \text{Zn} & E_2^{\circ} \end{matrix}$



• Voltmètre, impédance ∞ , μ courant
 ~ équilibre pour chaque électrode ~ mesure j_{em}

• Une pile évolue d'un état d'équilibre (j_{em}) à un autre état d'éq (d.p. = 0)

$$j_{em} = j_{Cu} - j_{Zn} = \underbrace{(j_{Cu} - j_{Cu^{2+}})}_{\text{remise abs}} + \underbrace{(j_{Cu^{2+}} - j_{Zn^{2+}})}_{\text{jonction électrolyt.}} + \underbrace{(j_{Zn^{2+}} - j_{Zn})}_{\text{tension abs G}}$$

① $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$
 $\overline{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} - \overline{\mu}_{\text{Cu}} + 2\overline{\mu}_{e^-} = 0$
 $\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}} + 2\overline{\mu}_{e^-} - 2\overline{\mu}_{e^-} + 2\overline{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} = 0$

$$\rightarrow j_{Cu} - j_{Cu^{2+}} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}}) + \frac{1}{F} \mu_{e^-} \text{Cu}$$

② de même $j_{Zn} - j_{Zn^{2+}} = \frac{1}{2F} (\mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Zn}) + \frac{1}{F} \mu_{e^-} \text{Zn}$

$$E_{rel} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}} - \mu_{Zn^{2+}} + \mu_{Zn}) + \frac{1}{F} (\mu_{e^-} \text{Cu} - \mu_{e^-} \text{Zn})$$

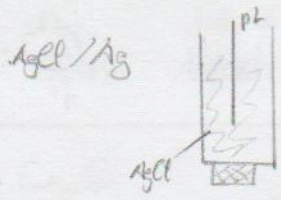
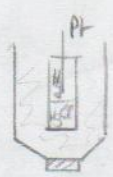
$$= \frac{1}{2F} \underbrace{(\mu_{\text{Cu}^{2+}} + \mu_{Zn} - \mu_{\text{Cu}} - \mu_{Zn^{2+}})}_{-\Delta_{1G}^{\circ}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}} a_{\text{Cu}}} \right) \stackrel{\Delta_{1G}^{\circ}}{=} 0$$

$$E_{rel} = \frac{-\Delta_{1G}^{\circ}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}} a_{\text{Cu}}} \right) = \frac{1}{2F} (-\Delta_{1G}^{\circ}) \rightarrow \Delta_{1G}^{\circ} = -2F E_{rel} \text{ of TD es 1.}$$

TD es 2) $E_{rel} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}}) = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Cu}}^{\circ}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right)$

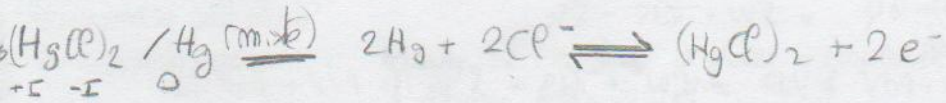
$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}?$
 $\frac{66.5 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = 0,32V$

3) ECS



$(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) / \text{Hg}$

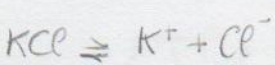
AgCl / Ag



$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}$$

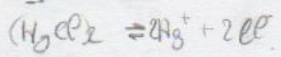
$$= // \left[\frac{+RT}{2F} \cdot \ln \frac{1}{1 \cdot [\text{Cl}^-]^2} \right]$$

$$= // \frac{+RT}{2F} \ln \frac{1}{K_s} \quad \text{cte à une même T.}$$



$K_s = [\text{K}^+][\text{Cl}^-] \simeq [\text{Cl}^-]^2$

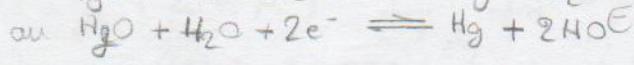
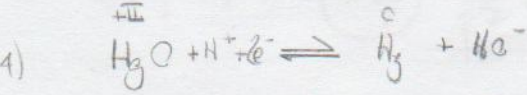
(autre description) (pu) Hg^+ / Hg



$K_s' = [\text{Hg}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2$

$$E_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{Hg}^+}}{a_{\text{Hg}}} \right) = E^\circ_{\text{Hg}^+/\text{Hg}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_s'}{[\text{Cl}^-]^2} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

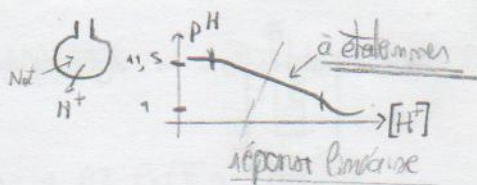
E°_{app}



révis chim. qm MAIS
multilab pour Neuro

$$E_{\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}} = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{O}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln ([\text{H}^+]^2) = // - 0,059 \text{ pH.}$$

une autre indication : électrode de verre



5) Influence de la température.

2 mol p $dS = \delta S_e + \delta S_c$

travail élect. q $\frac{\delta Q}{T}$ $\delta Q = T(dS - \delta S_c)$

travail récupérable $dU = \delta W^* + \delta Q = \delta W^* + T(dS - \delta S_c)$

$dH = dU + PdV + VdP = \delta W^* + T(dS - \delta S_c) + PdV + VdP$

$dG = dH - TdS - SdT = \delta W^* - T\delta S_c + PdV + VdP - SdT$

$dG \approx \delta W^*$ si transform^o réversible, isobare, isochore et isotherme.

Et mes récupérable

- avancem^t de la réact^o.

Le travail récupérable est $W^* = -zF\Delta E \cdot \xi$.

Coefficient de température \rightarrow loi de Gibbs Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{mF\Delta E}{T} \right) = \frac{-mF \frac{\partial \Delta E}{\partial T} T + mF\Delta E}{T^2} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

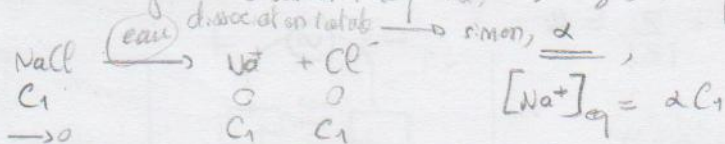
donc $\Delta_r H = -mF\Delta E + mFT \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \Delta_r S$

$\Delta_r S = mF \frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ coef de T^o.

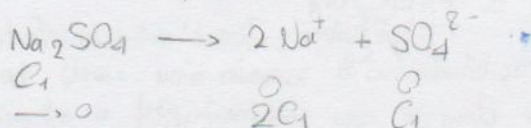
I / Conduction des électrolytes

1) Concentration équivalente

Les porteurs de charge en solution (dequense) \Rightarrow charges cat. on. q et an. on. q.



\exists autant de charges que d'espèces en solution.



$\exists 1 \neq z$ de [] entre SO_4^{2-} et Na^+ Mais le mb de charges est identique

$\Rightarrow 2C_1$ mb de \ominus } en mol. \leftarrow
 et $2C_1$ mb de \oplus
coeff stoechi \neq Valence de l'ion, ici SO_4^{2-}

On pose C_{eq} la concentration équivalente comme $C_{eq} = |z| |V| C_1$

Dans le cas des électrolytes linéaires ($1 C^+$ et $1 A^-$) on a $C_{conduct} = C_1$
 $C_+ = |z_+| |V_+| C_1 = |z_+| |V_+| C_1 = C_1$

Δ mol. on soluble pour les ions en solution
 Pour les espèces neutres, $z = 0 \Rightarrow$ pb de conservat° de la matière (bilans)

2) Mouvement des particules chargées

On veut définir la densité de courant \vec{j} assurée en solution conduit
 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$
 ou $\vec{j} = e \vec{v}$ densité vol charge.

De manière générale $\vec{j} = \sum C_i \vec{v}_i$
 $\vec{I} = \vec{j} \vec{S} = \left(\sum C_i \vec{v}_i \right) \vec{S}$

$\vec{j} \xrightarrow{\text{potentiél. de}} \vec{F} = q \vec{E}$

3) Vitesse

PFD $\Sigma F = ma'$
 $qE - \sigma \pi r_0 \rho_0 \cdot l = ma = 0$ état stationnaire
supposé

La particule a atteint une vitesse limite $v_{s,i} = \frac{z_i e E}{\sigma \pi r_0 \rho_0} = u_i E$

pour une particule

mobilité de i dans le milieu

On peut poser $\vec{v}_{s,i} = \frac{z_i}{|z_i|} \vec{E} u_i$

d) Conductivité des électrolytiques

ρ_i lian entre ρ et χ

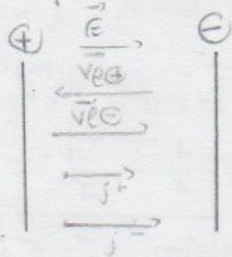
$\rho_i = z_i \cdot e C_i \cdot d_i$
 $\rho_i C_0$ - quantité molaire d'électrolyte

$\vec{j} = \Sigma \rho_i \vec{v}_i$ On se place dans un cas stationnaire.

$\vec{j} = \Sigma \rho_i \vec{v}_i = \Sigma z_i F \nu_i C_0 \vec{v}_i$
 $= \Sigma z_i F \nu_i \frac{z_i e}{\sigma \pi r_0 \rho_0} \vec{E} \frac{z_i}{|z_i|}$
 $= \Sigma |z_i| \nu_i C_0 F u_i \vec{E}$

avec $C_{eq,i} = |z_i| \nu_i C_0 \rightarrow \vec{j} = \Sigma C_{eq,i} F u_i \vec{E}$
 σ conductivité

$\sigma = \Sigma C_{eq,i} F u_i$ et $d = F u_i$ conductiv. equiv. ion. sp.



$\oplus j_+ = e^+ \vec{v}_{e^+}$
 $C^+ = z^+ e C^+ > 0$
 $v_{e^+} = u_+ \vec{E}$

$\ominus j_- = e^- \vec{v}_{e^-} = z^- e C^- < 0$
 or $\vec{v}_{e^-} = -u_- \vec{E}$

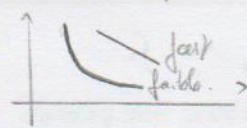
les deux ions vont dans des sens opposés mais la densité de courant s'égalent

On pose Λ la conductivité equiv $\Lambda = \sigma / C_0$

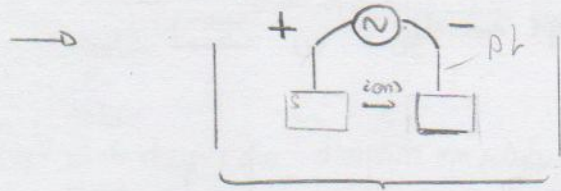
il se agit de comparer les électrolytes entre eux à mb de charge égal

λ dilué ∞ $\Lambda_{\infty} = d_{\text{cat}} + d_{\text{an}}$

Loi de Kohlrausch $\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{C_{eq}}$
 qui traduit la force des électrolytes



Caractérisation expérimentales (TP)



\odot Conductivimétrie

On doit avoir une absence d'accumulation des ions aux électrodes (50 Hz)
 On travaille à freq fixe

Agitation? - arrêter lors de la mesure
 - mais on le fait tout le temps

\Rightarrow déterminateur de $G = 1/R$ en $S = \Omega^{-1}$

$G = (k) \sigma$
 σ étalonner.

5) Nombre de transport

En solut le courant est porté par e_{s+} et e_{s-}

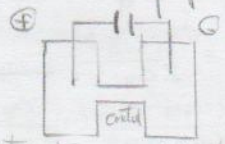
$\Rightarrow j = j_{+}^{\oplus} + j_{-}^{\ominus}$

Soit j_{+}^{\oplus} / j la part portée par le cation, on note $t_{+} = \frac{j_{+}^{\oplus}}{j}$ $t_{-} = \frac{j_{-}^{\ominus}}{j}$

Dans un cas général $t_{i} = \frac{d_i \cdot C_{eq} \cdot z_i}{\sum d_i \cdot C_{eq} \cdot z_i}$

Méthode de Hittorf pour la détermination exp.

ou méthode de la frontière mobile (pour H^+ au cas de son déplacement H^+ charge le Pt suivi par indicateur coloré)



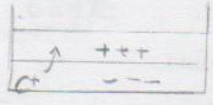
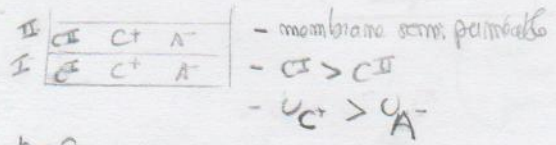
Compartment anodique / compartment cathodique

\rightarrow 4 TD ex 16 & 18.

II / Potential de jonction

On me s'intéresse qu'aux pot de jonction membranaires
(≃ eq de Donnan)

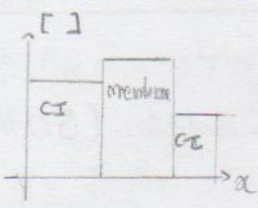
1) Description du système



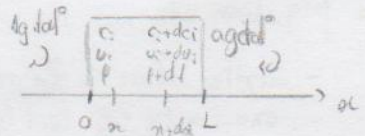
C^+ se déplace \oplus vers II \Rightarrow excès de \oplus dans II $\Rightarrow \exists \bar{E}$ attire C^+ vers I.

$t=0$
On suppose \exists état stationnaire et temps avec del p

2) Modélisation de Nernst



On se place à l'équilibre.
On étudie les variations des \neq rds dans la membrane entre x et $x+dx$.



On s'intéresse au passage des ions dans la membrane pour 1 mol d'o-transportés dans le syst. \rightarrow 1 équation qui se déplace (tr)

\Rightarrow une variation $dG_i = \frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i$ pour chaque ion.

$\Rightarrow \sum dG_i = \sum \frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i = 0$ à l'équilibre

avec $\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi$; $d\bar{\mu}_i = RT d \ln a_i + z_i F d\phi$

$0 = \sum \frac{t_i}{z_i} RT \frac{da_i}{a_i} + F d\phi \left(\sum \frac{t_i z_i}{z_i} \right) = 1$

$\Rightarrow d\phi = - \frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{z_i} \frac{da_i}{a_i}$

Pour une C_i la $[C]$ des ions dans la membrane.
On veut intégrer pour $x \in [0, L]$, une C_i constante \rightarrow choisir un $y = x/L$.

On pose $Eq_i(x) = C_{eq,i,I} + \frac{C_{eq,i,II} - C_{eq,i,I}}{L} x$; $C_{eq,i}(y) = C_{eq,i,I} + (C_{eq,i,II} - C_{eq,i,I}) y$

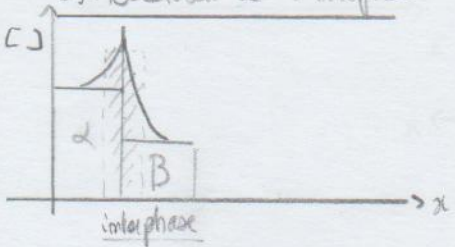
$\Rightarrow t_i = \frac{C_{eq,i} U_i}{\sum C_{eq,i} U_i}$ avec $C_{eq,i} = U_i z_i C_i = z_i C_i \Rightarrow t_i = \frac{z_i C_i U_i}{\sum C_{eq,i} U_i}$

$d\phi = - \frac{RT}{F} \sum \frac{U_i}{z_i} \frac{(C_{eq,i,II} - C_{eq,i,I})}{(C_{eq,i,II} - C_{eq,i,I}) y} dy$ $\xrightarrow{\text{intégrer}}$ $\phi_{II} - \phi_I = - \frac{RT}{F} \sum \frac{U_i}{z_i} \ln \frac{C_{eq,i,II} U_i}{C_{eq,i,I} U_i}$

obtient binaire identiq entre I et II : $\phi_{II} - \phi_I = - \frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{z_i} \ln \left(\frac{C_{eq,i,II}}{C_{eq,i,I}} \right)$ cf exo 8

III / Adsorption à une surface

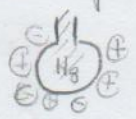
1) Modélisation de l'interface



On décrit les phénomènes surfaciques grâce à l'approche des solutions sur le volume = interface
 → ∃ des excès surfaciques d'ions par m² au total du milieu.
 → ce sont des adsorptions

2) Aspect thermodynamique

On peut quantifier ces excès surfaciques par la mesure de la tension superficielle à la surface d'une électrode Hg

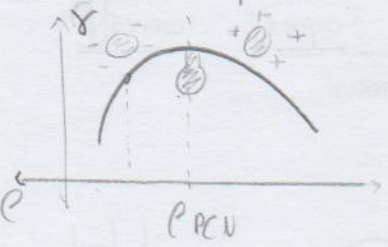


On a γ tension superficielle de Hg / $\frac{d\gamma}{d\epsilon} = -\Phi n$ charge du cm² par cm²

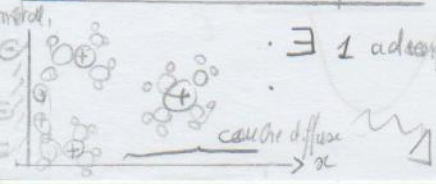
→ On a des couches capacitaires

Pour un condensateur, $\Phi = C\epsilon \rightarrow \frac{d\Phi}{d\epsilon} = C_{capacite} \rightarrow \frac{d^2\gamma}{d\epsilon^2} = -C$

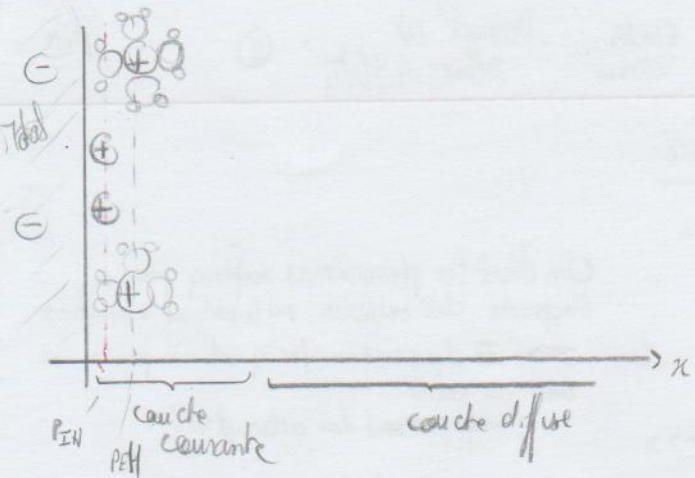
On assimile les électrodes aux faces d'un cond. où les ions interparent



3) Modélisation de la capacité.



∃ 1 adsorption des ions à la surface du métal.



- ∃ adsorption des ions à la surface du métal.
- ∃ une approche molaire des \oplus entourés par les mol. de solvants
- P_{OH} Plan interne de Helmholtz \rightarrow d'inf. molaire d'approche des cations
- P_H Plan externe \rightarrow approche cations \oplus solvants

couche diffuse = couche de Gouy-Chapman

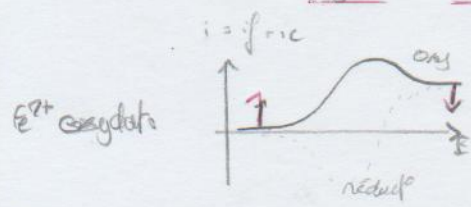
deux capacités en série

$$\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_C} = \frac{1}{C_{tot}}$$

Ring Dans le cas particulier ou seul le solvant est adsorbé, on parle de couche de Stern.

Pour des [C] électrolyte faibles $C \approx C_H \Rightarrow$ phénomène capacitif.

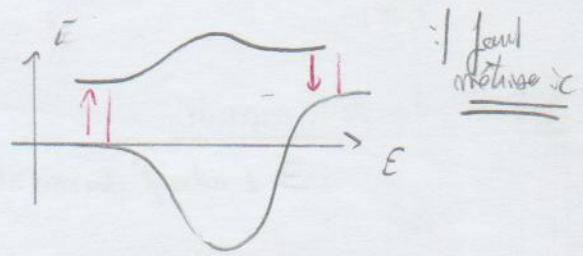
Le courant \rightsquigarrow i_{migrat} $i_{diffusion}$ $i_{Faraday}$ $i_{capacitif}$ $i_{convectif}$
 signal mesuré

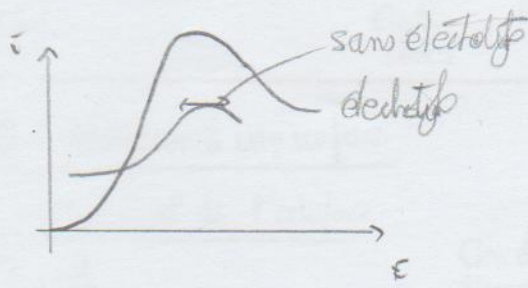


$$E = E_1 + \nu t$$

(νe^-)

$$i_c = \frac{dq}{dt} = C \frac{dU}{dt} = C\nu \rightarrow$$





9

Cours sur chrono, à rattraper avec PdE.
Cours et TD mélangés.

{	Paire 1	e-X mol	—	—	on rég. permanent.	
	Paire 2	cinétique des réact° e-X				transfert
	3					

Bib. Gault e-X Physiq. et analytq.

IC: ce sont des remarques!

2 Hommes/lumière \rightarrow au place les e.
Courant \equiv flux, potentiel \equiv énergie \rightarrow intervenir dans la cinétique de ce cas red.

3 Niv de Fermi: \equiv analogie sol. de/liq: "assemblage d'orbitales"
bandes/orbitales
Co étude de pts sol. des valence \rightarrow occupé. conduct° \rightarrow vacante + E gap
occupé de SOV.

4 Courant \neq cinétique d'e. courant = cinétique d'espèces chargées.
courant de signe Europe: rca positif, inverse aux USA.

5 Pot. à l'éq. (sans potenti. el de K) \equiv techniq. statiq.
i \neq 0, Eau i imposés \equiv techniq. dyn. (hors éq. libie)

6 $i = f(E)$ ici: par exemple par états transients (Régime stationnaire)
A) commencer au E d'abandon au E censé avoir \leftarrow c'est lui: qn'on mesure pour un T. fixe.

7-10 mesure statiq. du Pot. d'abandon
11 Techniq. Dyn: la K e-X: i à 3 états.
courant CE et pas à REF! sinon on changeu emp./son couple.

Combinais sur la CE pour la chromat. analytq (\rightarrow μ -courants!)

Temp $\left\{ \begin{array}{l} \text{bon conducteur} \\ \text{surface} \gg \text{WE} \end{array} \right\}$ la CE medat pas limiter.

Gamme de pot. avec un solvant d'une électrolyte \rightarrow muns liés à électrolyte/électrode.
à 2 électrodes

12 \rightarrow seulement la ddp, et pas de pot. absolus
Pour mesure non statiq, ne pas prendre de REF car on "la casse"
A chute chimq:

13 les REF: pot. stable, sign. rapide (defini: claire et simple du pot.)

↳ e- liés de 2nd espèce (dépendance E / o / catalyse)

14 Hg / Hg₂Cl₂ ou Ag / AgCl

15 (potentiel l'oxydant $\propto E^\circ$)

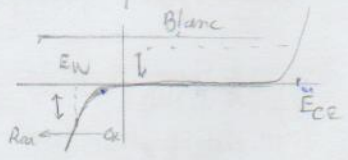
16 Gamme de pot \propto solvant / sels.

17 e- lyte [C] au moins 100x sup. à [R] de l'espèce étudiée.

18 Rmq Liq. ioniq. Fermeture X très importante
E trad. de liant: pour chimie analyt. \rightarrow disques.

19 Rmq ITO, transparentes \rightarrow couplage à des mesures spectrales

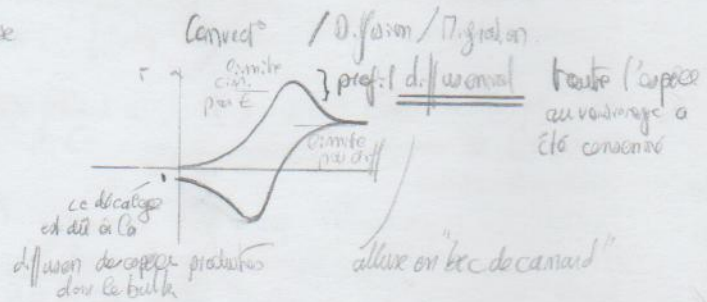
21 à 3 électrodes. Accéder au pot. à la CE
celui qu'on impose à la V/E
en bas en blanc.



22 Résumé des phénomènes à l'électrode / en solution

23 1) Transport de masse

24 Volla cycliq.



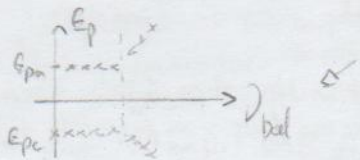
Rmq (Technique) de chronoamperométrie (équ. t. large ks et v balayage)

α facteur de symétrie ($\alpha = 0.5$, symétrie entre ox et red)
ks transport e- caractéristique: rapide ou lent. (toute cm/s \sim rapide)

cell. motivation
cell. serv. Ho

insensibilité \rightarrow écartement des pres ox et red.

↳ écartement
travaux le même.



+ Pot. des pres
ox et red et v balayage.

~ dérivée ~ insensibilité.

25 Réviser du phénomène en B/C profil diffusional.
 f.k.a permet de négliger effets de bord pour la diffusion
 (≠ pour les p-electrodes).

26 effets capacitifs : polarisation de l'électrode → courant de charge ≡ le plus important des courants totaux.
 (capacité de double couche)

27 $I_f = I_T - I_c$ I_c mesuré par un blanc (constant, à soustraire)
 à minimiser en travaillant à ν faible. ($I_f \propto \sqrt{\nu}$ $I_c \propto \nu$)

(A) processus de charge et décharge)

(A) Faire pour les Electrodes Modifiées (adrupt^o)

28 τ de temps $Z_{cell} = R_u C_d$
 info sur les mesures à faire pendant les pulses de pot.

(échelle de temps du phénomène de charge).

R_u = résistance non compensée.
 C_d dépend énormément du solvant.
 (double couche)

29 Modéliser théor. d'une Z_{cell} .

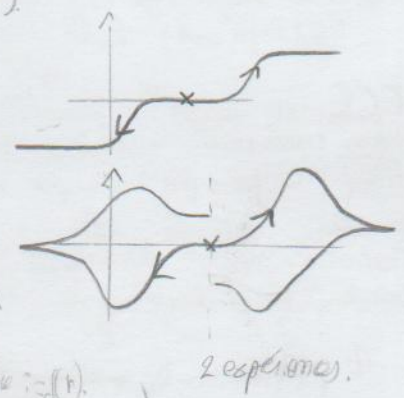
30 Z_f = impédance électrolytique.

31 C_d = valeur de f_{imp}
 32 (A) effets électrochim. ne sont pas comptés (ks faible)
 (+ l'im. lat. avec p-electrodes → phén. couplé).

35 Z_{cell} et date chimie $\propto \nu$

36 gradient de $\frac{1}{\text{conc}}$ non stationnaires

37 reproductibilité
 $\Delta E_p = \frac{57}{m} \text{ mV}$
 → théorique, mais peut dépendre
 (exp. mes. $\frac{59}{m} \text{ mV}$)

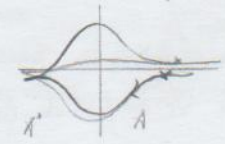


• mesures i_{pa} et i_{pc} → revenir à la dépendance $\propto \sqrt{f(\nu)}$.
 (ligne de base pour mesure de i_{pc}).

Rang 1 : ν avec ν au même phénomène mais dans des temps & courants.

39 les conditions de travail toujours apparentes sur les CV.
 détermination, preuve de communication par le métal au contre (même am. ou plus autres param...)

40 stabilité?



invariants }
 chimiq
 électrochimiq

69. **Barye et Herye**: faire le Φ vite possible \rightarrow le max de courant.
 & distances en mm: s'op. entre electrodes de WE et CE

70. e- de tournante pour une electrolyse.

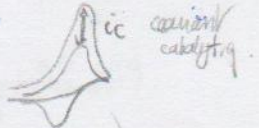
71. \rightarrow a potentiel impose.
 a quel potentiel de WE? \rightarrow 118 mV p/E $^\circ$ a 25 $^\circ$ C pour 99% conversion

72. temps d'electrolyse $\propto \sqrt{V_{AD}}$ \neq concentration !!

73. e- synth. organ. - pas fonction d'un cathode.

74. e- synth organ dans le monde

78. e-catalyse "homogene" mediation / redox.



79. a nathropen.

81. le CO₂

82. e-catalyse outer sphere (mediateur ne s'adsorbe pas sur le substrat)

83-85. inner sphere - CO₂ se fixe au catalyseur

86. inner sphere pour synth. organ.

resistance media \rightarrow Φ variantes

89. μ -electrodes $\delta \gg r$ e-de.

90. \rightarrow surface de contact avec le milieu \rightarrow qd $\delta \uparrow$ effets de bord, diffusion radiale

91. Diffusions - linéaire) qui est majoritaire? \rightarrow Rég. non stationnaire
 92-94. - radiale) \rightarrow réponse type plateau) rapport δ/r

95. (temps long $\delta > r$ temps court $\delta < r$)

96. e- de type disque.

97. spectroelectroX.

cellule miniée (tout cristal / liquide)

(pas rugueux)

98-100. effets électroxy - ligand au métal.

Rappels
 courbes $i = f(E)$
 en R stat.

limites du courant: c_m du transport e
 c_m du - de matière

\exists condit° au myriat° assés par électolyte et ϕ espèce E courant fondigire
 mes diffusion seulement

$J =$

régime stat $\frac{dc}{dt} = 0$ (plus possible en harmonie)

qu. limite le courant? a) transfert de charge? c) les deux
 b) transfert de matière?

b) $j = nFJ = i/A \rightsquigarrow$

$J_0(0) = -m_0 \quad O(0) = O(0)$

$O(0) = O^* + \frac{i}{nFA} m_0$

$\rightsquigarrow i = -nFA m_0 [O^* - O(0)]$

$m_0 = \begin{cases} 0.62 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} & \text{RDE (édet courant)} \\ 4D_0 / (\pi r_0) & \text{DHE (pe de)} \end{cases}$
 ↳ eq de Levich

Pot. standard fermet = pot standard + $RT/n \ln \left(\frac{j_{cat}}{j_{red}} \right)$

$E_{1/2}$ invariant en pH [C] si coeffsto = 1.

a) vitesse k du transfert elec

$(V_0)_s = k_0 R(0) = i_e / (nFA)$

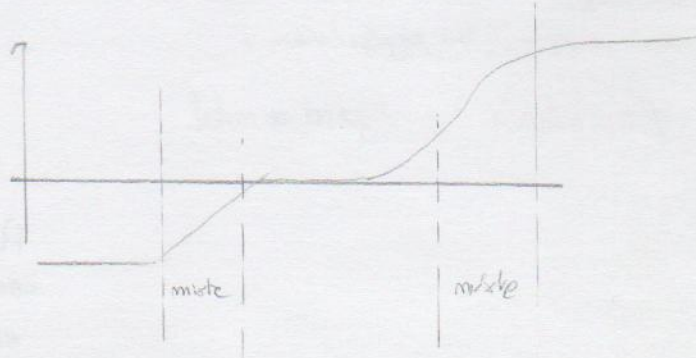
$(V_{R \rightarrow O})_s = (V_0)_s - V_{as} = \frac{i}{nFA} = k_0 R(0) - \frac{i}{nFA}$

k? \rightsquigarrow Arrhenius et Butler Volmer

(no diapo 31)

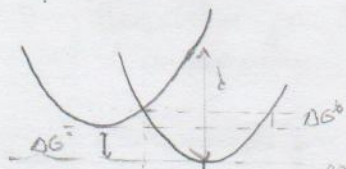
(no diapo 40) Eq. de BT.

Diapo 36



Méthode de Marcus. (à partir de 64).

Deux paramètres : ΔG° et d (maj de réorganisation du syst.)



d : force charge et conformation du réactif en celle du produit sans transfert d'e.

même courbe.

$$x_c^\ddagger = \frac{a^\ddagger - b}{2b} \rightarrow y^\ddagger$$

$$k = A \exp \left[- \frac{(\Delta G^\circ + d)^2}{4dRT} \right] \quad (+ d: \text{appt } 67)$$

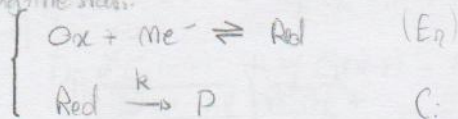
diapo 68 \rightarrow résumé. (zones maximale, min. et minime).

cf cours de T. Kéroul. (Ch. Zn.)
Mars

à résoudre : thèse redox électrolytique (par (4-7))

Couplage entre un transfert d'e⁻ (rev.) et une réaction X (rev.).

En C: en régime stadi.



$$\left\{ \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} = 0, \text{ diffusion à l'électrode, 2nd eq de Fick. (1) \right.$$

$$\left\{ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} - k C_R(x,t) = 0 \right. \quad (2)$$

Cond. initiales : cas d'une réduction
et hypothèses.

$$\begin{aligned} C_O(x,t=0) &= C_O^0 & \lim_{x \rightarrow 0} C_O(x,t) &= C_O^0 \\ C_R(x,t=0) &= 0 & \lim_{x \rightarrow 0} C_R(x,t) &= 0 \\ C_P(x,t=0) &= 0 & \lim_{x \rightarrow \infty} C_P(x,t) &= 0 \end{aligned}$$

Calcul de $C_O(x)$ à partir de (1)

$$C_O(x) = C_O(0) - \frac{x}{\delta} (C_O(0) - C_O^0)$$

$$\bar{c} = -nFA D \left. \frac{\partial C_O}{\partial x} \right|_{x=0} = -nFA \frac{C_O^0 - C_O(0)}{\delta}$$

Conservation du flux à l'électrode :

$$D \left. \frac{\partial C_O}{\partial x} \right|_{x=0} = -D \left. \frac{\partial C_R}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{i}{nFA}$$

Calcul de $C_R(x)$ à partir de (2)

$$D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} - k C_R(x) = 0 \rightarrow C_R(x) = X e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} x} + Y e^{+\sqrt{\frac{k}{D}} x}$$

$$a) D \left. \frac{\partial C_O}{\partial x} \right|_{x=0} = -D \left. \frac{\partial C_R}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad \frac{C_O^0 - C_O(0)}{\delta} = X \sqrt{\frac{k}{D}} - Y \sqrt{\frac{k}{D}}$$

$$b) \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x) = 0 \quad \text{hypothèse} \quad C_R(d) = 0, \quad C_R(\delta) = X e^{-\sqrt{\frac{k}{D}} \delta} + Y e^{+\sqrt{\frac{k}{D}} \delta} = 0$$

Soit le paramètre adim

$$d = \frac{k \delta^2}{D} \Rightarrow \begin{cases} \frac{C_O^0 - C_O(0)}{\sqrt{d}} = X - Y \\ 0 = X e^{-\sqrt{d}} + Y e^{\sqrt{d}} \end{cases}$$

$$X = \frac{C_0^0 - C_0^b}{\sqrt{d}(1 + e^{2\sqrt{t}})}$$

$$Y = \frac{C_0^b - C_0^0 e^{-2\sqrt{t}}}{\sqrt{d}(1 + e^{2\sqrt{t}})}$$

$$(R.O.) = X + Y = \frac{C_0^0 - C_0^b}{\sqrt{d}} \left(\frac{1 - e^{-2\sqrt{t}}}{1 + e^{2\sqrt{t}}} \right) = \frac{C_0^b - C_0^0}{\sqrt{d}} \operatorname{tanh}(\sqrt{t})$$

Normaliser $e^{-\frac{nF(E-E^0)}{RT}} = e^{-\xi} = \frac{C_0^0}{C_0^b}$

$$e^{-\xi} = \frac{C_0^0 \cdot \sqrt{d}}{C_0^b}$$

standard
formel

Donc $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^0}{C_0^b - C_0^0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\sqrt{d}}{\operatorname{tanh}(\sqrt{t})} \right)$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\sqrt{d}}{\operatorname{tanh}(\sqrt{t})} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i^0 - i}{i} \right)$$

Cas limite $d \rightarrow \infty$, $\operatorname{tanh}(\sqrt{t}) \rightarrow 1$

$$E_{app}^0 = E^0 + \Delta E \text{ où } \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\sqrt{d}}{\operatorname{tanh}(\sqrt{t})} \right), d = \frac{kS^2}{D}$$

$$\Delta E \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \frac{RT}{2nF} \ln(d) = 2,3 \frac{RT}{2nF} \log(d) = 0,03 \log(d)$$

$$d = \frac{kS^2}{D} \text{ pour la RDE } \begin{cases} i_{dc} = 0,620 \text{ m} \sqrt{AD_0} \omega^{2/3} \nu^{1/2} i^0 C_0 \\ S_0 = 1,61 D_0^{1/3} \omega^{-1/2} D^{-1/6} \end{cases}$$

et d varie avec S^2 donc avec $1/\omega$ (ν = constante de diffusion)

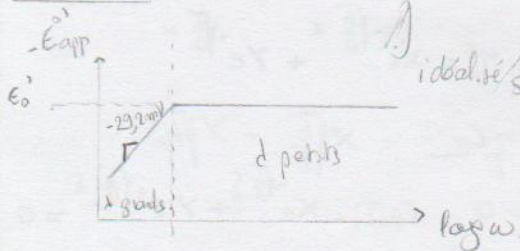
$$E_{app}^0 = f(\log(\omega)) \text{ droite de pente } p = \frac{-1,15RT}{F} = -29,2 \text{ mV/décade}$$

Degré de caractéristique E_{app}^0

Cas limite $d \rightarrow 0$

$$\frac{\sqrt{d}}{\operatorname{tanh}(\sqrt{t})} \rightarrow 1$$

$$E_{app}^0 = E^0$$



$\frac{E_a C_1}{D_0 + m e^{-k_b x}} \rightleftharpoons \text{Red}$
 $C_0(x,0) = C_0^*$
 $\lim_{x \rightarrow 0} C_0(x,t) = C_0^*$
 $C_{R(x,0)} = 0$
 $\lim_{x \rightarrow 0} C_R(x,t) = 0$
 $C_{p(x,0)} = 0$
 $\lim_{x \rightarrow 0} C_p(x,t) = 0$

$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} = 0$
 $\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} - k_f C_R(x,t) + k_b C_p(x,t)$
 $\frac{\partial C_p(x,t)}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C_p(x,t)}{\partial x^2} + k_f C_R(x,t) - k_b C_p(x,t)$

on introduit
 $K = k_b / k_f = C_R / C_p$
 $k = k_b + k_f$
 $k_b = \frac{k k}{1+k}$
 $k_f = \frac{k}{1+k}$

on introduit les variables adim. $a_i = C_i / C^*$ $d = k \delta^2 / D$ $y = x / \delta$

dominant
 $\frac{\partial^2 a_0(y,t)}{\partial y^2} = 0$
 $\frac{\partial^2 a_R(y,t)}{\partial y^2} - \frac{d}{1+K} (a_R(y,t) - K a_p(y,t)) = 0$ (1)
 $\frac{\partial^2 a_p(y,t)}{\partial y^2} + \frac{d}{1+K} (a_R(y,t) - K a_p(y,t)) = 0$ (2)

Calcul a_0 : $a_0(x) = a_0(0) - \frac{a_0(0) - 1}{\delta} x$
 (2) * K - (1) $\rightarrow \frac{\partial^2 (a_R - K a_p)}{\partial y^2} - d (a_R - K a_p) = 0$

$a_R - K a_p$ nouvelle variable.
 $e^{-\xi} = \frac{1+\psi}{\frac{K}{1+K} + \frac{\tanh \sqrt{d}}{d}}$ $\psi = \frac{i \delta}{\sqrt{1+K} d} = \frac{d a_0}{d y} \Big|_{x=0}$

avec $m=1$ $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K}{1+K} \right) - \frac{RT}{F} \ln \frac{\tanh \sqrt{d}}{(1+K) \sqrt{d}} + RT \ln \left(\frac{i l - i}{i} \right)$

Cas particuliers de Demingo.
 • $\delta \ll 1$ et $k \gg 1$. Contrôle mixte!
 pas de réaction chimique (comme si) $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i l - i}{i} \right)$ Demingo Diffusion Controling (00)
 • $\delta \gg 1 \Rightarrow \tanh(\sqrt{d}) \rightarrow 1$
 Comparer en $\frac{1+K}{K}$ (vs) $\ln((1+K)\sqrt{d})$
 donc $\frac{1}{K}$ (vs) \sqrt{d} .

→ hyp. 1. Si k est petit, l'éq. est déplacée vers P, $1/k \gg \sqrt{d}$.

$$E_{1/2} = E^{o'} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{1+k}\right) \quad \text{et } \Delta. \quad (\text{DE diffusion électrochimique})$$

→ hyp. 2. Si: $\sqrt{d} \gg 1/k$ $E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln(1/2)$
et cinétique (KP) (pare)

$$E_{1/2} = E^{o'}_{app} \quad \text{quel coeff de diff}$$

→ Contrôle mixte
 k petit mais $\tanh \sqrt{d}$ n'est pas négligeable.

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\sqrt{d}}{\tanh \sqrt{d}}\right) \quad \text{domine } K_0 \text{ (cinétique anodique)}$$

Résumé: $n=1$

$$E_{1/2} C: \quad E = E^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{d}}{\tanh \sqrt{d}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_f - i}{i}\right) \Rightarrow$$

$$E_{1/2} C_1: \quad E = E^{o'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{1+k} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\tanh \sqrt{d}}{(1+k)\sqrt{d}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{i_f - i}{i}\right)$$

\Rightarrow et Δ et cin.

voir autre exemple dans le cours (C₁ E_{1/2}) et l'faire

$E_1 C_1$ en régime transitoire.

$$\text{Red} \Rightarrow O_2 + m e^- \quad \frac{dC_0(x,t)}{dt} = D_0 \frac{d^2 C_0(x,t)}{dx^2} - k_f C_0(x,t) + k_b C_p(x,t)$$

$$O_2 \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} P \quad \frac{dC_R(x,t)}{dt} = D_R \frac{d^2 C_R(x,t)}{dx^2}$$

$$\frac{dC_p(x,t)}{dt} = D_p \frac{d^2 C_p(x,t)}{dx^2} + k_f C_0(x,t) - k_b C_p(x,t)$$

Cond. limites

$$C_R(0) = C_R^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_p(x,t) = C_R^*$$

$$C_0(0) = 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_0 = 0$$

$$C_p(0) = 0 \quad \Rightarrow C_p = 0$$

Changement de variable

$$C_{tot}(x,t) = C_0(x,t) + (P(x,t) = C_p(x,t)) = C_0(x,t)(1+K) \quad \text{car } K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_p}{C_0}$$

$$\frac{dC_{tot}}{dt} = \frac{dC_0}{dt} + \frac{dC_p}{dt} = D_0 \frac{d^2 C_0}{dx^2} + D_p \frac{d^2 C_p}{dx^2}$$

$$\text{si } D = D_p = D_0 \quad \frac{dC_{tot}}{dt} = D \frac{d^2 C_{tot}}{dx^2}$$

$$D \frac{dC_p}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{flux nul pour } P \text{ à l'électrode})$$

$$C_0 \left\{ \begin{array}{l} D \frac{dC_{tot}}{dx} \Big|_{x=0} + D \frac{dC_0}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ \frac{dC_{tot}}{dt} = D \frac{d^2 C_{tot}}{dx^2} \end{array} \right.$$

après 92 pour traitement
Laplace

$$\Rightarrow C_p(x,t) = C_R^* - \frac{1}{(\pi D R)^{1/2}} \int_0^x (x-\tau)^{-1/2} f(\tau) d\tau$$

$$= C_R^* - \frac{\hat{I} t}{(\pi D R)^{1/2}} \quad \text{courant convolué } \hat{I}(t)$$

$$C_{tot}(0,t) = \frac{\hat{I}(t)}{(\pi D)^{1/2}} \quad C_0(0,t) = C_{tot}(0,t) / (1+K) = \frac{\hat{I}(t)}{(1+K)(\pi D)^{1/2}}$$

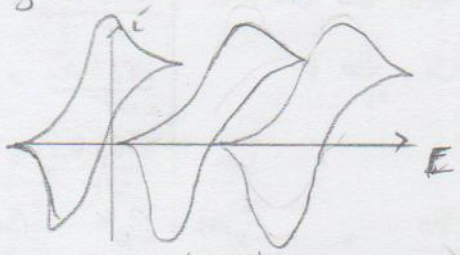
$$C_p(0,t) / C_0(0,t) = \exp\left[-\frac{mF}{RT} (E - E^0)\right] = \exp\left[-\frac{mF}{RT} (E_0 + \nu t - E^0)\right]$$

$$= \underbrace{\exp\left[-\frac{mF}{RT} (E_0 - E^0)\right]}_{\text{constante}} \exp\left(-\frac{mF}{RT} \nu t\right)$$

réécrit $E = \Theta_1 \exp(-\sigma r) = \Theta_1 s(t)$.

donc $\Theta_1 s(t) = \dots$ $\hat{i}(t) = \frac{(R^k (1+k) (\pi D_R))^{1/k}}{\Theta_1 s(t) \xi + 1 + k}$ avec $\xi = \left(\frac{D_R}{D}\right)^{1/2}$

et $E_1 \rightarrow \hat{i}(r) = \frac{C_1 \xi (\pi D_R)^{1/n}}{\Theta_1 s(t) \xi + 1}$ $K=100$ $K=10$ $K=0$ (transfert)



$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln(1+K)$