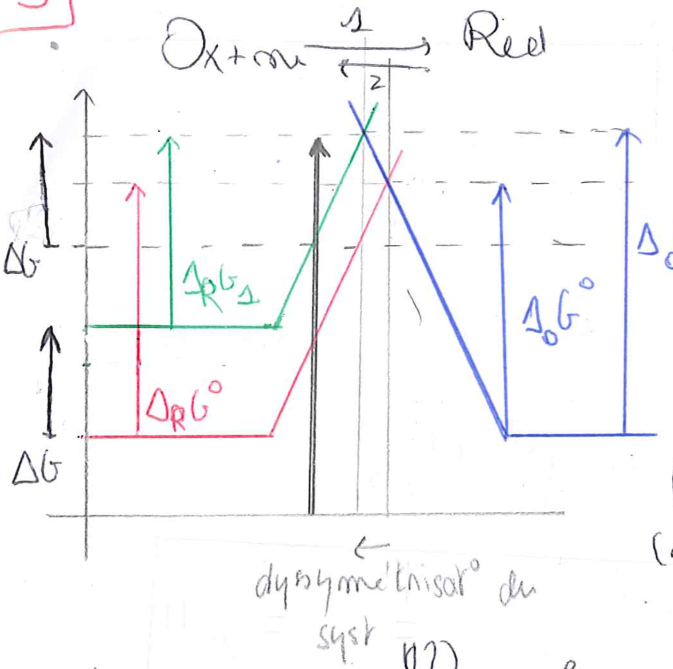


} $(1-\alpha_R)\Delta G = \alpha_O \Delta G$

} $\alpha_R \Delta G = (1-\alpha_O)\Delta G$

$\uparrow = \cancel{\Delta G} + \Delta_R G_1 = \Delta_R G^\circ + (\cancel{1} - \alpha_R)\Delta G$

$\Rightarrow \Delta_R G_1 = \Delta_R G^\circ - \alpha_R \Delta G \quad (1)$

La barrière est abaissée dans le sens 1 (réduction)

à l'inverse $\Delta_O G_1 = \Delta_O G^\circ + \alpha_O \Delta G$ (2) → la barrière est ↑ dans le sens Ox

$\alpha_O + \alpha_R = 1 \Rightarrow$ une partie de l'E ΔG sert a faciliter Red, l'autre à rendre Ox plus difficile

• Modèle de Buttler-Volmer

$Ox + ne^- \longrightarrow Red$

Loi d'Arrhenius $\quad k = A\, e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$

$$\begin{cases} (1)\ \Delta_R G_1 = \Delta_R G^\circ_{eq} - \alpha_R \Delta G = \Delta_R G^\circ_{eq} + \alpha_R nF(E_1 - E_{eq}) \\ (2)\ \Delta_O G_1 = \Delta_O G^\circ_{eq} + \alpha_O \Delta G = \Delta_O G^\circ_{eq} - nF\,(\underbrace{1-\alpha_R}_{\alpha_O})(E_1 - E_{eq}) \end{cases}$$

Condit° non standard

Condit° standard

$$\begin{cases} k_R = \boxed{\boxed{A_R\, e^{-\frac{\Delta_R G^\circ_{eq}}{RT}}}\; e^{+\frac{\alpha_R nF E_{eq}}{RT}}}\; e^{-\frac{\alpha_R nF E_1}{RT}} = \boxed{k^\circ_R}\, e^{-\frac{\alpha_R nF E_1}{RT}} = k^\circ\, e^{-\frac{\alpha_R nF}{RT}(E_1 - E^{\circ\prime}_e)} \\ k_O = \boxed{\boxed{A_O\, e^{-\frac{\Delta_O G^\circ_{eq}}{RT}}}\; e^{-\frac{nF}{RT}(1-\alpha_R)E_{eq}}}\; e^{+\frac{nF(1-\alpha_R)E_1}{RT}} = \boxed{k^\circ_O}\, e^{-\frac{nF}{RT}(1-\alpha_R)E_1} = k^\circ\, e^{\frac{\alpha_O nF}{RT}(E_1 - E^{\circ\prime})} \end{cases}$$

k° "standard rate constant"

à l'équilibre : $E_1 = E^{\circ\prime}$ et $k_R = k_O = k^\circ$

+ k est grand + vite l'eq sera atteint

Démo B-V

$Ox + me^- \underset{k_O}{\overset{k_R}{\rightleftarrows}} Red$ $\qquad v = v_O - v_R = \frac{i}{m\mathcal{F}A} = k_O R(0) - k_R O(0)$

$$\boxed{\frac{i}{m\mathcal{F}A} = R(0)k^\circ e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}(E-E^{\circ\prime})}{RT}} - O(0)k^\circ e^{\frac{-\alpha_R m\mathcal{F}(E-E^{\circ\prime})}{RT}}} \quad (\alpha)$$

$$\frac{i}{m\mathcal{F}A} = \underbrace{R(0)k^\circ_O e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}E}{RT}}}_{i_a \geq 0} \underbrace{- O(0)k^\circ_R e^{-\alpha_R\frac{m\mathcal{F}E}{RT}}}_{i_c \leq 0} \left(\overset{(\text{À l'éq})}{= 0}\right)$$

À l'éq $E = E_{eq}$; $\left(\begin{array}{l} i_a = |i_c| = i_0 \\ i_c = -i_0 \end{array}\right.$; $i = i_a + i_c = 0$; $\left(\begin{array}{l} R^* = R(0) \\ O^* = O(0) \end{array}\right.$

$$\boxed{\underset{A}{O^* k^\circ e^{\frac{-\alpha_R m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ\prime})}{RT}}}^{*} = \underset{B}{R^* k^\circ e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ\prime})}{RT}}}^{*} = \frac{i_0}{m\mathcal{F}A} = \frac{j_0}{m\mathcal{F}}}$$

Redémo Nernst

$$\frac{A}{B} = \frac{k^\circ O^*}{k^\circ R^*} = \exp\left(\frac{(\alpha_R+\alpha_O)m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ\prime})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{m\mathcal{F}}{RT}(E_{eq}-E^{\circ\prime})\right)$$

$$\frac{RT}{m\mathcal{F}}\ln\left(\frac{O^*}{R^*}\right) = E_{eq} - E^{\circ\prime} \;{}^{*} \longrightarrow E_{eq} = E^{\circ\prime} + \frac{RT}{m\mathcal{F}}\ln\frac{O^*}{R^*}$$ Nernst

$$\frac{i_0}{m\mathcal{F}A} = O^* k^\circ e^{-\frac{\alpha_R m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ})}{RT}} \overset{*}{=} O^* k^\circ e^{-\left[\frac{RT}{\cancel{m\mathcal{F}}}\ln\left(\frac{O^*}{R^*}\right)\right]\frac{\alpha_R \cancel{m\mathcal{F}}}{\cancel{RT}}} = O^* k^\circ\left(\frac{R^{*\alpha_R}}{O^{*\alpha_R}}\right)$$

$$\frac{i_0}{m\mathcal{F}A} = O^{*(1-\alpha_R)} R^{*\alpha_R} k^\circ \longrightarrow \boxed{\frac{i_0}{m\mathcal{F}A} = k^\circ O^{*\alpha_O} R^{*\alpha_R}}$$

* **Expression en fct de $\eta = E - E_{eq}$**

on repart de (α)

$$\alpha_O m\mathcal{F}(E-E^{\circ\prime}) = \alpha_O m\mathcal{F}\left[\overset{\eta}{(E-E_{eq})} + (E_{eq}-E^{\circ\prime})\right]$$

dans (α)

$$i/m\mathcal{F}A = \underbrace{R(0)k^\circ e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ\prime})}{RT}}}_{\frac{i_0}{m\mathcal{F}A}\frac{R(0)}{R^*}} {}^{*} e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}\eta}{RT}} - \underbrace{O(0)k^\circ e^{-\frac{\alpha_R m\mathcal{F}(E_{eq}-E^{\circ\prime})}{RT}}}_{\frac{i_0}{m\mathcal{F}A}\frac{O(0)}{O^*}} {}^{*} e^{-\frac{\alpha_R m\mathcal{F}\eta}{RT}}$$

$$i = i_0\frac{R(0)}{R^*}e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}\eta}{RT}} - i_0\frac{O(0)}{O^*}e^{-\frac{\alpha_R m\mathcal{F}\eta}{RT}}$$

Si on néglige les effets de diffusion (= transport de matière) : $R^* = R(0)$, $O^* = O(0)$

$\rightarrow$ B-V : $i = i_0\left(e^{\frac{\alpha_O m\mathcal{F}\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_R m\mathcal{F}\eta}{RT}}\right)$

10

$\left(\log n = \frac{\ln n}{\ln 10} \right.$

On regarde (α)

* si $E >> E^{0'} \rightarrow i_a >> |i_c|$ et $\frac{i}{nFA} \simeq \frac{i_a}{nFA} = R(0) k^0 e^{\frac{\alpha_o nF(E-E^{0'})}{RT}}$

On $R(0) = \frac{i_{d,a} - i}{nFA m_R}$ et $E - E^{0'} = \frac{RT}{\alpha_o nF} \ln \frac{m_R}{k^0} + \frac{RT}{\alpha_o nF} \ln \frac{i}{i_{da} - i}$

$$\Rightarrow \log \frac{i}{i_{da} - i} = \ln\left(\frac{i}{i_{da} - i}\right) \frac{1}{\ln(10)} = \frac{\alpha_o nF}{RT} \ln(10) \left[E - E^{0'}\right] - \ln\left(\frac{m_R}{k^0}\right)(\ln 10)$$

$= f(E)$ pente $= \frac{(1-\alpha_R)n}{0{,}06}$

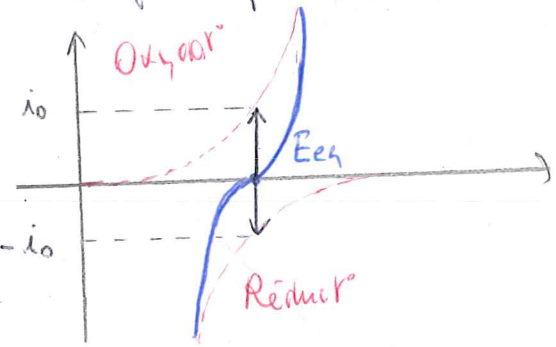
si $i = \frac{i_a}{2} \rightarrow E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha_o nF} \ln \frac{m_R}{k^0}$

* si $E << E^{0'}$ $|i_c| >> i_a$

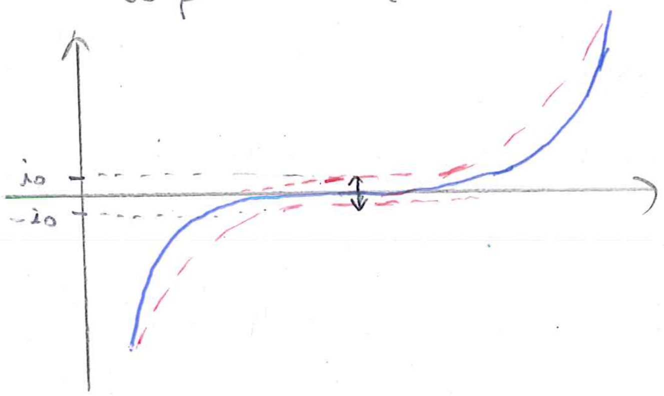
de m $\log \frac{i}{i_{dc} - i} = f(E)$ pente $= \frac{-\alpha_R n}{0{,}06}$

si $i = \frac{i_c}{2} \longrightarrow E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha_R nF} \ln \frac{k^0}{m_o}$

Couple rapide (réversible)

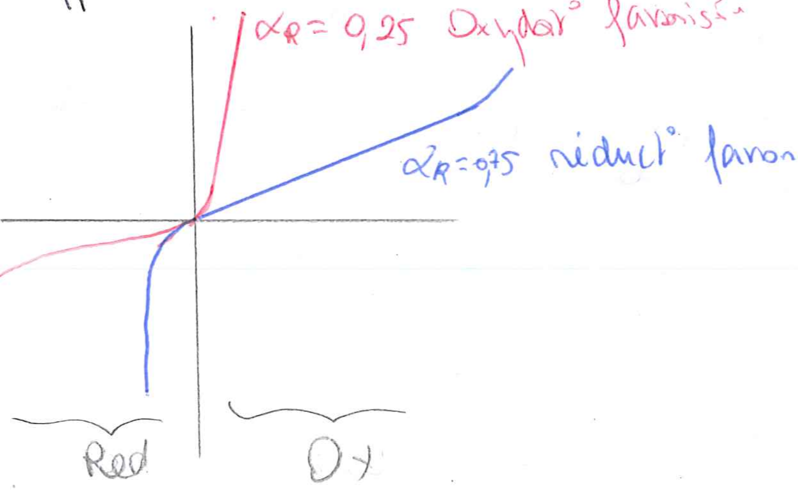


Couple lent (irréversible)



i_0 = courant d'échange

Effet de la valeur de α_R, α_O sur les courbes $i = f(E)$



* Droites de Tafel

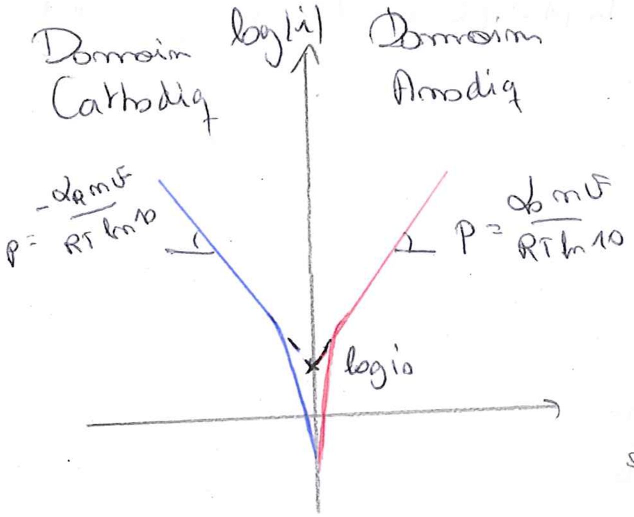
Equa° de Tafel domaine anodiq

- Si E ≫ Eeq $\eta \to \infty$ $\Rightarrow$ $i \simeq i_0 e^{\frac{\alpha_0 nF\eta}{RT}}$ $\Rightarrow$ $\log i_{r_O} = \log i_0 + \frac{\alpha_0 nF\eta}{RT \ln 10} = f(\eta)$

  $|\eta| \gg 118\,mV$

- Si E ≪ Eeq $\eta \to -\infty$ $\Rightarrow$ $i \simeq -i_0 e^{\frac{-\alpha_R nF\eta}{RT}}$ $\Rightarrow$ $\log i_{r_R} = \log i_0 - \frac{\alpha_R nF\eta}{RT \ln 10} = f(\eta)$

Equa° Tafel domaine cathodiq



- Tafel
  ↳ Permet de déterminer expérimentallt les paramètres i_0, α_0, α_R

- ⚠ Tafel utilisable que pour des systèmes lents
  (car on applique des $|\eta|$ très grands, dans le cas des syst rapides on atteint des paliers de diffusion pour de tels η)

En partant d'une expression plus précise de B-V : $\frac{i}{nFA} = R^* k^\circ e^{\frac{\alpha_0 nF\gamma}{RT}} - O^* k^\circ e^{\frac{-\alpha_R nF\gamma}{RT}}$
(avec $\gamma = E - E^{\circ\prime}$)

- $E \gg E^{\circ\prime}$ $\to \gamma \gg 0$ $\to i_0 \simeq nFAR^* k^\circ e^{\frac{\alpha_0 nF\gamma}{RT}}$ $\to \log i_{r_O} = \log(nFAR^* k^\circ) + \frac{\alpha_0 nF\gamma}{\ln 10}$
- $E \ll E^{\circ\prime}$ $\to \gamma \ll 0$ $\to i_0 \simeq -nFAO^* k^\circ \exp\left(\frac{-\alpha_R nF\gamma}{RT}\right)$ $\to \log|i_{r_R}| = \log(nFAO^* k^\circ) - \frac{\alpha_R nF\gamma}{RT \ln 10}$

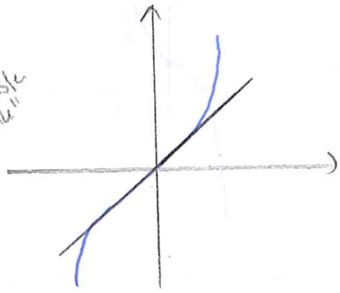
* Charge transfer résistance"

Pour des valeurs de η proches de 0 ; $e^{\frac{\alpha_0 nF\eta}{RT}} \simeq 1 + \frac{\alpha_0 nF\eta}{RT}$

$\Rightarrow i_r = i_0 \frac{nF\eta}{RT}$ $\to \eta = \boxed{\frac{RT}{i_0 nF}}\, i_r$ $\to$ "U = Ri"
← homogène à une résistance = "charge transfer résistance"

Près du potentiel d'équilibre, $i_r = f(\eta)$ linéaire

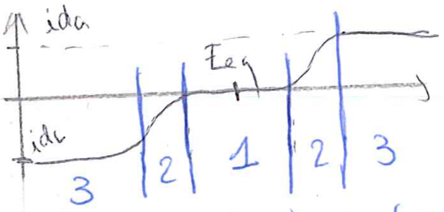
Pour k° très grand, "R" → 0



---

* **Bilan** : contrôle de charge ou de transport de matière ?

* Syst rapide ⇒ cinétiq rapide ⇒ transfert de matière limitant
* Syst lent



3 : contrôle du trsp. de mat (= diffusion) car cinétiq n'a plus aucun effet dans un palier de diff
↳ $i_{dc} = -nFAm_O O^*$, $i_{da} = nFAm_R R^*$
$\to O(0) = O^* + \frac{i}{nFAm_O}$ $\to R(0) = R^* - \frac{i}{nFAm_R}$

1 : contrôle de charge (courant) → B-V

2 : contrôle mixte $\to i = nF(K_O R(0) - K_R O(0))$