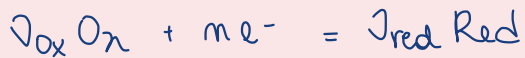


Considérons une réaction redox



d'où la vitesse de réaction

$$v = - \frac{1}{n} \frac{d n e^-}{dt} \quad \text{ou} \quad n e^- = \frac{Q}{F}$$

$$\text{Soit} \quad v = - \frac{1}{n F} i \quad . \quad F = 96485 \text{ C/mol}$$

=> Intensité du courant reflète la cinétique électrochimique .

On peut définir une **vitesse surfacique**

$$\begin{aligned} v_s &= - \frac{1}{n F} j \\ \ll & \\ &= v \end{aligned} \quad \text{avec } j \text{ densité de courant surfacique}$$

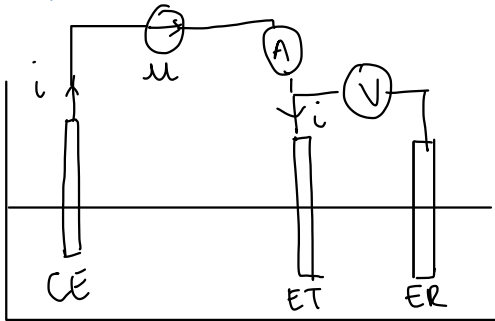
$$\text{Réact}^\circ \text{ cathodique} : v_c = - \frac{j_c}{n F} \quad v_a = - \frac{j_a}{n F}$$

$$v = v_c - v_a = - \frac{j_c + j_a}{n F A}$$

Convent^o : j_a est compté positivement
 j_c est compté négativement

Acquisition des courbes intensité - potentiel

Montage à 3 électrodes



Contre
électrode

Permet de ne pas faire
passer de courant
dans l'électrode de
référence et donc de
ne pas perturber
son potentiel.

⇒ La réaction se fait entre ET et CE

• Allures des courbes IE :

cinétique dépend :

→ du transfert de masse : approche des
réactifs de la solution vers l'électrode
(pas le pb si électrode / électrolyte du
même élément),

→ transfert de charge : transfert d' e^-
entre électrodes / électrolyte par effet tunnel

Quand on applique une surtension $\eta = E - E_{th}$
l'une des 2 étapes est limitante :

- Système électrochimique = donnée d'un couple redox et d'un matériau conducteur sur lequel le couple en quest° est étudié.

→ système rapide : un courant significatif est atteint pour des petites surtensions

→ système lent : c'est l'inverse.

↳ On définit une surtension seuil η .

- Relation de Butler - Volmer

Modèle d'évolution de la cote de vitesse de transfert électronique.

$$k_a = k_a^0 \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E^0)}{RT}\right) \quad k_c = k_c^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F (E - E^0)}{RT}\right)$$

α : coefficient de transfert de charge

$$i = nFA (k_a [\text{Red}]_0 - k_c [\text{Ox}]_0)$$

Explique l'allure de la courbe (2 exponentielles)

⚠ Cette loi ne s'applique que lorsque seul le transfert de charge est pris en compte donc au voisinage de E_{th} .

• Méthode des droites de Tafel

Aux fortes surtensions, une des 2 esp est dominante donc en log on obtient des portions de droite dont l'intersection renseigne sur le courant d'échange et la pente sur α .

• Si plusieurs espèces, on superpose.

Méthode: 1) Identifier espèces + couples

2) Déterminer si lent ou rapide

3) Prédire le potentiel à partir duquel le courant devient notable
(Nernst + surtension)

4) Tracer et les courbes i

5) Additionner les courants.

+ Conclusion: cf leçon.