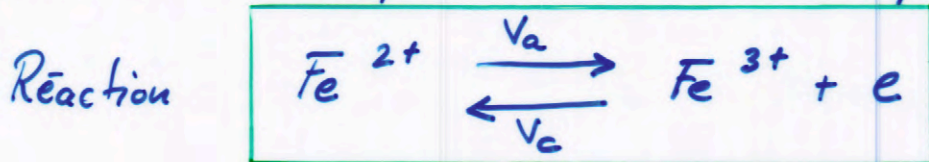


Equation de Volmer-Butler pour une électrode simple

1. Théorie de la cinétique des réactions chimiques



$$V_a = k_a' \cdot C_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^\#}{RT}\right)$$

$$V_c = k_c' \cdot C_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^\#}{RT}\right)$$

2. Énergie d'activation pour réactions électrochimiques

$$\Delta G_a^\# = \Delta G_{a,\text{chim}}^\# - \alpha F \Delta \Phi$$

$$\Delta G_c^\# = \Delta G_{c,\text{chim}}^\# + (1-\alpha) F \Delta \Phi$$

$$V_a = k_a' \exp\left(\frac{-\Delta G_{a,\text{chim}}^\#}{RT}\right) \cdot C_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \Phi}{RT}\right)$$

$$V_c = k_c' \exp\left(\frac{+\Delta G_{c,\text{chim}}^\#}{RT}\right) \cdot C_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \Delta \Phi}{RT}\right)$$

$$V_a = k_a'' \cdot C_{\text{Fe}^{2+},s} \cdot \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \Phi}{RT}\right)$$

$$V_c = k_c'' \cdot C_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \Delta \Phi}{RT}\right)$$

3. Introduction du potentiel d'électrode E

$$E = \Delta \bar{\phi} + \text{Constante} \Rightarrow \Delta \bar{\phi} = E - C$$

$$V_a = k_a c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F E}{RT}\right) \quad k_a = k_a'' / \exp\left(\frac{\alpha F C}{RT}\right)$$

$$V_c = k_c c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F E}{RT}\right) \quad k_c = k_c'' / \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F C}{RT}\right)$$

4. Transformation en densité de courant

$$i_a = n F V_a = k_a F c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F E}{RT}\right)$$

$$i_c = -n F V_c = k_c F c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F E}{RT}\right)$$

5. Généralisation pour réaction d'électrode quelconque



$$i_a = n F k_a c_{\text{red},s} \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

$$i_c = -n F k_c c_{\text{ox},s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F E}{RT}\right)$$

6. Courant d'échange i_0

Condition générale du système $i = i_a + i_c$

A l'équilibre ($E = E_{rev}$) $i = 0$ $i_a = -i_c = i_0$

$$C_{red,s} = C_{red,b} \quad C_{ox,s} = C_{ox,b}$$

$$i_0 = n k_a F C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev}\right)$$

$$= n k_c F C_{ox,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev}\right)$$

$$i_a = i_0 \frac{C_{red,s}}{C_{red,b}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{rev})\right)$$

$$i_c = -i_0 \frac{C_{ox,s}}{C_{ox,b}} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_{rev})\right)$$

7. Introduction de la surtension et des coefficients de Tafel

surtension $\eta = E - E_{rev}$

coeff Tafel $\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F}$

$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F}$

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)$$

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

VOLMER - BUTLER

Cas de cinétiques entièrement limitées par le transfert de charge $C_s = C_b$