Equation de Volmer-Butler pour une électrode simple

1. Théorie de la cinétique des réactions chimiques

Réaction $\boxed{Fe^{2+} \underset{V_c}{\overset{V_a}{\rightleftarrows}} Fe^{3+} + e}$

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

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

2. Energie d'activation pour réactions électrochimiques

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta G_a^{\#} &= \Delta G_{a,chim}^{\#} - \alpha F \Delta \Phi \\ \Delta G_c^{\#} &= \Delta G_{c,chim}^{\#} + (1-\alpha) F \Delta \Phi \end{aligned}}$$

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

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

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

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

3. Introduction du potentiel d'électrode E

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

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

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

4. Transformation en densité de courant

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

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

5. Généralisation pour réaction d'électrode quelconque

$$B_{ox} + ne \rightleftarrows B_{red}$$

$$\boxed{\begin{aligned} i_a &= nFk_a \, c_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot E\right) \\ i_c &= -nFk_c \, c_{ox,s} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} E\right) \end{aligned}}$$

6. Courant d'échange i_0

Condition générale du système $i = i_a + i_c$

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

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

$$i_0 = n k_a F C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} . E_{rev}\right) = n k_c F C_{ox,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev}\right)$$

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

7. Introduction de la surtension et des coefficients de Tafel

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

coeff. Tafel $\quad \beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F}$

$$\boxed{\begin{aligned} i_a &= i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \\ i_c &= -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \end{aligned}}$$

VOLMER - BUTLER

Cas de cinétiques entièrement limitées par le transfert de charge $\quad c_s = c_b$