

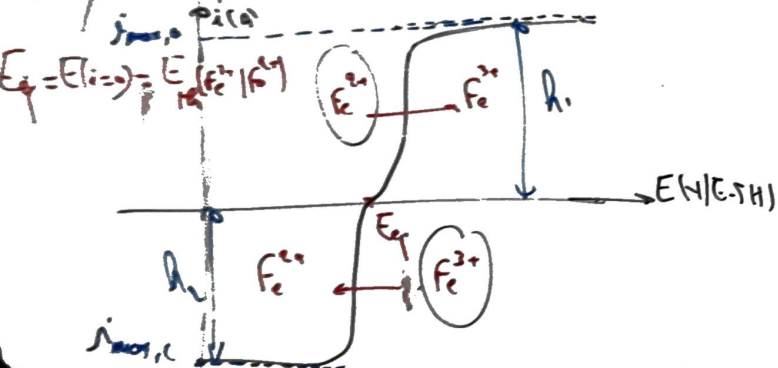
Couleur $\lambda = f(E)$ avec E en eV et f en nm.

Ex: $Fe^{2+} / Fe^{3+} : E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0,77 \text{ V (N.E.S.H)}$
 $[Fe^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \text{ (faible)} : Fe^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{+}$

$$E_{\text{eff}}(F_e^{\text{eff}} | F_e^{\text{eff}}) = E_{\text{eff}}(F_e^{\text{eff}} | F_e^{\text{eff}}) = E_{\text{eff}}(F_e^{\text{eff}} | F_e^{\text{eff}})$$

$$E_{\text{red}}(F_0^{\text{red}} | F_0^{\text{red}}) = E_{F_0^{\text{red}} | F_0^{\text{red}}} \int \log \frac{[F_0^{\text{red}}]_0}{[F_0^{\text{red}}]_0} = 0.8 \text{ (I.E.S. 14)}$$

$\epsilon_{\text{sys}} = \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}} + E_{\text{B}}} \approx \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}}} = 1$
 $\epsilon_{\text{sys}} = \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}} + E_{\text{B}}} \approx \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}}} = 1$
 $\epsilon_{\text{sys}} = \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}} + E_{\text{B}}} \approx \frac{E_{\text{F}}}{E_{\text{F}}} = 1$



Combe avec police de d
espèce électroactive
de la valeur h (imax) dépend
+ [espèce électroactive]₀ : $h =$
+ $m(e)$ échange.

$$h_1 = k_D(F_e^{eq}) [F_e^{eq}]_0$$

$$h_2 = k_D(\text{Fe}^{3+}) [\text{Fe}^{3+}]_0$$

$k_2 = k_D(Fe^{3+})(Fe^{2+})_0$
 Courbe $i = f(E)$ sans valeur de diffusion
 * espèce électroactive (gazeuse): fort gradient de concentration: $[Fe^{2+}]_0$: élevée
 $1, 2, 3, 4, 5, \dots$
 * espèce électroactive: solvant (H_2O)
 * espèce électroactive: solide qui constitue l'électrode de travail (fixe)

$\dot{a} = f(E) \text{ (V.E.S.H.)}$
 Courbe $i = f(E)$ avec pol. de diffusion

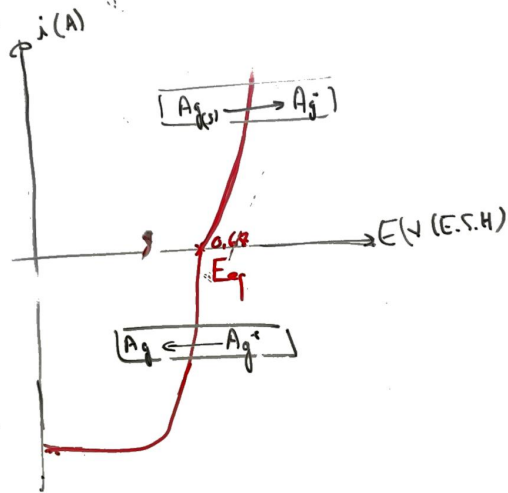
Sys $(Ag^+ | Ag_{(s)} \text{ E.T. (Ag)})$: sys no p-do
 $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$

$$E_R(Ag^+/Ag) = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0.06}{1} \log [Ag^+]_0$$

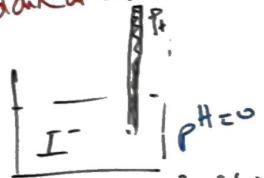
$$= 0.8 - 0.06 \log 10^2 = 0.68 \text{ (V.E.S.H.)}$$

→ l'oxidation observée ΣE $\left\{ \begin{array}{l} E_{eq} = E_R(Ag^+/Ag) \\ (Ag_{(s)} \rightarrow Ag^+) \Rightarrow \text{branche anodique sans} \end{array} \right.$
 polier de diffusion car les pice
 électroactives : $Ag_{(s)}$ cath. la. E.T. / fixe

* la réduction observée ΣE $\left\{ \begin{array}{l} E_{eq} = E_R(Ag^+/Ag) = 0.68 \text{ (V.E.S.H.)} \\ (Ag^+ \rightarrow Ag_{(s)}) \Rightarrow \text{branche cathodique avec polier} \end{array} \right.$
 de diffusion car les pice électroactives
 $Ag^+ | [Ag^+]_0 = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 faible



Addition des couples $i = f(E \text{ (N/ESH)})$



$E^\circ(I_2/I^-) = 0,6 \text{ V/ESH}$

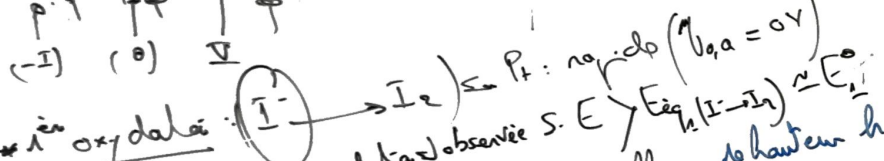
$E^\circ(I_2^-/I_2) = 1,1 \text{ (N/ESH)}$

$E_{eq} = E_{I_2(I_2^-)}$

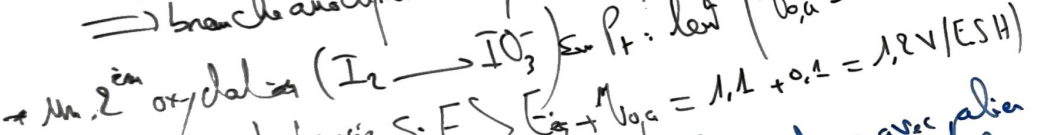
$E_{eq} = E_{I_2(I_2^-)} \approx E^\circ$

$[I^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$

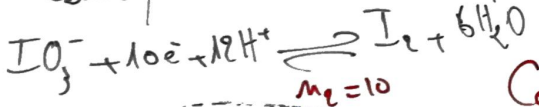
$\frac{1}{p} \frac{I^-}{I_2} - \frac{1}{q} \frac{I_2}{I_2^-} - \frac{1}{r} \frac{I_2^-}{I_2} \approx E.T : P_t$



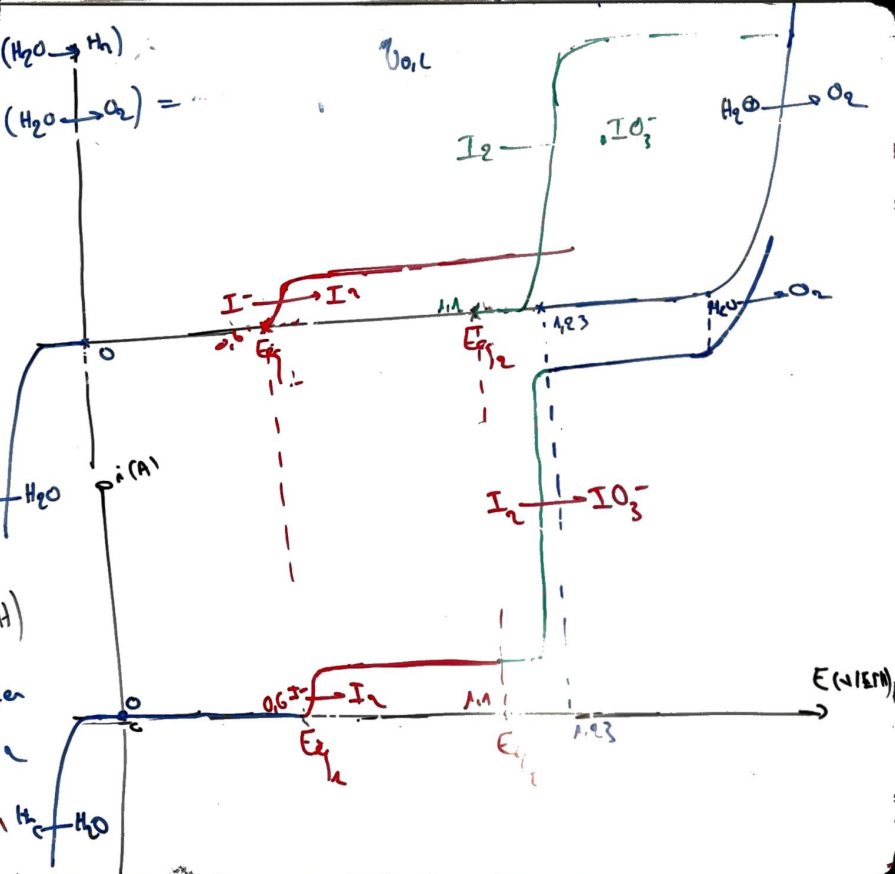
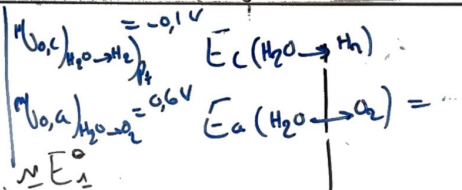
$\Rightarrow$ branche anodique avec palier de diffusion de hauteur h_1



$\Rightarrow$ branche anodique avec palier de diffusion de hauteur h_2



Comme $M_2 = 5M_1$ donc $h_2 = 5h_1$



Evolution du système Electrochimique

Aspect Thermodynamique (THD)

		$E^\circ(\text{ox}_2/\text{Red}_2)$
ox_2	ox_1	$E^\circ(\text{ox}_2/\text{Red}_2)$
Red_2	Red_1	M_1, M_2 : premier entre eux

$K^\circ > 10^4$ (R) : quantitative (tota)

$$K^\circ = \exp - \frac{\Delta G^\circ}{RT(298)}$$

$$K^\circ = 10^{\frac{\Delta E^\circ}{0.06}}$$

$$K^\circ(298) = 10^{n \cdot \frac{\Delta E^\circ}{0.06}}$$

$$n : \text{P.P.C.N}(M_1, M_2)$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

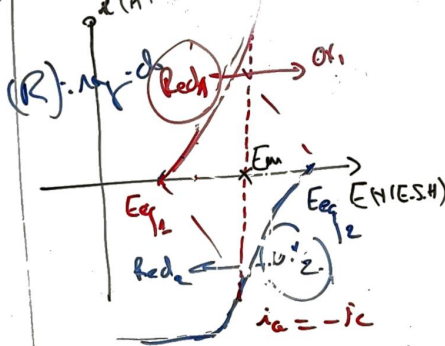
Aspect Cinétique



$$i = i_a + i_c = 0$$

$$i_a = -i_c$$

* Réaction (R)



Présence d'une zone commune qui montre un point de franchissement d'abscisse E_m qui montre $i_a = -i_c$ de valeur significative $\Rightarrow$ (R) est cinétique favorisée.

* (R) Réaction (R)
THD possible mais

Cinétique de $\Rightarrow$ balcage cinétique

* Réaction (R)

