# Transfert de charge limitant

* On va regarder la reaction $Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^{\ominus} = Sn^{2+}_{(aq)}$

$$i = 2\mathcal{F}A\,(k_a[Sn^{2+}] - k_c[Sn^{4+}])$$

* L'equation d'Eyring nous donne:

$$k_{a/c} = K_{a/c} \cdot \frac{k_B T}{h}\, e^{-\Delta G_{a/c}^{\ddagger}}$$

* Ce qui nous interesse c'est donc de regarder l'evolution de $\Delta G_{a/c}^{\ddagger}$ en fonction de E => Modèle de Butler-Volmer
  - cf image "Modèle Butler Volmer"

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta G_a^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger\circ} + \alpha_a \Delta G_m = \Delta G^{\ddagger\circ} + \alpha \cdot 2\mathcal{F}(E - E^\circ) \\ \Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger\circ} + \alpha_c \Delta G_m = \Delta G^{\ddagger\circ} - (1-\alpha)2\mathcal{F}(E - E^\circ) \end{cases}$$

on appelle $\alpha$ le coefficient de transfert de charges

* Si on regarde pour $E = E^\circ$
  - on a necessairement $[Sn^{2+}]_0 = [Sn^{4+}]_0$

$$\Rightarrow K_a \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger\circ}/RT} = K_c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger\circ}/RT} = k^\circ$$

on appelle $k^\circ$ la constante standard de transfert de charge

* On obtient donc

$$i = 2\mathcal{F}Ak^\circ\left([Sn^{2+}]_0\, e^{2\alpha\mathcal{F}(E-E^\circ)/RT} + [Sn^{4+}]_0\, e^{-2(1-\alpha)\mathcal{F}(E-E^\circ)/RT}\right)$$

  - Relation de Butler Volmer

* On peut regarder à l'équilibre : par $E = Eth$

↳ $[Sn^{2+}]_0 = [Sn^{2+}]_\infty$

↳ Les processus ont lieu à la même vitesse $i = i_a + i_c = 0$

⇒ On retrouve Nernst "Champomy"

↳ Valable pour couples rapide

* En posant $f = \mathcal{F}/RT$ et $E - E^\circ = E - Eth + Eth - E^\circ = \eta + Eth - E^\circ$

$$\Rightarrow \boxed{i = i_0 \left( \frac{[Sn^{2+}]_0}{[Sn^{2+}]_\infty} e^{2\alpha f \eta} - \frac{[Sn^{4+}]_0}{[Sn^{4+}]_\infty} e^{-2(1-\alpha) f \eta} \right)}$$

↳ avec $i_0 = 2 \mathcal{F} A k^\circ \left( [Sn^{2+}]^{2(1-\alpha)} [Sn^{4+}]^{\alpha} \right)$ (Nernst + $e^{\alpha f (Eth - E^\circ)}$)

↳ on appelle $i_0$ le courant d'échange

⚠ A ce stade là on a décrit uniquement la cinétiQ du transfert de charges, on n'a pas fait l'hypothèse du transfert limitant

* Si on suppose que le transfert de charge est limitant

↳ $[Sn^{2+}]_0 = [Sn^{2+}]_\infty$ et $[Sn^{4+}]_0 = [Sn^{4+}]_\infty$

$$\Rightarrow \boxed{i = i_0 \left( e^{2\alpha f \eta} - e^{-2(1-\alpha) f \eta} \right)} = i_a - i_c$$

* On peut tracer les courbes de $i_a$ et $i_c$ (programme python)

. Le courant d'échange correspond au courant pour $\eta = 0$

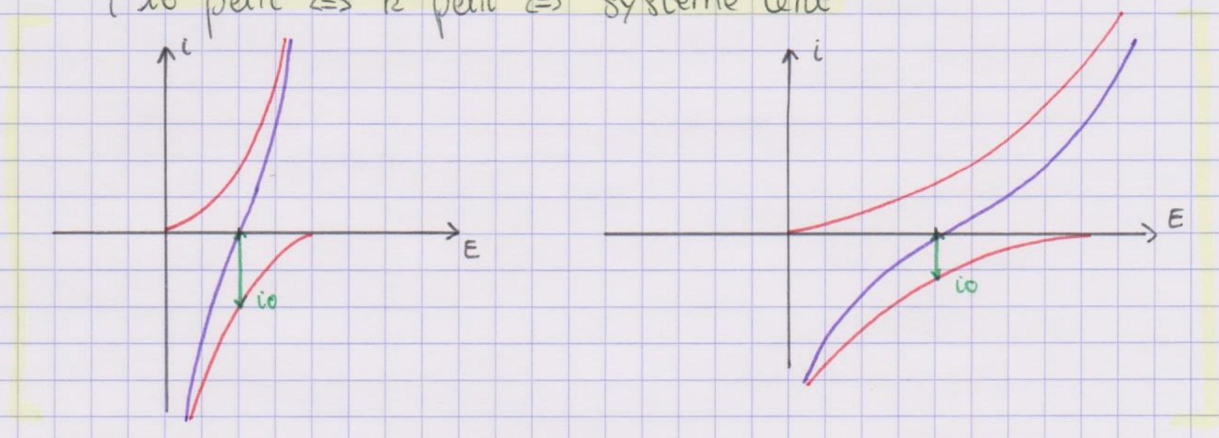
. Il permet de caractériser la cinétiQ au niveau micro

↳ plus $i_0$ est grand moins il faut $\eta$ pour avoir réaction

↳ $i_0$ grand ⇒ couple rapide

* On a donc $\begin{cases} i_0 \text{ grand} \Leftrightarrow k^\circ \text{ grand} \Leftrightarrow \text{systeme rapide} \\ i_0 \text{ petit} \Leftrightarrow k^\circ \text{ petit} \Leftrightarrow \text{systeme lent} \end{cases}$

Programme python




Systeme rapide — Systeme lent

* aux faibles surtensions on peut linéariser l'equation

$$i \simeq i_0 \cdot \left( 2\alpha f\eta + 2(1-\alpha) f\eta \right) = i_0 \cdot 2f\eta = \eta / R_{TC}$$

avec $R_{TC}$ la resistance de transfert de charge

* La cinetiQ du transfert se trouve dans $\alpha$ et $i_0$ : comment les avoir ?

↳ aux fortes surtensions

. par $\begin{cases} \eta \gg 1 : & i \simeq i_0 \, e^{2\alpha f\eta} \\ \eta \ll -1 : & i \simeq -i_0 \, e^{-2(1-\alpha) f\eta} \end{cases}$

⚠ Si $\eta$ est trop grand on est dans regime limité par transfert de charges

* On peut tracer les droites de Taffel

↳ on trace $\log|i| = \begin{cases} \log(i_0) + 2\alpha f\eta \\ \log(|i_0|) - 2(1-\alpha) f\eta \end{cases}$ en fonc° de $\eta$

↳ ordonnée à l'origine $\log(i_0)$

↳ pente $2\alpha f$ ou $2(1-\alpha) f$ } cf "Droites Taffel"