

## **Chapitre I. Concepts Fondamentaux**

I.1. Processus aux électrodes

I.2. Relation courant - tension

I.3. Rendement et efficacité dans les réactions électrochimiques

## I.1. Processus aux électrodes

### 1. Notion d'électrode

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes

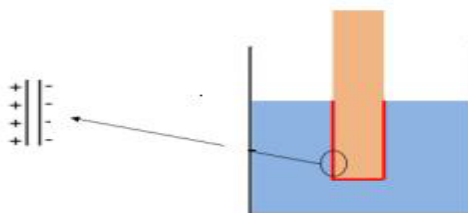
Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble.

### 2. Tension d'électrode

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode.

$$\Delta\Phi_{m/s} = \Phi_m - \Phi_s$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.



**Figure 1: Interface métal-solution.**

### 3. Notion de la double couche électrochimique

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de  $Mn^+$ , les  $e^-$  restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface M/S est polarisée

c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

La répartition des charges au niveau de l'interface M/S est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE), elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électro-neutralité du système.

La figure suivante représente la répartition des charges en absence et en présence de champ électrique.

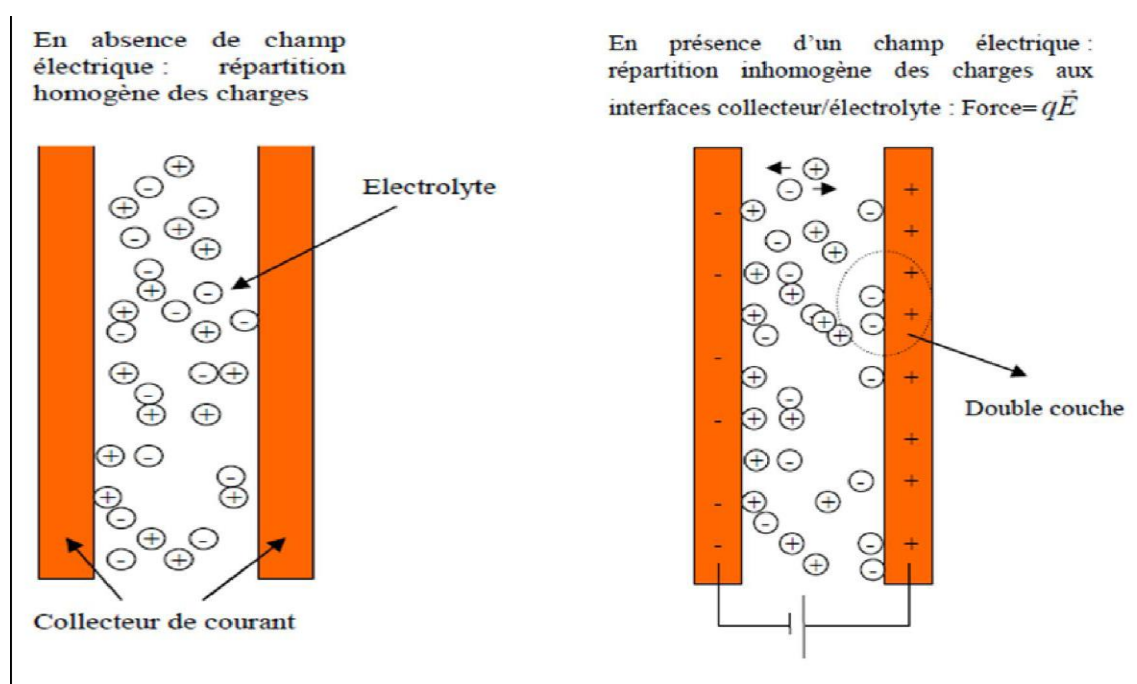


Figure 2 : Répartition des chargés en absence et présence d'un champ électrique.

### 3.1. Modélisation de la double couche électrochimique :

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la ddp ( $\phi_m - \phi_s$ ), différents modèles ont été proposés :

#### 3.1.1 Modèle de Helmholtz

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance (LH) de l'interface. La largeur de cette zone LH peut être de l'ordre de 1 nm. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan.

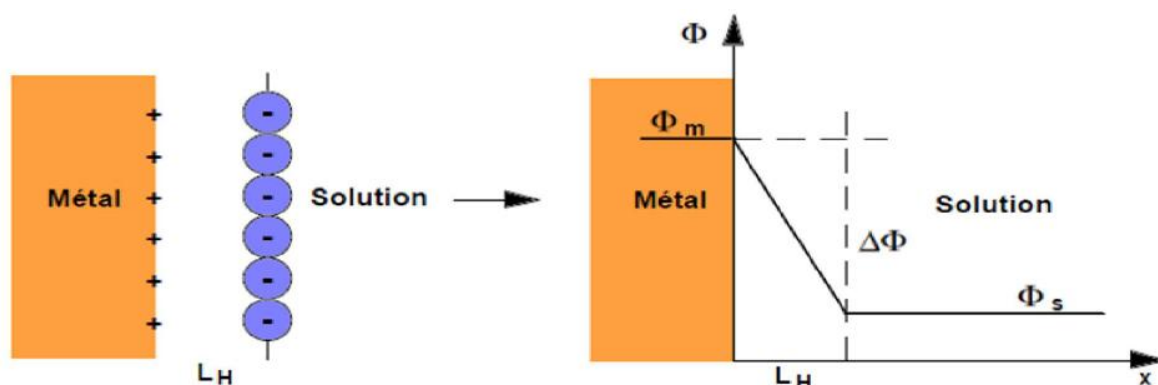


Figure 3 : modèle de Helmholtz.

### 3.1.2 Modèle de Gouy-Chapman

La capacité de la double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. En effet, contrairement à la Figure(3) ci-dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy- Chapman (Figure 4). La largeur de cette zone LGC peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz

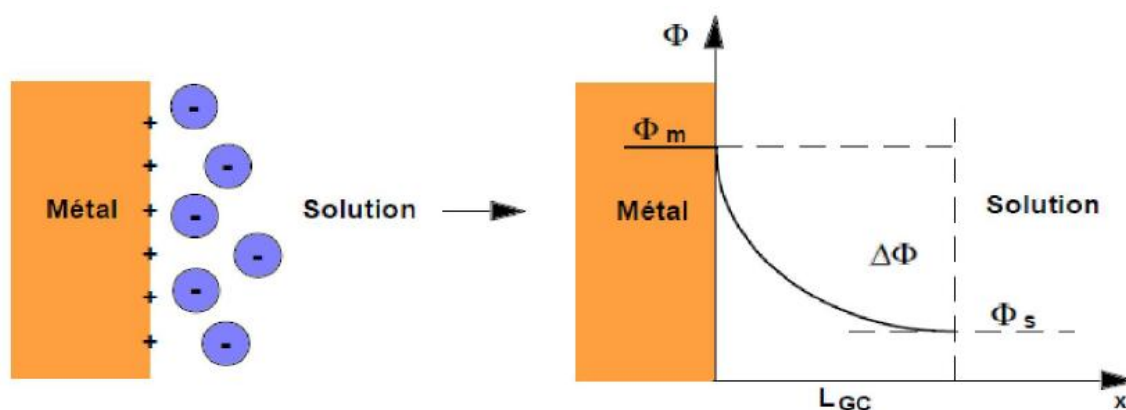


Figure 4 : modèle de Gouy-Chapman

### 3.1.3 Modèle de Stern

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution.

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes :  $\Delta\phi_H$  dû à la couche de Helmholtz et  $\Delta\phi_{GC}$  dû à l'effet d'une couche diffuse :  $\Delta\phi_{MS} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{G.C}$

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à :  $\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.C}}$

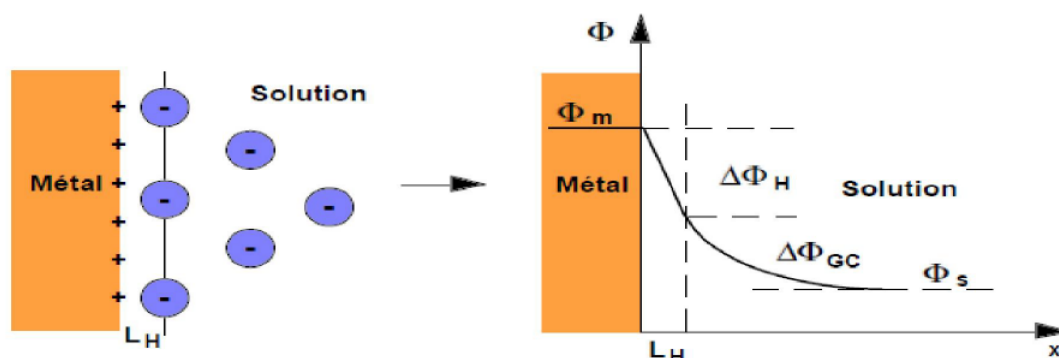


Figure 5 : modèle de Stern.

#### 4. La cellule électrochimique

Une électrode est un système constitué de deux phases en contact, un conducteur majoritairement électronique et un conducteur majoritairement ionique, dont l'interface est le lieu de transfert de charges entre les constituants des deux phases. L'association d'au moins deux électrodes constitue une cellule électrochimique [1]. Si, au sein d'un circuit électrique, la cellule fonctionne en générateur d'énergie, on est en présence d'une pile. Au contraire, si la cellule joue le rôle d'un récepteur d'énergie, il s'agit d'un électrolyseur. Les réactifs présents dans une pile réagissent au cours de sa décharge, et l'énergie chimique de la réaction est convertie en énergie électrique. Les générateurs rechargeables sont appelés accumulateurs (l'appellation batterie est impropre). Au cours des cycles de charge/décharge, un accumulateur joue alternativement les rôles de récepteur et de générateur.

On ne parlera que des cellules monopolaires. Ce type de cellule comporte un conteneur dans lequel se trouvent une anode (ou un jeu d'anodes au même potentiel) et une cathode (ou un jeu de cathodes), chacune étant en contact avec un électrolyte.

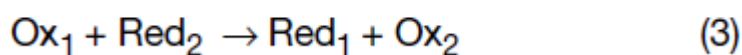
L'anode est l'électrode à laquelle a lieu une réaction d'oxydation (ou éventuellement plusieurs). C'est le pôle (+) dans un électrolyseur et le pôle (-) dans un générateur. La cathode est l'électrode à laquelle se déroule une réaction de réduction (ou éventuellement plusieurs). La cellule comporte un ou plusieurs électrolyte(s), qui sont des conducteurs ioniques, le plus souvent liquides, quoique nous donnerons des exemples d'électrolytes solides. Si l'électrolyte en contact avec l'anode (anolyte) a une composition différente de celui en contact avec la cathode (catholyte), un séparateur est nécessaire pour empêcher le mélange des électrolytes, tout en assurant l'écoulement du courant, essentiellement par migration ionique (voir ci après).

#### 4.1. Réactions aux électrodes

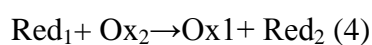
##### - Aspects thermodynamiques

Considérons tout d'abord un système électrochimique à l'équilibre, comprenant un couple redox Ox<sub>1</sub>/Red<sub>1</sub> intervenant à l'électrode « 1 » et un couple Ox<sub>2</sub>/Red<sub>2</sub> intervenant à l'électrode « 2 ». Pour simplifier, ces deux couples sont supposés mettre en jeu le même nombre d'électrons « n » par mole de réactif. On suppose que le potentiel d'équilibre de l'électrode « 1 », E<sub>eq1</sub>, est supérieur à celui de l'électrode « 2 », E<sub>eq2</sub>. La réaction-bilan (3) qui a lieu dans la cellule résulte de la combinaison des deux demi-réactions redox (1) et (2) :

(3) = (1) – (2) de façon à équilibrer le bilan électronique :



Compte tenu de l'hypothèse E<sub>eq1</sub> > E<sub>eq2</sub>, cette réaction bilan (3) est caractérisée par une variation d'enthalpie libre de réaction négative ΔrG<sub>3</sub> < 0. Elle tend à avoir lieu spontanément, de la gauche vers la droite, dans un générateur. En revanche, dans un électrolyseur, on peut théoriquement réaliser la réaction inverse (4), à condition d'apporter au système l'énergie électrique nécessaire grâce à un générateur extérieur.



Cette réaction (4) est associée à une variation d'enthalpie libre positive :

$$\Delta_r G_4 = - \Delta_r G_3.$$

Ces variations d'enthalpie libre de réaction sont liées à la tension thermodynamique de cellule à courant nul,  $\Delta E_{th}$ , appelée aussi potentiel d'équilibre de la cellule [2] et définie comme la grandeur positive résultant de la différence entre les potentiels d'équilibre (calculables par la relation de Nernst) des deux électrodes de la cellule :

$$-n F \Delta E_{th} = -n F (E_{eq1} - E_{eq2}) = \Delta_r G_3 = - \Delta_r G_4$$

Rappelons que lorsqu'une charge infinitésimale  $dq$  s'écoule, le système échange avec l'extérieur un travail électrique  $\delta W$

A pression et température constante :

$$\delta W = -\Delta E_{th} dq = -n F \Delta E_{th} d\xi.$$

Cette grandeur est négative pour une transformation spontanée (dans une pile). L'avancement de la réaction,  $\xi$ , s'exprime en mol. Par convention,  $d\xi$  est positif lorsque la cellule fonctionne en générateur. Ce résultat se retrouve aussi en écrivant la condition d'équilibre sous une forme qui fait intervenir l'enthalpie libre électrochimique :

$$\Delta_r \tilde{G} = \sum \nu_i \tilde{\mu}_i = 0.$$

avec :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \Phi.$$

$\tilde{\mu}$  est le potentiel électrochimique,  $\mu_i^\circ$  le potentiel chimique standard,  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique,  $a_i$  l'activité et  $z_i$  la charge de l'espèce « i » ;  $\Phi_i$  est le potentiel de la phase considérée.

Dans un électrolyseur, lorsque plusieurs réactions peuvent avoir lieu à une électrode en raison de la présence de plusieurs espèces électroactives, la question que l'on se pose est de savoir laquelle (ou lesquelles) a (ont) effectivement lieu ?

Il faut d'abord rappeler qu'à l'anode peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être oxydées. Il peut s'agir :

- d'anions ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$  dans une cellule chlore/soude),
- d'espèces non chargées ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- de cations ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ).

De même, à la cathode, peuvent réagir toutes les espèces présentes susceptibles d'être réduites. Il peut s'agir :

- de cations ( $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  ;  $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ ),
- d'espèces non chargées ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$  au cours de l'électrolyse de l'eau en milieu basique),
- d'anions ( $\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{Ag}$  dans le procédé d'argenture par électrodéposition).

Supposons que l'inventaire des espèces susceptibles de réagir nous indique que, d'une part, deux espèces  $\text{Red}_A$  et  $\text{Red}_B$  sont susceptibles de réagir à l'anode et que, d'autre part, deux espèces  $\text{Ox}_C$  et  $\text{Ox}_D$  sont susceptibles de réagir à la cathode. Supposons également que les potentiels d'équilibre des quatre couples redox mis en jeu sont tels que :  $E_{\text{eqD}} < E_{\text{eqC}} < E_{\text{eqB}} < E_{\text{eqA}}$ .

La thermodynamique nous permet d'effectuer les prévisions suivantes :

- A l'anode, si on applique un potentiel d'électrode  $E < E_{\text{eqB}}$ , il ne peut rien se passer ; si on a  $E_{\text{eqB}} < E < E_{\text{eqA}}$ , seul  $\text{Red}_B$  devrait être oxydé ; enfin, si  $E > E_{\text{eqA}}$ ,  $\text{Red}_B$  et  $\text{Red}_A$  devraient être oxydés.

Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins élevé.

- A la cathode, si on applique un potentiel d'électrode  $E > E_{\text{eqC}}$ , il ne peut rien se passer ; si on a  $E_{\text{eqD}} < E < E_{\text{eqC}}$ , seul  $\text{Ox}_C$  devrait être réduit ; enfin, si  $E < E_{\text{eqD}}$ ,  $\text{Ox}_D$  et  $\text{Ox}_C$  devraient être réduits. Prioritairement, devraient d'abord réagir les espèces pour lesquelles le potentiel d'équilibre est le moins faible. Ainsi, la tension thermodynamique,  $\Delta E_{\text{th}}$ , devrait avoir la valeur la plus faible possible, c'est-à-dire ( $E_{\text{eqB}} - E_{\text{eqC}}$ ) dans notre exemple. Toutefois, certaines réactions qui sont attendues suite à l'étude thermodynamique du système sont caractérisées par une cinétique très lente, de telle sorte qu'elles ne sont pas observées expérimentalement. Pour les



réactions qui ont effectivement lieu, la valeur de  $\Delta E_{th}$  prend alors une valeur plus élevée.

Ainsi, dans l'eau, la réduction de cations tels que  $Zn^{2+}$  ne devrait pas être possible car la réduction des protons ou des molécules d'eau est thermodynamiquement attendue.

Pourtant, il est possible d'électrodéposer le zinc à partir d'une solution de sulfate de zinc (voir ci-après) car la cinétique de cette réaction est très rapide, comparée à celle du dégagement d'hydrogène. De la même façon, la réduction de cations alcalins dans l'eau est caractérisée par un potentiel d'équilibre très négatif. Cette réaction a pourtant lieu sur cathode de mercure ; on forme en effet un amalgame du métal alcalin car la réaction de dégagement d'hydrogène, thermodynamiquement prévisible est bloquée à cause de sa cinétique très lente sur mercure. Cette propriété est mise à profit dans la technique électroanalytique appelée polarographie et dans les cellules d'électrolyse chlore/ soude.

### Aspects cinétiques

Le sens d'évolution spontanée du système électrochimique symbolisé par la réaction-bilan conventionnelle (3) correspond à l'oxydation de l'espèce Red2 à l'anode et à la réduction de l'espèce Ox1 à la cathode. La vitesse d'une réaction s'écrit :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

L'intensité du courant électrique qui circule dans la cellule permet d'avoir accès directement à la vitesse de la réaction électrochimique :  $i = n F v$ . Par convention :

$i > 0$  pour une oxydation et  $i < 0$  pour une réduction. Dans un électrolyseur, l'anode est le siège d'un courant  $+i$ , tandis que le courant  $-i$  s'écoule à la cathode.

Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction, son potentiel  $E(I)$  dépend du courant qui s'écoule. La surtension de l'électrode,  $\eta$ , est une fonction de  $i$  qui est définie comme la différence entre le potentiel  $E(I)$  et le potentiel d'équilibre donné par la relation de Nernst :  $\eta(i) = E(i) - E_{eq}$ .

Les surtensions sont des termes liés à la cinétique des réactions aux électrodes qui fait intervenir le transfert de charge et le transport de matière.

### 4.2. La Différence de potentiel aux bornes d'une cellule en fonctionnement

Pour un électrolyseur, la différence de potentiel  $\Delta U'$  aux bornes, lorsqu'il s'écoule un courant  $I$ , est donnée par la relation suivante :

$$\Delta U' = \Delta E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + \sum R_i I.$$

Pour une pile, les termes cinétiques et les chutes ohmiques se retranchent de la tension thermodynamique de cellule .

$$\Delta U = \Delta E_{th} - \eta_a - |\eta_c| - \sum R_i I.$$

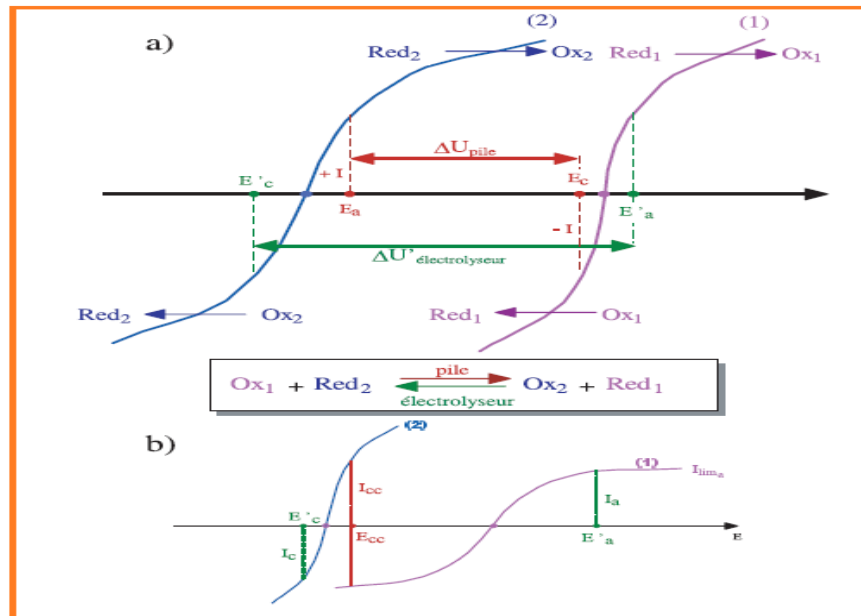


Figure 6 - Courbes intensité-potential pour les deux électrodes d'une cellule électrochimique.

- Visualisation de la différence de potentiel aux bornes (chutes ohmiques négligées).
- Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur et d'un courant de court-circuit dans une pile.

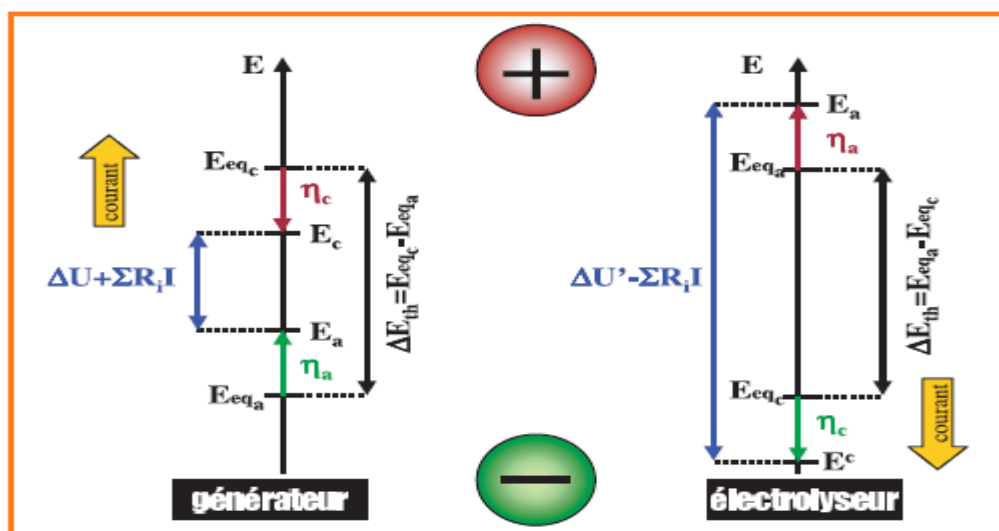


Figure 7 - Différence de potentiel aux bornes d'un générateur ou d'un électrolyseur ( $\eta_a$  et  $|\eta_c|$  ont été prises arbitrairement égales). La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule.

## 5- Mécanisme des réactions électrochimiques

### 1- Etape déterminante

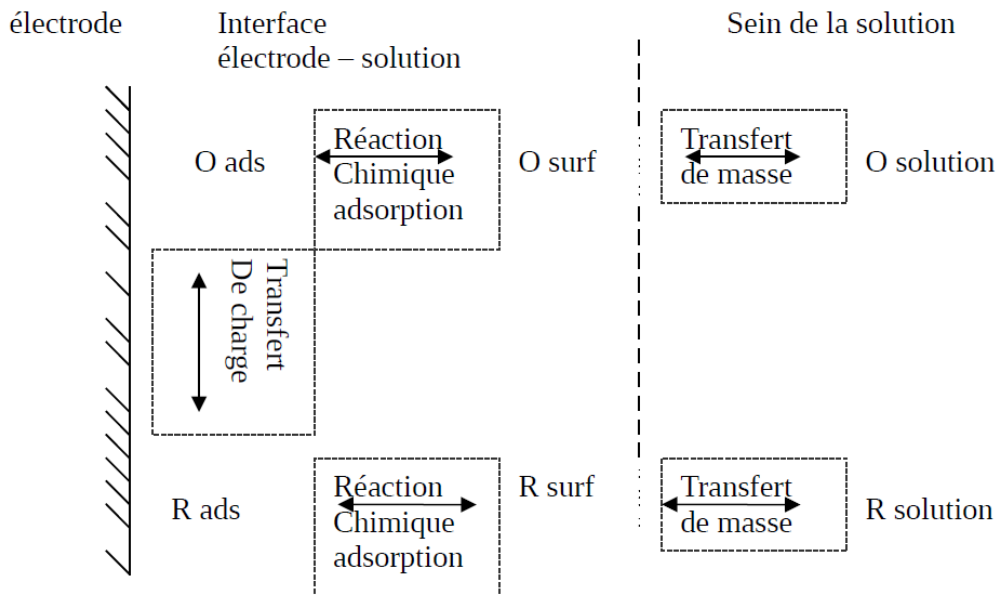
Une réaction électrochimique globale ( $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ ) résulte, en général, d'une combinaison d'étape élémentaires. On peut distinguer deux types de phénomènes :

- transport des espèces entre solution et électrode
- processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décomposent en :

- \* transferts de charge (souvent en plusieurs étapes quand il y a plusieurs électrons échangés)
- \* réactions chimiques associées (complexassions, transfert de proton, etc...)
- \* phénomènes de surface (adsorption, croissance de couche cristalline, etc...)

Le phénomène limitant la vitesse peut être n'importe lequel de ces processus élémentaires. En pratique, deux situations présentent une importance particulière :

- le transfert de matière par diffusion est lent devant le transfert de charge, il est donc cinétiquement limitant
- le transfert de charge est lent donc cinétiquement limitant



## 2. Le transport de matière

Les porteurs de charge présents dans un électrolyte se déplacent sous l'influence:

- ✓ du champ électrique - migration électrique;
- ✓ d'un gradient de concentration - diffusion chimique;
- ✓ de la convection naturelle ou forcée.

En électrochimie le courant électrique est directement lié au flux de particules chargées par la loi de Faraday.

**Migration** : Le transport par migration concerne le déplacement des ions par l'effet d'un gradient de potentiel électrique c.a.d sous l'effet d'un champ électrique  $E$

Le flux des particules  $A$  est le champ vectoriel donné par le produit de la concentration  $C_A$ , de la mobilité électrique  $U_A$  et du champ électrique  $E$  existant dans la solution:

$$\vec{J}_{A.m} = C_A U_A \vec{E}$$

Mais le champ électrique est le gradient du potentiel électrique

D'ou:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$$

$$\vec{J}_{A.m} = -C_A U_A \vec{\nabla}\Phi$$

Les espèces neutres ne sont pas influencées par le champ électrique, donc le flux de migration de celles-ci est nul.

**Diffusion** : le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet

d'un gradient de concentration c.à.d. des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

L'expression du flux de diffusion pour l'espèce A est donnée par:

$$\vec{J}_{A,d} = -C_A u_A \vec{\nabla} \mu_A$$

ou  $u_A$  est la mobilité molaire de l'espèce A, qui est liée à la mobilité électrique ( $U_A$ ) par la relation:

$$U_A = z_A F u_A;$$

$z_A$  est le nombre de charge et F est la constante de Faraday.

Le potentiel chimique est lié à la concentration par la relation:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A \frac{C_A}{C_A^0}$$

ou  $\mu_A^0, C_A^0$  sont le potentiel chimique et la concentration de A dans l'état standard et  $\gamma_A$  est le coefficient d'activité. D'où:

$$\vec{J}_{A,d} = -u_A RT \vec{\nabla} C_A = -D_A \vec{\nabla} C_A$$

Où  $D_A = u_A RT$  est le coefficient de diffusion d'espèce A, qui dépend de la température T.

**Convections :** le transport par convection concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient thermique ou mécanique. Son rôle est d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'espace. Le flux de convection pour une espèce A s'exprime par le produit de la concentration  $C_A$  et de la vitesse de déplacement du fluide  $V_f$ .

$$\vec{J}_{A,c} = C_A V_f$$

Pour trouver le flux de transport d'une espèce A il faut faire la somme des flux de migration, diffusion et convection:

$$\vec{J}_A = \vec{J}_{A,m} + \vec{J}_{A,d} + \vec{J}_{A,c}$$

En remplaçant les flux par les expressions présentées ci-dessus, on obtient le flux total ou relation de Nernst-Planck:

$$\vec{J}_A = C_A \vec{V}_f - D_A \vec{\nabla} C_A - z_A u_A F C_A \vec{\nabla} \Phi$$

## I.2. Allure de la courbe de polarisation $i=f(E)$

### 1- Généralité

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique donné par la relation de Nernst

$$E = E_0 + 0.06/n \log ([\text{ox}] / [\text{red}]).$$

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution.

Si  $E > E_{\text{th}}$  on provoque une oxydation et inversement une réduction Si  $E < E_{\text{th}}$ .

La courbe  $i = f(E)$  est appelée courbe intensité – potentiel ou courbe de polarisation. L'intensité étant directement liée à la vitesse.

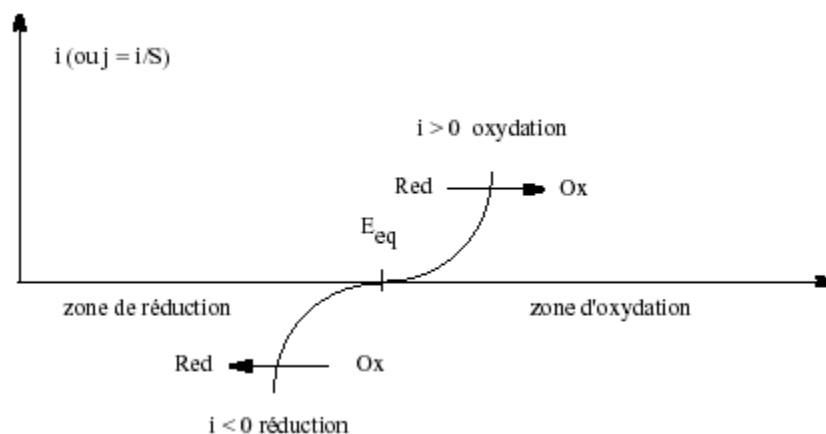


Figure.8 .la courbe de polarisation  $i=f(E)$

### 2- surtension

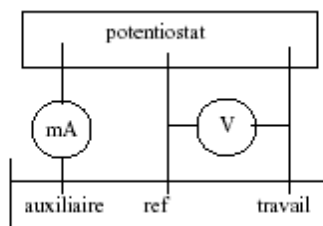
La surtension  $\eta$ , est la différence entre la tension,  $E$ , de l'électrode et sa tension d'équilibre,  $E_{\text{th}}$  :  $\eta = E - E_{\text{th}}$  (Volt)

$\eta > 0$  si  $E > E_{\text{th}}$ , il se produit une réaction d'oxydation et inversement une réaction de réduction si  $\eta < 0$  d' ou  $E < E_{\text{th}}$

### 3- Tracé d'une courbe intensité – potentiel

Pour le tracé des courbes  $i = f(E)$ , on fait varier régulièrement le potentiel de l'électrode et on mesure l'intensité  $i$ . On utilise pour cela un montage à trois électrodes :

électrode de travail (ET), électrode de référence ( $E_{\text{ref}}$ ) et électrode auxiliaire (CE). La différence est imposée par un potentiostat (générateur).



#### 4. Théorie de la cinétique électrochimique

La réaction électrochimique globale met en jeu un processus de diffusion et en même temps un processus de transfert de charge.

Lorsque le mécanisme réactionnel comprend une succession d'étapes élémentaires dont l'une est infiniment plus lente, on dit que cette étape est limitante.

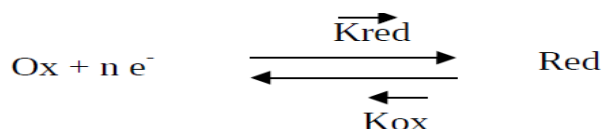
La cinétique de la réaction électrochimique permet de discerner deux cas :

- Cinétique de régime d'activation pure (transfert de charge intervient comme facteur limitant).
- Cinétique de régime de diffusion pure (transfert de masse intervient comme facteur limitant de la vitesse).

#### 5.1 - Cinétique d'activation pur

##### -Equation de Butler –Volmer(B.V)

Ce paragraphe a pour objet d'établir la relation entre la densité de courant  $i$  et la surtension  $\eta$  relatives à l'électrode étudiée lorsque le transfert de charge règle seul la vitesse de la réaction électrochimique globale. La relation obtenue est celle de Butler –Volmer (B.V).



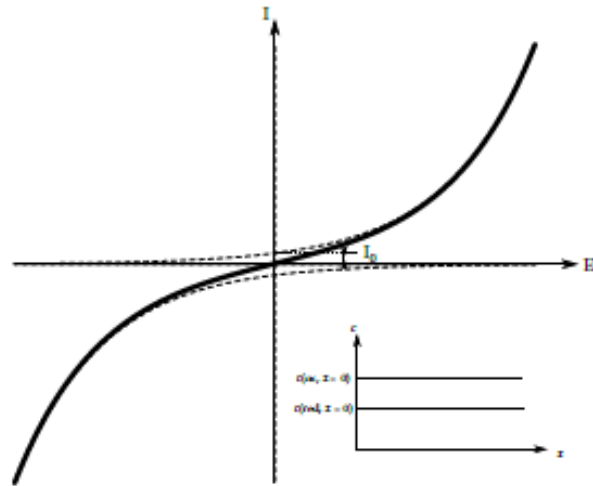
Considérons la réaction On suppose que la réaction est d'ordre un par rapport à l'oxydant et le réducteur.

La densité de courant globale  $i = i_{\text{ox}} + i_{\text{red}}$

On peut exprimer les vitesses d'oxydations  $V_{\text{ox}}$  et de réduction  $V_{\text{red}}$  de la façon suivante :

$$V_{\text{ox}} = \bar{K}_{\text{ox}} [\text{Red}]_0$$

$$V_{\text{red}} = \bar{K}_{\text{red}} [\text{OX}]_0$$



**Figure 9**– Allure de la courbe courant potentiel lorsque le contrôle se fait par le transfert électronique. Dans ce cas de figure, les concentrations à l'électrode sont toujours proches de celle au sein de la solution

$K_{ox}$  : constante cinétique d'oxydation

$K_{red}$  : constante cinétique de réduction

Dans ce cas, c'est bien la concentration de Ox et Red est à proximité de l'électrode qui est à prendre en compte.

$$j = nF[(K_{ox}[red]_0 \exp(\alpha nFE/RT) - K_{red}[ox]_0 \exp(-\beta nFE/RT)]$$

### - densité de courant d'échange

A l'équilibre, pour une tension  $E = E_{th}$ , on a  $j = 0$   $j_{ox} = j_{red}$ , cette valeur commune est appelée densité de courant d'échange est noté  $j_0$ .

$$j_0 = j_{ox} = |j_{red}|$$

$$j_0 = nF K_{ox}[red] \exp(\alpha nFE_{th}/RT) = nF K_{red}[ox] \exp(-\beta nFE_{th}/RT)$$

$$j = j_0 \left( \exp(\alpha nF(E - E_{th})/RT) - \exp(-\beta nF(E - E_{th})/RT) \right)$$

$$j = j_0 [\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp(-\beta nF\eta/RT)]$$

La relation de Butler – Volmer :  $j = j_0 [\exp(\alpha nF\eta/RT) - \exp(-\beta nF\eta/RT)]$



relie en régime pur de transfert de charge, la densité de courant globale  $j$  qui traverse l'interface à la surtension  $\eta$  de l'électrode.

**-Formes simplifiées de l'équation de Butler- Volmer**  
**cas de faibles surtensions** ( $|\eta| \leq 10 \text{ mV}$ )

Au voisinage de l'équilibre, lorsque  $\eta$  est petit, un développement limité de la formule de la surtension conduit à :

$$j = j_0 \frac{nF\eta}{RT}$$

La densité de courant est donc proportionnelle à la surtension. La quantité  $RT/nFj_0$  ayant la dimension d'une résistance pour l'unité de surface est notée  $R^*$  et appelée résistance d'activation.

$$\eta = R^* j \Rightarrow R^* = RT/nFj_0$$

**Cas de fortes surtensions : relation de Tafel**

Pour des valeurs de surtension élevées, positives ou négatives, l'un des termes de la relation de Butler – Volmer devient négligeable par rapport à l'autre.

Si  $\eta \gg 0$  ( $\eta$  grande et positive  $\eta > 100 \text{ mV}$ )

$$\exp(\alpha nF\eta/RT) \gg \exp(-\beta nF\eta/RT)$$

c.a.d le courant de la réaction de réduction devient négligeable devant celui de la réaction d'oxydation.

$$j = j_{ox} = j_0 \exp(\alpha nF\eta/RT) \Rightarrow j/j_0 = \exp(\alpha nF\eta/RT)$$

$$\eta = RT/\alpha nF \ln(j/j_0) = -RT/\alpha nF \ln(j_0) + RT/\alpha nF \ln(j)$$

On trouve ainsi la loi de Tafel :

$$\eta = a + b \log(j) ; \text{ avec } a = (-2.3 RT/\alpha nF) \log(j_0) ; b = 2.3 RT/\alpha nF$$

par fois on écrit :  $\eta = -b \log(j_0) + b \log(i)$  ;

$b$  : constante (ou pente) anodique de Tafel ;  $b = 2.3 RT/\alpha nF$

Si  $\eta \ll 0$  ( $\eta$  grande et négative  $\eta \ll -100$  mV)

$$\exp(\alpha n F \eta / RT) \gg \exp(-\beta n F \eta / RT)$$

seule la composante cathodique de la densité de courant existe  $j_{\text{red}}$ .

$$|j| = |j_{\text{red}}| = j_0 \exp(-\beta n F \eta / RT) \Rightarrow |j| / j_0 = \exp(-\beta n F \eta / RT)$$

$$\eta = -RT / \beta n F \ln (|j| / j_0)$$

$$\eta = RT / \beta \alpha n F \ln (j_0) - RT / \beta n F \ln (|j|)$$

On trouve ainsi la loi de Tafel :

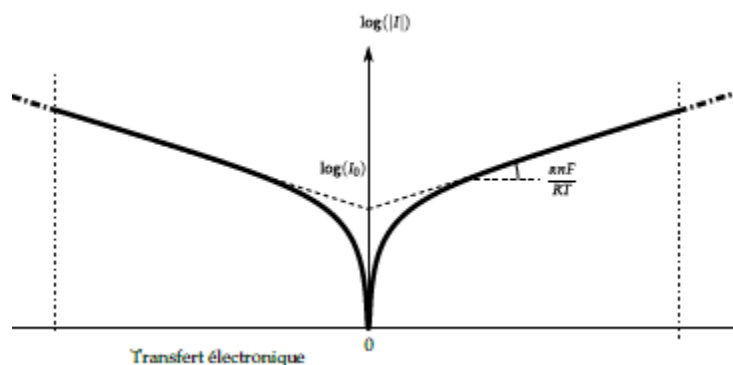
$$\eta = a' + b' \log (|j|) ; \text{ avec } a' = 2.3 RT / \beta n F \log (j_0) ; b' = -2.3 RT / \beta n F$$

**$b'$**  : constante (ou pente) cathodique de Tafel ;  **$b' = -2.3 RT / \beta n F$**

En extrapolant les droites jusqu'à  $\eta = 0$ , l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur du logarithme de la densité de courant d'échange ( $\log(j_0)$ ).

On peut calculer  $\alpha$  et  $\beta$  d'après les pentes si on connaît  $n$  nombre d'électron échange.

- Aux faibles valeurs de  $\eta$ , la courbe  $\eta = f(\log(|j|))$ , n'est plus une droite puisqu'on ne peut plus négliger la densité d'oxydation par rapport à celle de réduction et vice-versa.



**Figure 10** – Allure des droites de Tafel pour un couple d'oxydo-réduction. Lorsque la diffusion prend le pas sur le transfert de charge, l'expression de Butler-Volmer simplifiée n'est plus

### I.3. Rendement et efficacité dans les réactions électrochimiques

#### 3.1. Rendement faradique d'une électrolyse

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement coulombique de production est inférieur à 1 (à 100 %),

Ce rendement, aussi appelé rendement faradique, est relié à la quantité de produit désiré obtenu par rapport à la quantité totale de produits générés par le procédé, il s'agit donc d'une mesure de l'efficacité énergétique qui donne un aperçu de la proportion d'énergie utilisée à la réaction désirée (exemple : électrodéposition) par rapport aux réactions secondaires (exemple : évolution d'hydrogène).

Ces rendements sont largement influencés par la densité de courant, la surface active des électrodes et le volume traité, et les différents autres facteurs qui affectent la consommation énergétique du système, on le définit comme suit : Le rendement faradique ou coulombique de production ou de consommation d'une espèce X au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité  $Q_r$  sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité  $Q_{th}$  qui traverse la cellule pendant le même temps :

$$\text{rendement faradique} \rightarrow \rho_F = \frac{Q_r}{Q_{th}}$$

Ce rendement est constant en régime d'électrolyse stationnaire puisque l'intensité du courant est dans ce cas elle-même constante :

$$\rho_F = \frac{I_r}{I_{th}}$$

Le rendement faradique est égal à un si la réaction de formation ou de consommation de l'espèce se déroule seule à la surface de l'électrode

#### 3.2. Rendement énergétique d'une électrolyse

C'est le rapport de l'énergie électrique théorique  $W_{th}$  sur l'énergie réelle  $W_r$  nécessaire pour produire ou consommer une quantité donnée d'espèce X par électrolyse :

$$\text{rendement énergétique} \rightarrow \rho_w = \frac{W_{th}}{W_r}$$

Soit, lorsque la ddp et l'intensité du courant sont constantes (régimes stationnaire) :

$W_{th}$  : énergie théoriquement nécessaire pour réaliser l'électrolyse avec  $E_{th}$  la différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes.

$$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t$$

$W_r$  : énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse avec  $E_r$  différence réelle de potentiels aux bornes de l'électrolyseur lorsque le courant  $I$  passe dans le système

$$W_r = E_r \cdot I \cdot t$$

$$\rho_w = \frac{W_{th}}{W_r} = \rho_F \frac{E_{th}}{E_r}$$