

**Troisième partie :**

**Cinétique des réactions d'électrodes**

## Introduction

cinétique

transport de  
charge/matière

- Etude des mécanismes de transfert :  
« comment les charges se déplacent  
à l'échelle microscopique »  
↳ vitesse de la réaction rédox

système hors  
équilibre

$I \neq 0$

- Phénomènes faradiques & non  
faradiques

- Phénomènes de « dissipation » de l'énergie :

- $|U|_{\text{délivrée}} < |U|_{\text{théorique}}$
- $|I|_{\text{délivrée}} < |I|_{\text{théorique}}$

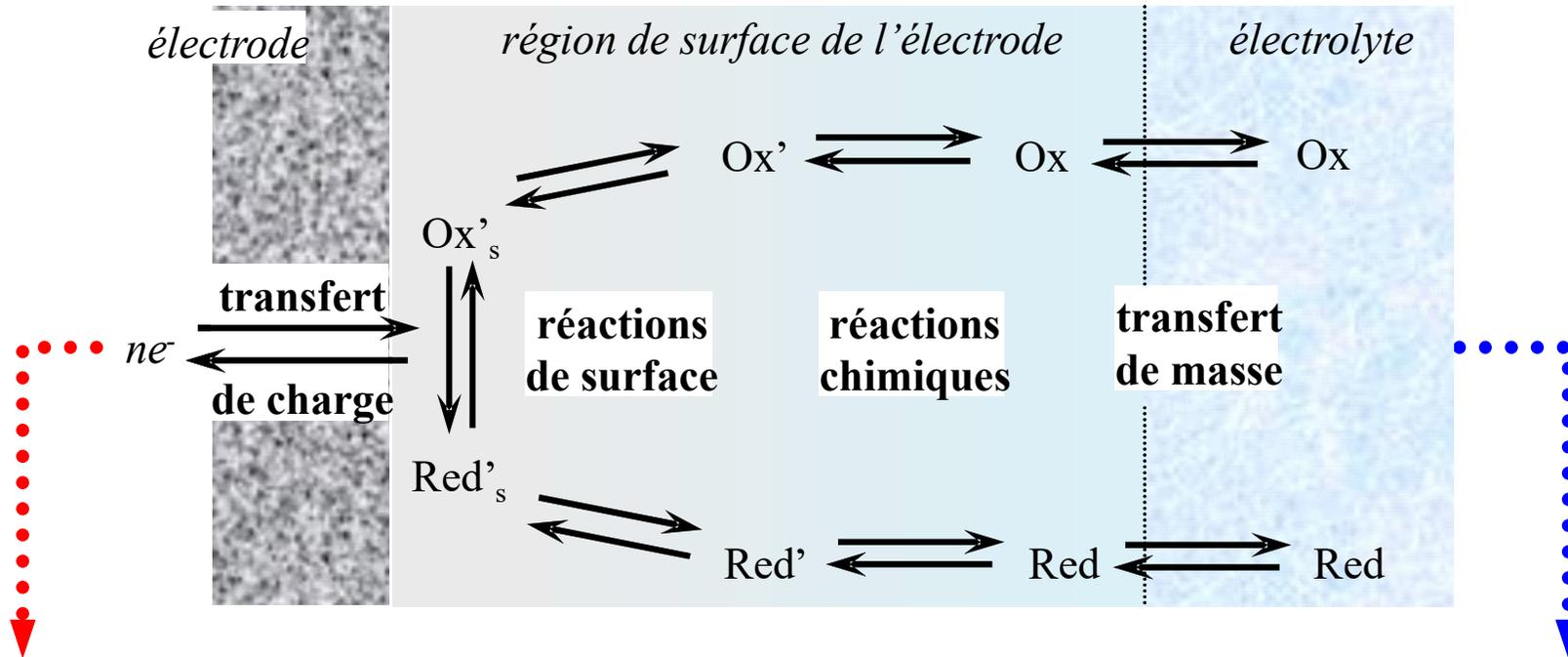
○ **Surtension de polarisation** : l'énergie supplémentaire qu'on doit apporter au système pour compenser la « lenteur » du transfert des charges.

- Les « performances énergétiques » *réelles* des systèmes électrochimiques en fonctionnement dépendent des mécanismes cinétiques !

↳ Il se peut qu'un phénomène permis thermodynamiquement ait lieu avec des cinétiques extrêmement lentes  $\Rightarrow$  courants très faibles, inexploitable à toutes fins pratiques !

# Mécanismes des réactions électrochimiques

## Les différents étapes élémentaires d'une réaction électrochimique.



✓ Le transfert des électrons qui se produit à l'interface M | électrolyte, dans la double couche.

✓ Le transport de matière entre le sein de l'électrolyte et la surface de l'électrode (apport de réactif et/ou départ du produit).

# Mécanismes des réactions électrochimiques

## ■ Les différents étapes élémentaires d'une réaction électrochimique.

### ✓ *Transfert de masse :*

- *par migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique (gradient de potentiel électrique).*
- *par diffusion : déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés (sous gradient de potentiel chimique).*

*La réaction électrochimique provoque une variation des concentrations des espèces au voisinage de l'électrode, il résulte donc que la concentration n'est pas la même à la surface de l'électrode et au sein de l'électrolyte. Ce mode de transport ne concerne, en première approximation, que les espèces électroactives, les autres gardant a priori une concentration uniforme dans le milieu.*

- *par convection : les déplacements dus à des phénomènes autres que migration et diffusion, dues au mouvement d'ensemble du fluide constitué par l'électrolyte.*

*La convection peut être naturelle (elle est alors due à l'existence de gradients de densité, de température, de pression... au sein du fluide) ou forcée (le mouvement est imposé de l'extérieur sous forme d'agitation mécanique par exemple, ou par la rotation de l'électrode).*

**Remarque : en électrochimie du solide, la convection est absente dans l'électrolyte !**

## Processus faradiques et non faradiques

✓ On peut classer les processus ayant lieu à une électrode en **deux** grandes catégories, selon que l'étape de transfert de charge soit impliquée ou non :

### ■ **Processus faradiques** : transferts électroniques à travers l'interface métal | électrolyte

⇒ courants liées aux phénomènes réactifs avec des espèces consommées et produites aux électrodes.

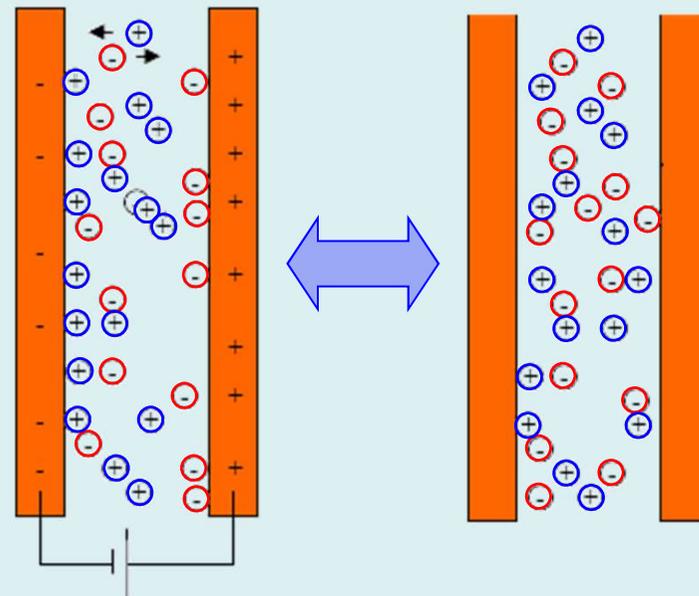
⇒ obéissent à la loi de Faraday :

$$Q^{\text{farad}} = I.t = n.N.F$$

- $Q^{\text{farad}}$  : la quantité de charge fournie par le potentiostat durant l'intervalle de tps  $t$ [s]
- $I$  : le courant [A]
- $t$  : l'intervalle de temps pendant lequel passe le courant [s]
- $n$  : le nombre stœchiométrique d'électrons intervenants dans la réaction
- $N$  : le nombre de moles de produit formé [mol]
- $F$  : la constante de Faraday [C.mol<sup>-1</sup>]

### ■ **Les processus non faradiques** : aucune réaction de transfert de charge n'a lieu.

⇒ réorganisation de la répartition des charges au voisinage de l'interface M | électrolyte :



⇒ bien qu'aucune charge ne traverse l'interface M | électrolyte dans ces conditions, des courants extérieurs peuvent circuler (au moins transitoirement) : CAPACITES

## Processus faradiques : loi de Faraday

✓ *Le courant faradique correspond à l'évolution du système par rapport à la situation initiale, c'est-à-dire qu'il caractérise la quantité de matière qui a été transformée :*

$$\Delta n_i^{farad} = \frac{\nu_i}{\nu_e F} Q^{farad} = \frac{\nu_i}{\nu_e F} \int_t^{t+\Delta t} I^{farad}(t) dt$$



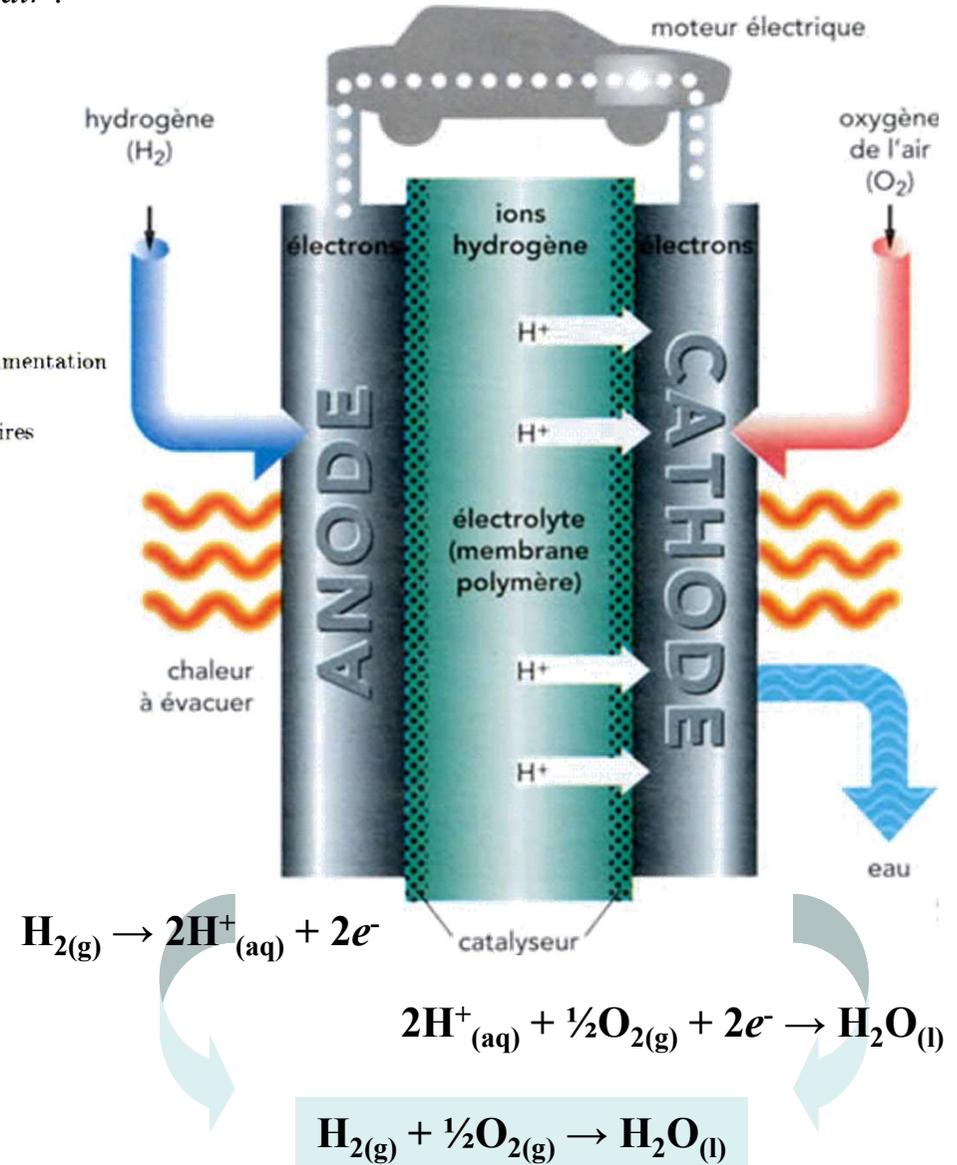
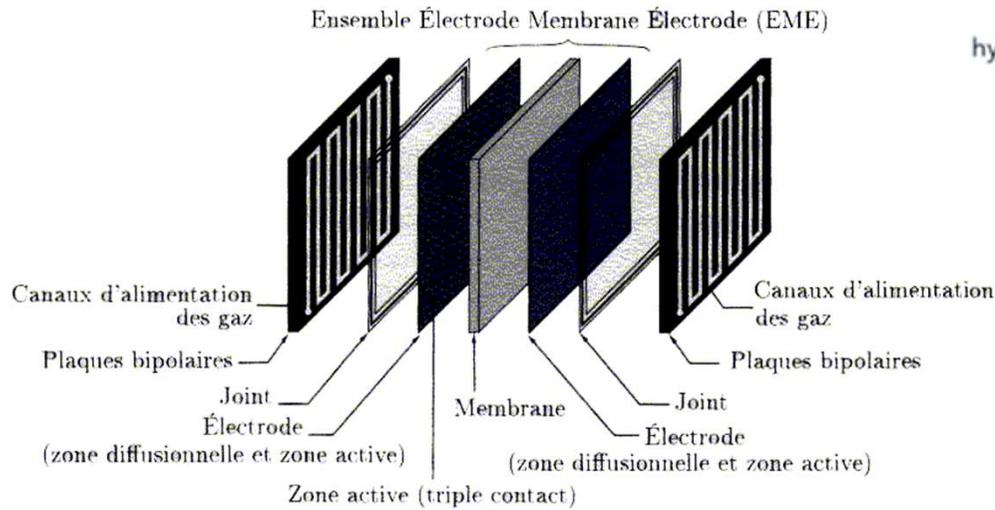
✓ *Lorsque le courant est constant :*

$$\Delta n_i^{farad} = \frac{\nu_i}{\nu_e F} I^{farad} \Delta t = \frac{\nu_i}{\nu_e F} j^{farad} S \Delta t$$

- avec :
- $\Delta n_i^{farad}$  la variation algébrique de la quantité de matière de l'espèce  $i$  durant l'intervalle de temps  $\Delta t$  [mol]
  - $\nu_i$  le nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce  $i$
  - $\nu_e$  le nombre stœchiométrique algébrique de l'électron
  - $F$  la constante de Faraday [C.mol<sup>-1</sup>]
  - $Q^{farad}$  la quantité de charge faradique échangée algébrique durant l'intervalle de temps  $\Delta t$  [C]
  - $I^{farad}$  le courant faradique algébrique traversant l'interface [A]
  - $j^{farad}$  la densité de courant faradique algébrique [A.m<sup>-2</sup>]
  - $\Delta t$  l'intervalle de temps pendant lequel passe le courant [s]
  - $S$  l'aire de la surface de l'électrode considérée [m<sup>2</sup>]

**Exemple d'application de la loi de Faraday :**  
**calcul de la quantité de comburant nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible**

✓ *Principe de fonctionnement de la pile à combustible H<sub>2</sub>/air :*

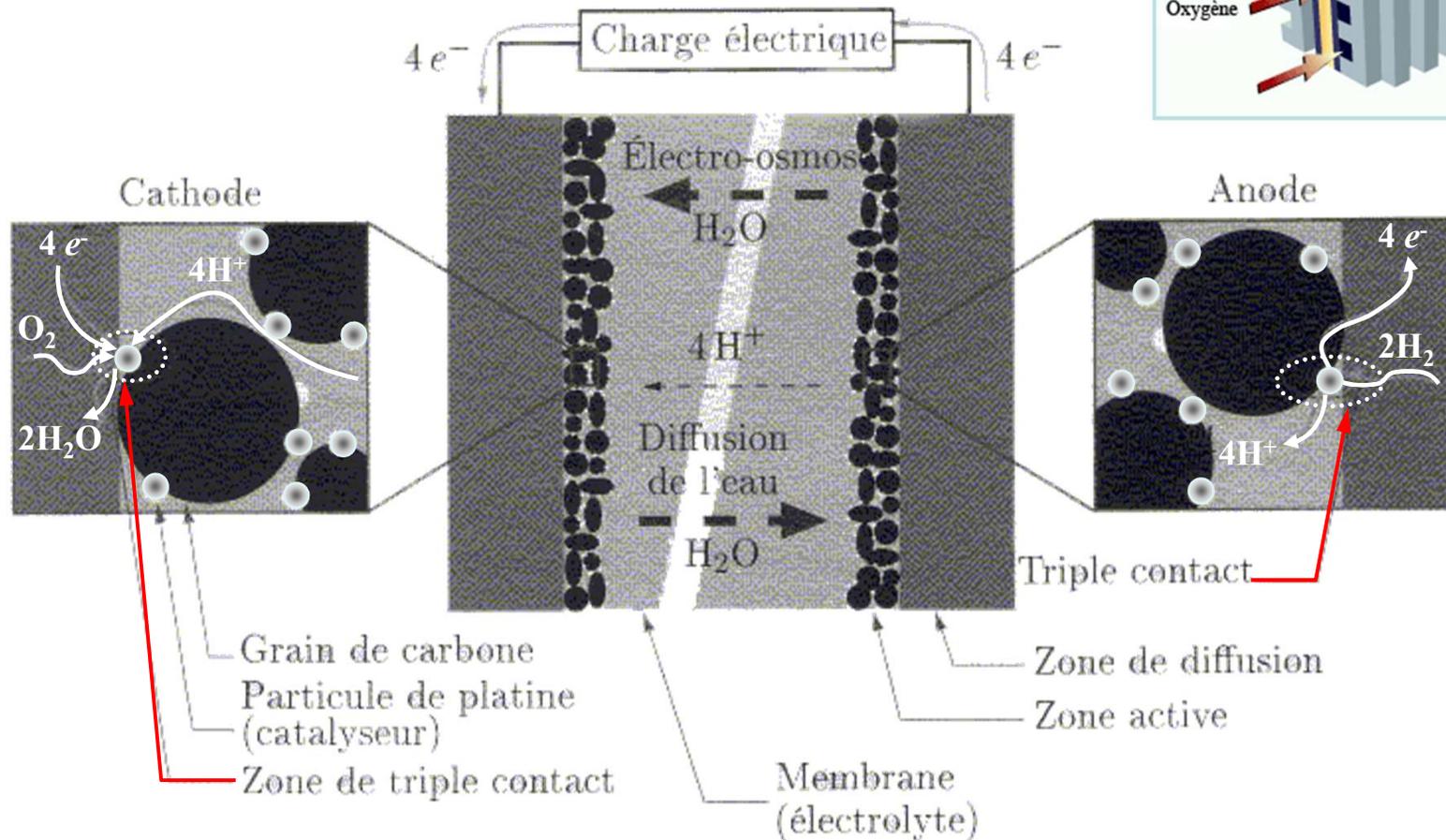
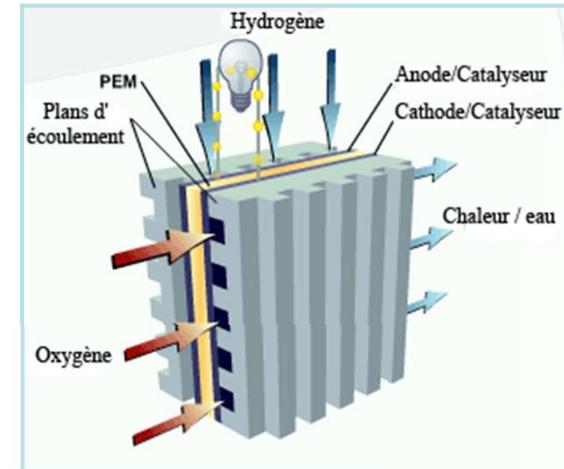


**Exemple d'application de la loi de Faraday :**  
**calcul de la quantité de comburant nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible**

✓ Principe de fonctionnement de la pile à combustible  $H_2/air$  :

► **les électrodes**

- La réaction rédox globale est spontanée, mais la **cinétique d'autodissociation de la molécule de dihydrogène** est très lente  
 ⇒ utilisation de catalyseurs à base de Pt

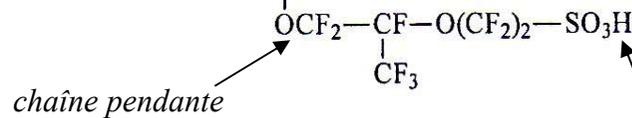
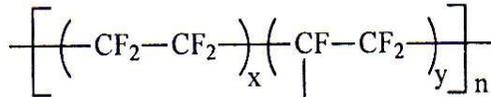


**Exemple d'application de la loi de Faraday :**  
**calcul de la quantité de comburant nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible**

✓ Principe de fonctionnement de la pile à combustible H<sub>2</sub>/air :

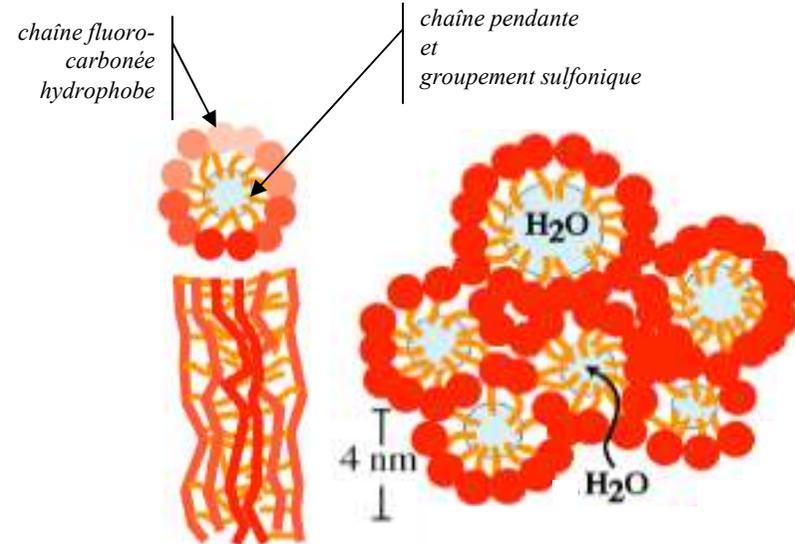
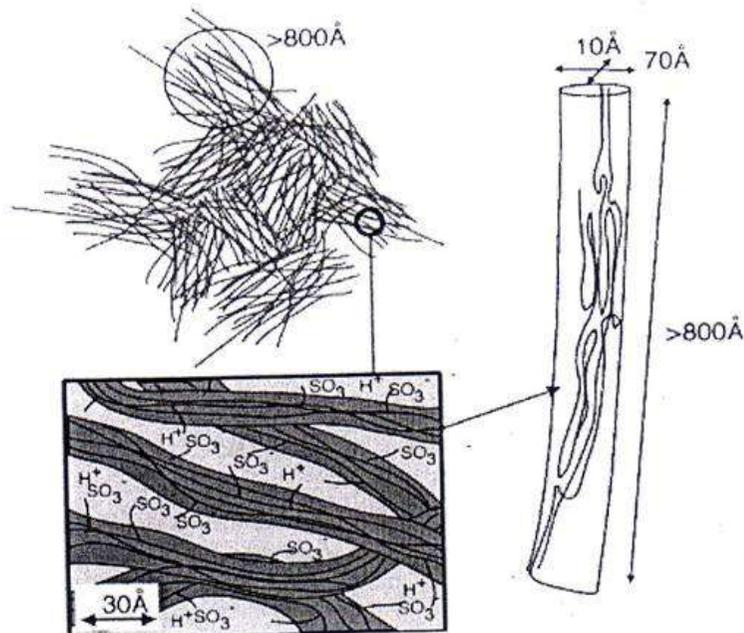
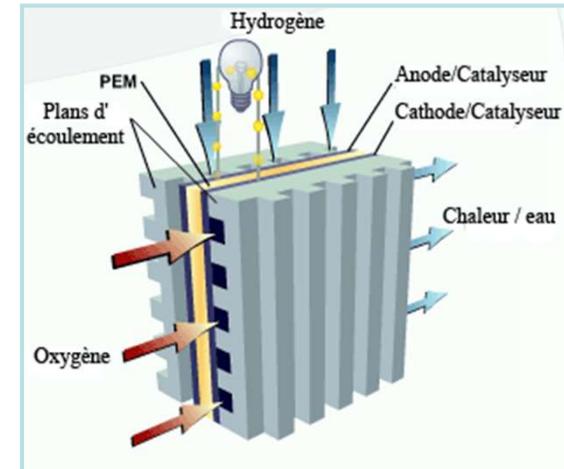
► l'électrolyte Nafion®

chaîne fluoro-carbonée hydrophobe



fonction acide sulfonique hydrophile

avec : · n = 1000  
 · y = 1  
 · 6 ≤ x ≤ 10



**Exemple d'application de la loi de Faraday :**  
**calcul de la quantité de comburant nécessaire au fonctionnement d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/air**

✓ Dans un élément de pile à combustible d'aire  $S = 100 \text{ cm}^2$ , parcouru par un courant tel que  $j = 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ , la loi de Faraday permet de déterminer la densité de flux molaire de dihydrogène consommé ainsi que le débit volumique d'eau produite (à température ordinaire).

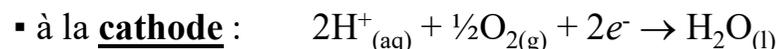


On a :  $\left. \begin{array}{l} \nu_e = +2 \\ \nu_{\text{H}_2} = -1 \end{array} \right\}$

Le débit molaire en dihydrogène est calculable à partir de :

$$\Delta n_i^{\text{farad}} = \frac{\nu_i}{\nu_e F} j^{\text{farad}} S \Delta t \quad \longrightarrow \quad \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\Delta t} = \frac{\nu_{\text{H}_2}}{\nu_e \cdot F} \cdot j^{\text{farad}} \cdot S = -\frac{1}{2 \cdot F} \cdot j^{\text{farad}} \cdot S$$

↳ Il y a donc consommation de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$  ou  $0,4 \text{ mol.h}^{-1}$  de dihydrogène, c'est-à-dire, à température ambiante et pression ordinaire  $9,6 \text{ l.h}^{-1}$  de dihydrogène gazeux ( $V_{\text{molaire}} = 24 \text{ l.mol}^{-1}$ ).



On a :  $\left. \begin{array}{l} \nu_e = -2 \\ \nu_{\text{H}_2\text{O}} = +1 \end{array} \right\}$

$$\frac{\Delta V_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_e \cdot F} \cdot j^{\text{farad}} \cdot S \cdot V_{\text{molaire}} = -\frac{1}{2 \cdot F} j^{\text{farad}} \cdot S \cdot V_{\text{molaire}} = \frac{1}{2 \cdot F} |j^{\text{farad}}| \cdot S \cdot V_{\text{molaire}}$$

↳ En prenant pour valeur numérique du volume molaire celui de l'eau liquide à température ambiante c'est-à-dire  $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , on obtient une production d'eau de  $6,84 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

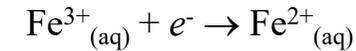
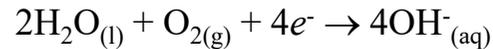
## Processus faradiques : loi de Faraday

### Rendement faradique.

✓ Si plusieurs demi-réactions rédox se produisent simultanément et de manière concurrente à une interface électrochimique, le courant faradique global est la somme des courants faradiques de chaque demi-réaction rédox.

✓ Exemple : la réduction d'un sel ferrique avec une électrode de platine, lorsque la solution à l'interface Pt | Fe<sup>3+</sup><sub>(aq)</sub> est non-désaérée.

Il y a alors deux réductions simultanées :



$$j_{\text{tot}}^{\text{farad}} = j_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{farad}} + j_{\text{O}_2}^{\text{farad}}$$

✓ Le rendement faradique relatif à une demi-réaction rédox est le rapport entre la variation effective de quantité de matière d'une espèce dans le milieu considéré et la variation de quantité de matière de cette même espèce que l'on pourrait attendre (par la loi de Faraday) si tout le courant servait à cette demi-réaction rédox :

$$r_{\text{farad}} = \frac{\Delta n^{\text{effectif}}}{\Delta n^{\text{farad}}}$$

- Rendement faradique : la fraction de courant qui est effectivement utilisée pour la demi-réaction considérée (toujours inférieur à 100 %).

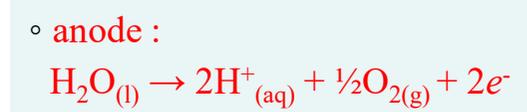
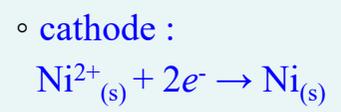
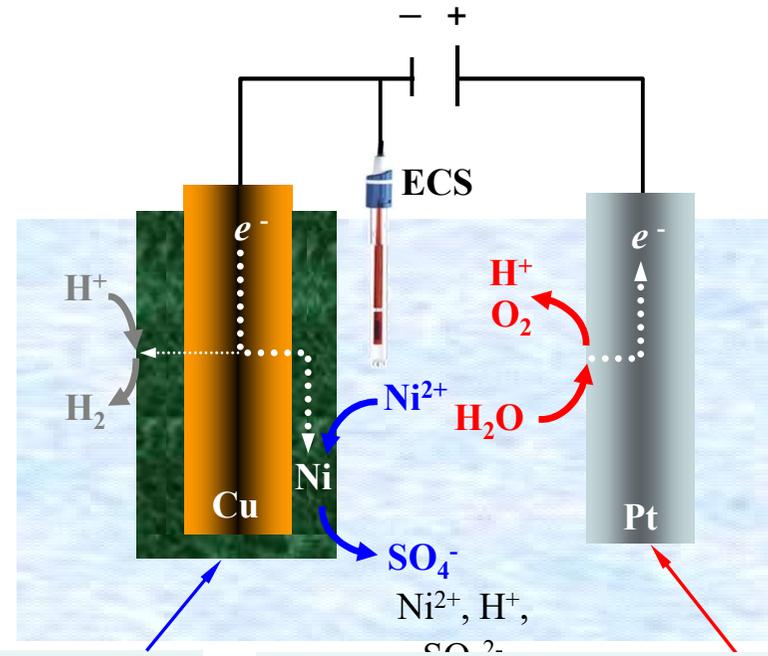
**Autre exemple (à titre d'infos...) Bilan faradique pour un dépôt de nickel.**

- ✓ Lors d'un dépôt de nickel métallique à la surface d'une électrode de cuivre, à partir d'une solution aqueuse acide contenant des ions  $Ni^{2+}$ , on observe une faible production de dihydrogène qui se produit simultanément à la réduction des ions  $Ni^{2+}$ .

Expérimentalement, on peut mesurer une épaisseur de nickel égale à  $60 \mu m$  pour un dépôt effectué à une densité de courant de  $50 mA \cdot cm^{-2}$  pendant une heure.

À partir des constantes physiques du métal déposé (masse molaire,  $M$ , masse volumique,  $\rho_{vol}$ ), on peut alors déterminer le rendement faradique de ce dépôt électrochimique. Une variation d'épaisseur  $\Delta l$  homogène sur une surface  $S$  est en effet liée à un gain de matière  $\Delta n$  par la relation :

$$\Delta n = S \cdot \Delta l \cdot \frac{\rho_{vol}}{M}$$



- ✓ Loi de Faraday (avec  $v_e = -2$  et  $v_{Ni} = +1$ ) :  $\Delta n_i^{farad} = \frac{v_i}{v_e F} j^{farad} S \Delta t$

$$j_{dépôt} = -2F \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} \cdot \frac{\rho_{vol}}{M}$$

✓  $M_{Ni} = 58,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\rho_{vol} = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  }  $j_{dépôt} = -2 \times 96500 \frac{60 \cdot 10^{-4}}{3600} \frac{8,9}{58,71} = -48,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

⇒ On obtient finalement un rendement faradique pour le dépôt de nickel de  $48,8/50 = 97,5 \%$ .

## Processus faradique : vitesse de la réaction électrochimique

### ■ L'avancement de réaction $\xi$

### Rappels

- ✓ *L'avancement de réaction  $\xi$  permet d'exprimer à tout instant, à partir de sa composition initiale, les quantités de substance de tous les constituants d'un système évoluant sous l'effet d'une réaction chimique :*

$$\xi(t) = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

avec :  $i$  un réactant quelconque  
 $\Delta n_i$  la variation de la quantité de substance du constituant  $i$  [mol]  
 $\nu_i$  le nombre stœchiométrique de ce réactant dans l'équation bilan

*La valeur de l'avancement de réaction au temps  $t$ ,  $\xi(t)$ , est égale au rapport entre la valeur de la variation de la quantité de matière d'un quelconque des réactants entre l'instant  $t$  et l'instant 0, et le nombre stœchiométrique de ce constituant dans l'équation-bilan choisie pour représenter le phénomène physico-chimique étudié.*

# Vitesse de la réaction électrochimique

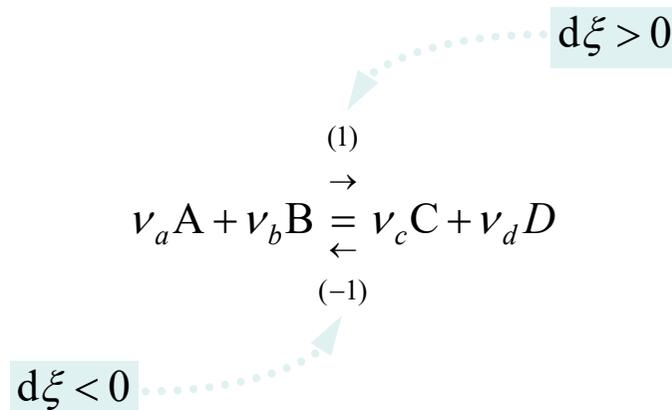
## Rappels

### ■ L'avancement de réaction $\xi$

✓ *Avancement élémentaire de réaction  $d\xi$  :*

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

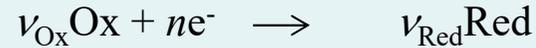
✓



*Une valeur positive pour  $\xi(t)$  ou pour  $d\xi$  implique que pour les espèces de la partie de gauche de l'équation-bilan disparaissent avec le temps, tandis que celles de la partie droite apparaissent (sens d'évolution (1)). Une valeur négative de  $\xi(t)$  ou de  $d\xi$  indique un sens d'évolution contraire (sens d'évolution (-1)).*

## Vitesse de la réaction électrochimique

### ■ Définitions.



- ✓ La **vitesse de réaction** ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) est définie de manière générale comme la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{-v_{\text{Ox}}} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{1}{v_{\text{Red}}} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{-n} \frac{dn_e}{dt} = \frac{1}{-nF} \frac{dQ}{dt}$$

avec :

- $n_{\text{Ox}}$     nombres de moles de Ox transférés
- $n_{\text{Red}}$     nombres de moles de Red transférés
- $n_e$        nombres de moles d'électrons transférés
- $Q$         la quantité d'électricité correspondante [C]

$Q = n_e F$   
loi de Faraday

- ↳ La vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à la quantité d'électricité transférée par unité de temps, c'est-à-dire à l'intensité de courant.
- ✓ A la différence des réactions en solution, les réactions électrochimiques ont lieu à une interface entre deux milieux (électrode et électrolyte) ; il est donc logique de normaliser la vitesse par rapport à l'aire  $S$  de cette interface  $\Rightarrow$  **vitesse normalisée par unité de surface d'électrode** :

$$v_{/S} = \frac{1}{-nFS} \frac{dQ}{dt} = \frac{-I}{nFS} = \frac{-j}{nF} \quad \text{en mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

## Vitesse de la réaction électrochimique

### ■ Définitions.



$$v_{/s} = \frac{1}{-nFS} \frac{dQ}{dt} = \frac{-I}{nFS} = \frac{-j}{nF}$$

- ✓ Vitesse de la réaction anodique :  
(dans le sens de l'oxydation de Red)

$$v_{an} = \frac{+I_{an}}{nFS} = \frac{+j_{an}}{nF}$$

- ✓ Vitesse de la réaction cathodique :  
(dans le sens de la réduction de Ox)

$$v_{cat} = \frac{-I_{cat}}{nFS} = \frac{-j_{cat}}{nF}$$

- ✓ Vitesse globale de la réaction électrochimique écrite dans le sens réduction :

$$v_{\text{Ox} \rightarrow \text{Red}} = v_{cat} - v_{an} = \frac{-I_{cat} - I_{an}}{nFS} = \frac{-I}{nFS}$$

- ✓ Vitesse globale de la réaction électrochimique écrite dans le sens oxydation :

$$v_{\text{Red} \rightarrow \text{Ox}} = v_{an} - v_{cat} = \frac{I_{an} + I_{cat}}{nFS} = \frac{I}{nFS}$$

- ✓ Ainsi, **l'intensité totale  $I$**  pour une réaction d'échange d'électron entre Ox et Red à une électrode métallique, est le résultat de la **somme algébrique des intensités anodique et cathodique, quantités de signes opposés**.

- $I$  sera positif si la vitesse d'oxydation est supérieure à la vitesse de réduction :

$$I_{an} > |I_{cat}|.$$

- $I$  sera négatif dans le cas contraire :

$$I_{an} < |I_{cat}|.$$

- $I$  sera nulle lorsque la vitesse des réactions d'oxydation et de réduction sont identiques :  
 $I_{an} = |I_{cat}|$ , c'est-à-dire à l'équilibre.

## Loi de vitesse : rappel

### Loi de vitesse.



$$v = k \prod_{i=\text{réactif}} (C_i)^{|v_i|}$$

- ✓ *En analogie avec la cinétique homogène, la vitesse d'une réaction électrochimique doit être proportionnelle à la concentration des réactifs à la surface de l'électrode.*

$$v_{an} = \frac{I_{an}}{nFS} = k_{an} C_{\text{Red},\text{él}}^{v_{\text{Red}}}$$

$$v_{cat} = \frac{-I_{cat}}{nFS} = k_{cat} C_{\text{Ox},\text{él}}^{v_{\text{Ox}}}$$

· **concentrations de surface :**

l'interface M | S ne peut répondre qu'à son environnement immédiat et  $C_{\text{él}} \neq C_{\text{sol}}$ .

· **constantes de vitesse « hétérogènes »** (m.s<sup>-1</sup>) :

toute substance participant à une réaction rédox hétérogène réagit avec une cinétique qui dépend largement de la différence de potentiel à l'interface, donc  $k_{an/cat} = f(E)$ .

- ✓ *Expression générale de l'intensité de courant en fonction des concentrations en forme oxydée et réduite à l'électrode :*

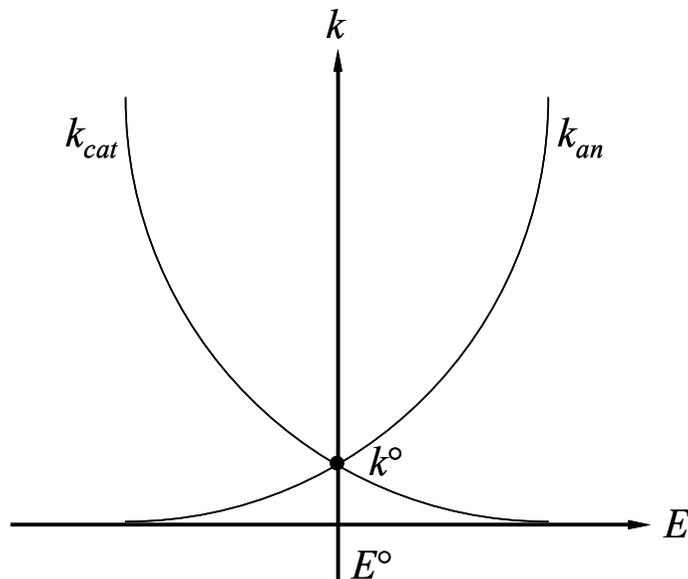
$$I = FS(v_{an} - v_{cat}) = FS(k_{an} C_{\text{Red}}^{\text{él}} - k_{cat} C_{\text{Ox}}^{\text{él}})$$

· si  $v_{\text{Ox}} = v_{\text{Red}} = 1$   
 $n = 1$

## Rôle du potentiel d'électrode dans la cinétique électrochimique

✓ Lorsqu'il s'agit d'une réaction rédox, le moteur de la réaction dépend notamment de la différence de potentiel à l'interface M | S, : le potentiel d'électrode va jouer un rôle important dans la cinétique de la réaction

### ⇒ Modèle de Butler-Volmer



Variation des constantes de vitesse anodique et cathodique,  $\kappa_{an}$  et  $\kappa_{cat}$  en fonction du potentiel d'électrode

$$\kappa_{cat} = \kappa^0 \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT} (E - E^0)\right]$$

$$\kappa_{an} = \kappa^0 \exp\left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E^0)\right]$$

✓  $\kappa^0$ , valeur commune de  $\kappa_{an}$  et  $\kappa_{cat}$  au potentiel standard (ou constante de vitesse d'oxydation et de réduction au potentiel standard  $E^0$ ), est appelée **constante de vitesse standard** de la réaction électrochimique.

✓ On observe qu'à partir d'une situation d'équilibre au potentiel standard  $E^0$  où la vitesse « intrinsèque » du transfert électronique est donnée par la valeur de  $\kappa^0$ , il est possible d'activer la réaction par l'application à l'électrode d'un « surpotentiel » : c'est la surtension anodique ou cathodique

► positif pour activer l'oxydation de Red ;

► négatif pour activer la réduction de Ox.

## Cinétique du transfert de charge

### Rôle du potentiel d'électrode dans la cinétique électrochimique ⇒ **Modèle de Butler-Volmer**

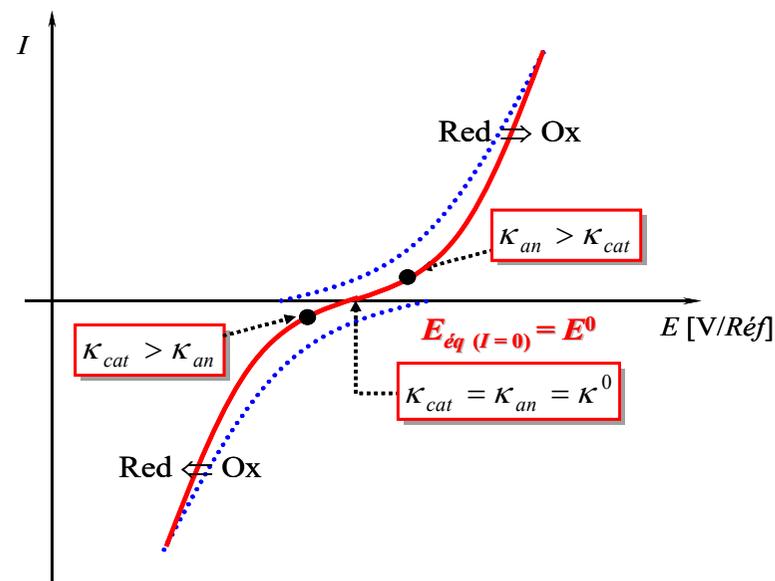
- Expression générale de l'intensité de courant en fonction des concentrations

$$I = FS(k_{an} C_{Red}^{él} - k_{cat} C_{Ox}^{él})$$

$$k_{cat} = \kappa^0 \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT} (E - E^0)\right]$$

$$k_{an} = \kappa^0 \exp\left[(1-\alpha) \frac{F}{RT} (E - E^0)\right]$$

- ✓ Le courant est la somme algébrique de deux termes qui varient exponentiellement, mais de manière opposée, en fonction du potentiel d'électrode :

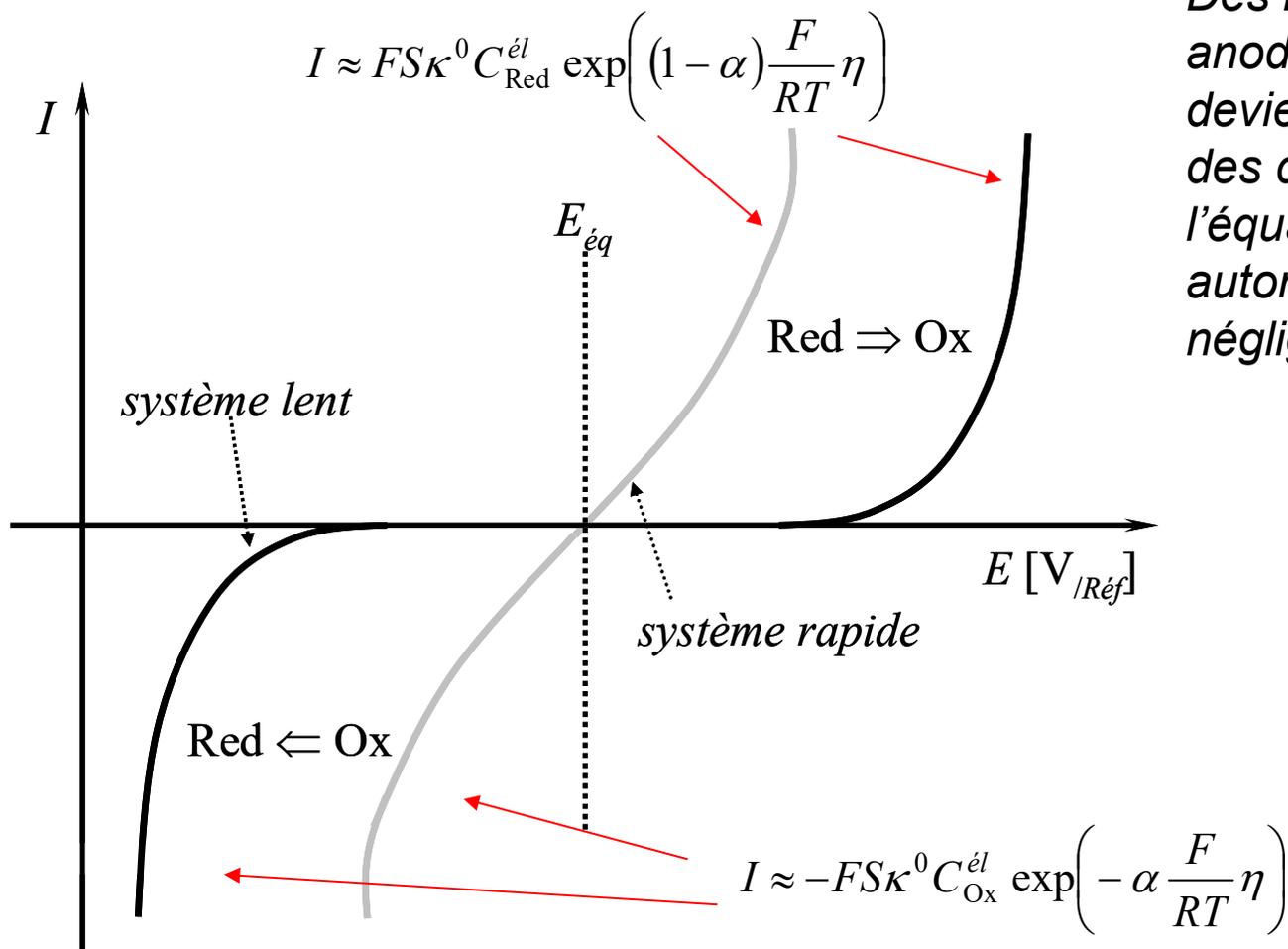


**Relation de Butler-Volmer**

$$I = FS\kappa^0 \left( C_{Red}^{él} \exp\left[(1-\alpha) \frac{F}{RT} (E - E^0)\right] - C_{Ox}^{él} \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT} (E - E^0)\right] \right)$$

$$I = FS\kappa^0 \left( C_{\text{Red}}^{\text{él}} \exp\left( (1-\alpha) \frac{F}{RT} (E - E^0) \right) - C_{\text{Ox}}^{\text{él}} \exp\left( -\alpha \frac{F}{RT} (E - E^0) \right) \right)$$

**Approximation de Tafel :**

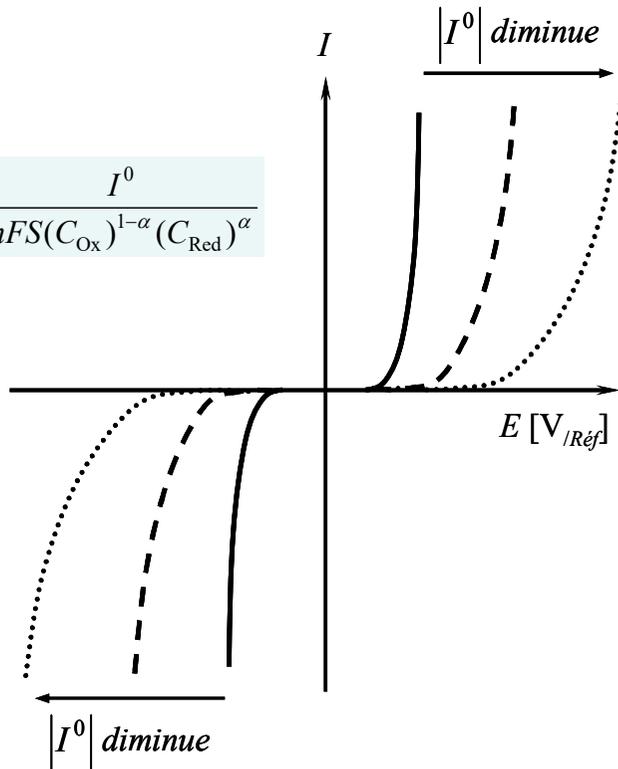


Dès lors que la surtension anodique ou cathodique devient importante, l'un des deux termes de l'équation devient automatiquement négligeable devant l'autre.

# Cinétique du transfert de charge

## ■ Caractéristiques de la courbe $I = f(E)$ .

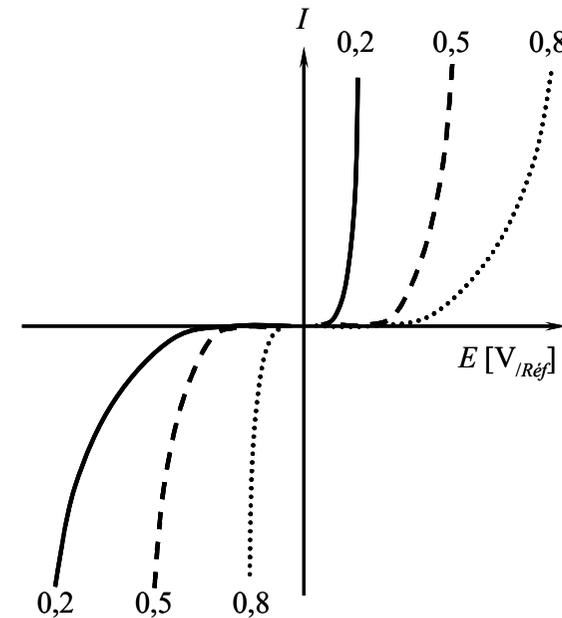
$$\kappa^0 = \frac{I^0}{nFS(C_{\text{Ox}})^{1-\alpha}(C_{\text{Red}})^\alpha}$$



branche anodique      branche cathodique

$$I = I^0 \left[ \exp\left( (1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta \right) - \exp\left( -\alpha \frac{F}{RT} \eta \right) \right]$$

$$I^0 = nFS\kappa^0(C_{\text{Ox}})^{1-\alpha}(C_{\text{Red}})^\alpha$$



### ✓ Influence de la constante de vitesse $\kappa^0$ .

Plus le système est irréversible, plus la surtension nécessaire au passage d'un courant donné est importante : les deux branches de la courbe s'écartent et l'augmentation du courant est moins rapide lorsque le courant d'échange diminue.

### ✓ Influence du coefficient de transfert $\alpha$ .

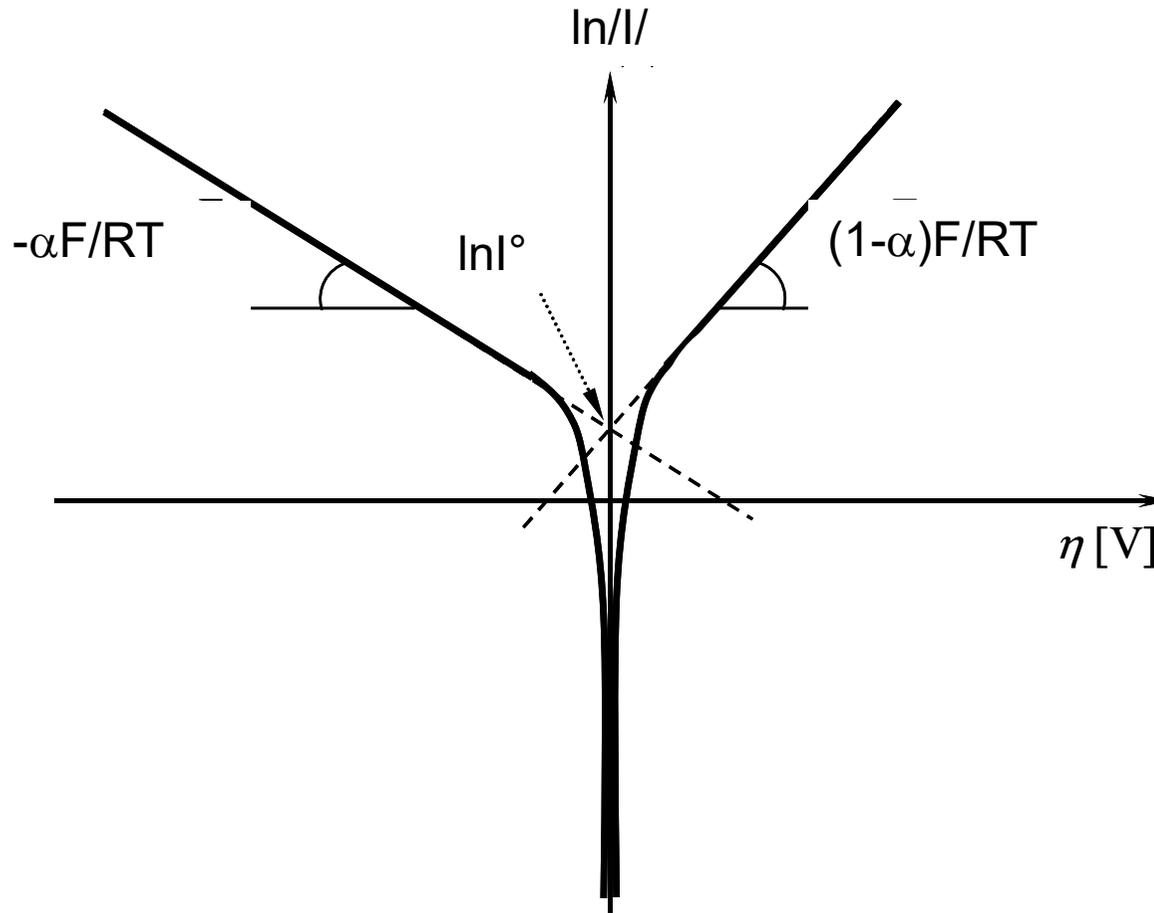
Symétrie de la courbe par rapport au potentiel d'équilibre du système :

- ▶ parfaitement symétrique lorsque  $\alpha = 0,5$  ;
- ▶ un coefficient supérieur (resp. inférieur) à 0,5 favorise la réduction (resp. l'oxydation).



## Cinétique du transfert de charge

- Représentation logarithmique de Tafel d'une courbe  $I = f(E)$  stationnaire.



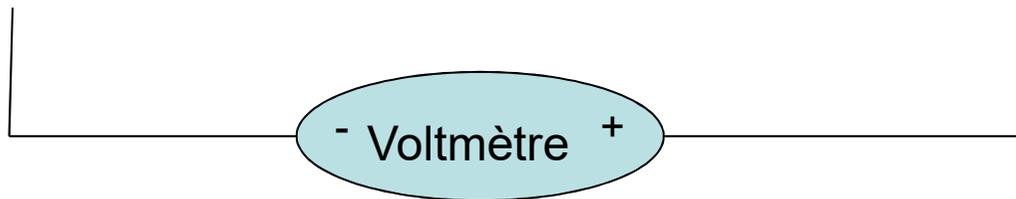
$$I = I^0 \left[ \exp\left( (1-\alpha) \frac{F}{RT} \eta \right) - \exp\left( -\alpha \frac{F}{RT} \eta \right) \right]$$

- ✓ *La détermination des paramètres cinétiques  $I^0$  et  $\alpha$  peut se faire aisément grâce à la représentation logarithmique de Tafel : en portant  $\log|I|$  en fonction de  $\eta$ , on obtient deux segments de droite dont l'intersection donne la valeur du courant d'échange  $I^0$  et la pente la valeur du coefficient de transfert  $\alpha$ .*

## Application aux SOFC et SOEC

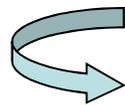
- ✓ Comportement d'une cellule à l'abandon ( $I=0$ ) : Calcul de la fem aux bornes d'une cellule élémentaire (MC et MA : matériau de cathode et d'anode)

Interconnecteur (Cu) / MA, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O / YSZ / O<sub>2</sub>, MC / Interconnecteur (Cu)



$$E_{i=0}^{Cellule} = \varphi_{Cu}^c - \varphi_{Cu}^a$$

Conducteurs à l'équilibre :

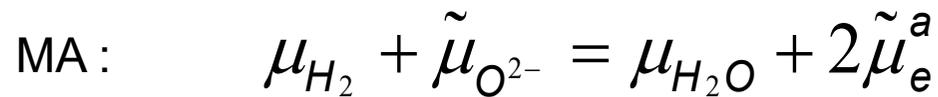
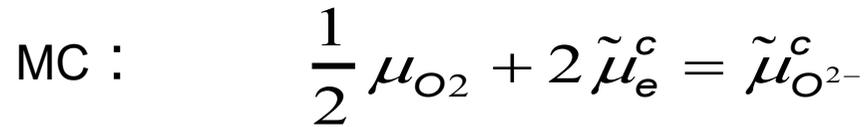


$$E_{i=0}^{cellule} \text{ à partir de } \Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0$$

A haute température, les réactions électrochimiques sont à l'équilibre donc on mesure la tension thermodynamique « à l'abandon »

o Fem à  $i = 0$  aux bornes d'une cellule élémentaire

SOFC et SOEC



$$E_{i=0}^{cellule} = -\frac{\Delta G_{H_2O}^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}$$

$\Delta G^0$  = Enthalpie libre standard de formation de l'eau

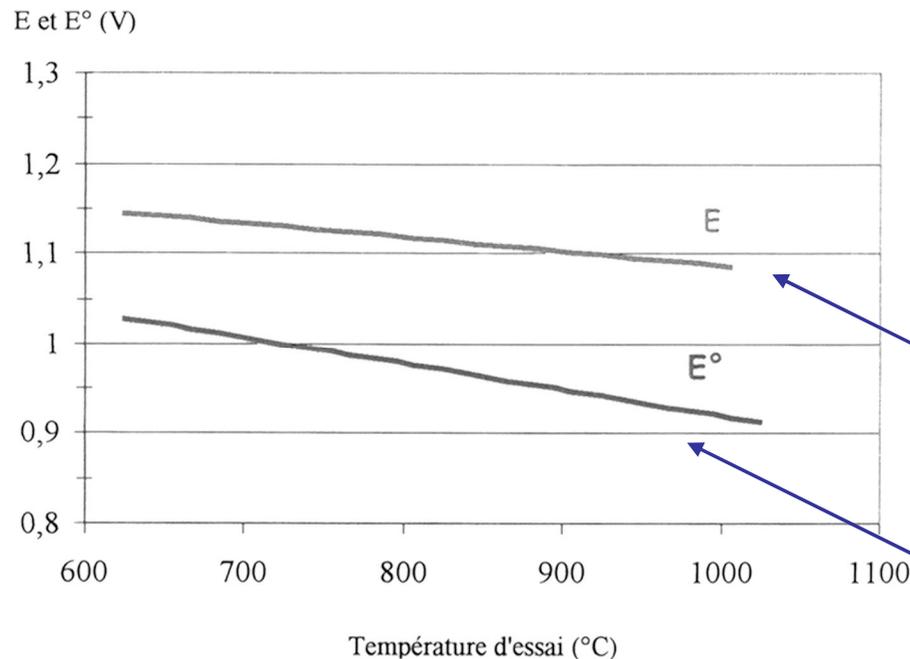
R = constante des gaz parfait

T = température en kelvin

$P_{O_2}$  = pression partielle d' $O_2$  à la cathode

$P_{H_2}$  = pression partielle d' $H_2$  à l'anode

$P_{H_2O}$  = pression partielle de  $H_2O$  à l'anode



Valeurs typiques pour SOFC :

$P_{H_2O} = 0,02$  atm

$P_{H_2} = 0,98$  atm,

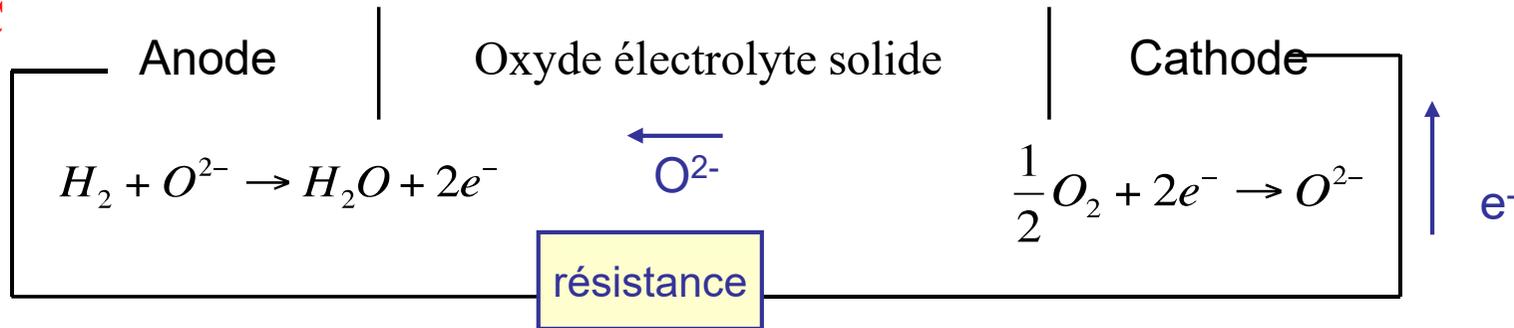
$P_{O_2} = 0,21$  atm

Condition standard:

$P_{H_2O} = P_{H_2} = P_{O_2} = 1$

✓ Comportement d'une SOFC et d'une SOEC sous courant

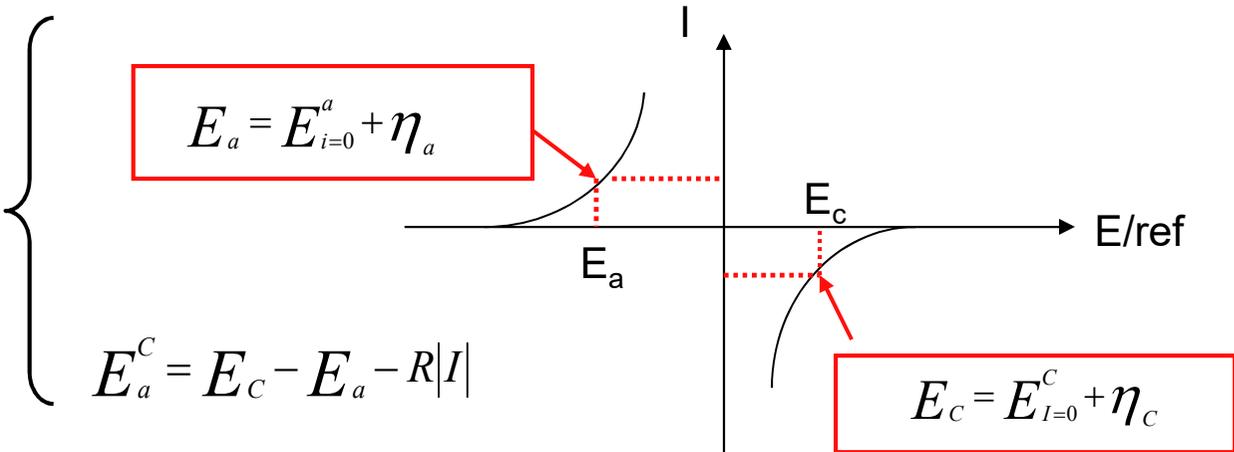
SOFC



o Tension sous courant dans le cas d'un électrolyte conducteur ionique pur

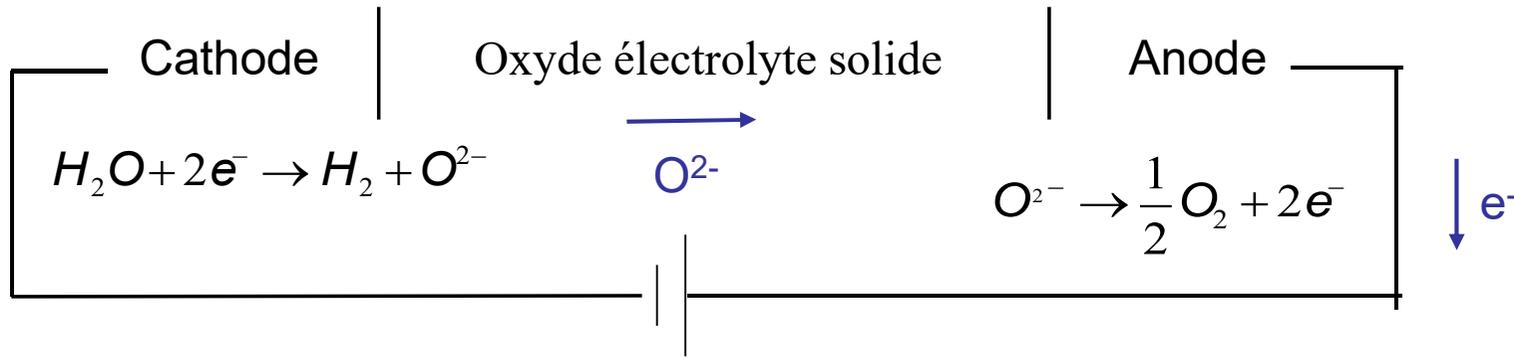
$$E_a^C = E_{i=0}^{Cellule} + \eta_c - \eta_a - R|I|$$

Détermination à partir des courbes de polarisation anodique et cathodique



✓ Comportement d'une SOFC et d'une SOEC sous courant

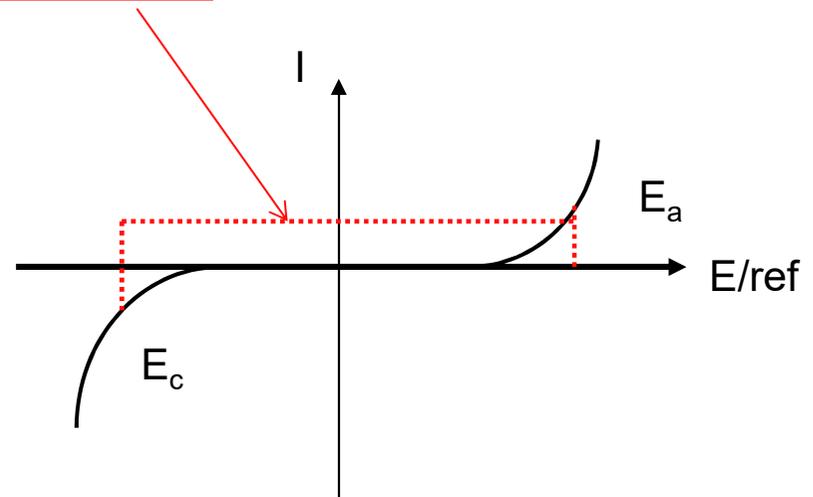
SOEC



o Tension sous courant dans le cas d'un électrolyte conducteur ionique pur

$$E_c^a = E_{i=0}^{Cellule} + \eta_a - \eta_c + R|I|$$

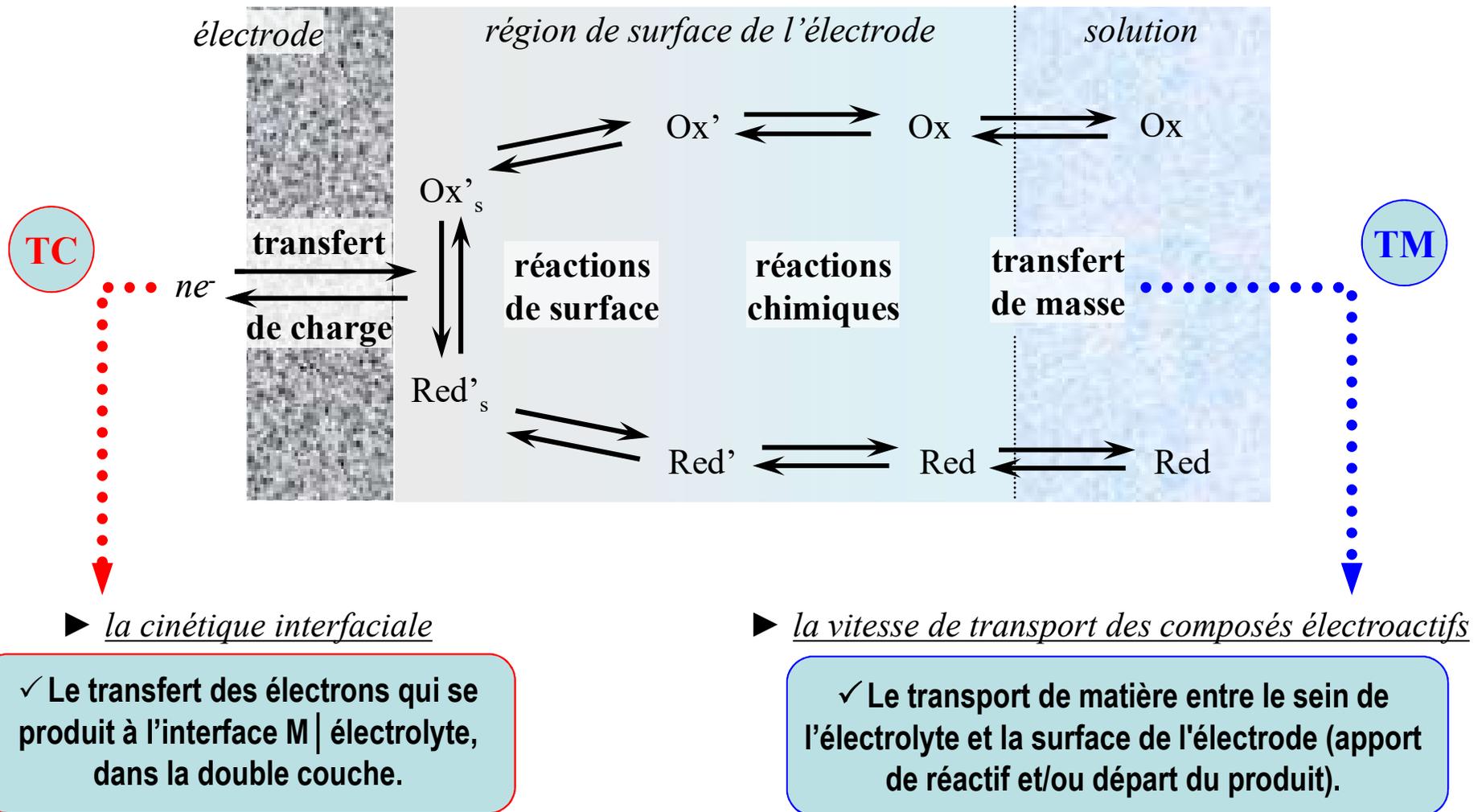
Détermination à partir des courbes de polarisation anodique et cathodique



# Mécanismes des réactions électrochimiques : limitation des cinétiques

## Les différents étapes élémentaires d'une réaction électrochimique.

✓ De nombreux phénomènes peuvent intervenir lorsqu'un courant traverse une interface électrochimique. Ainsi, le courant est souvent limité (totalement ou en partie), à la fois par :



## Limitation par la cinétique de transport des espèces électroactives

- ✓ *Nous allons ici nous intéresser à ce qui se passe en amont ou en aval des réactions interfaciales et de la réaction de transfert d'électrons.*
  - ↳ *Il s'agit essentiellement de processus de transport des espèces entre le sein de l'électrolyte et l'interface avec l'électrode.*

### ✓ **Transfert de masse :**

- *par migration : déplacement des ions sous l'effet du champ électrique (gradient de potentiel électrostatique)*

*Rem : Lorsqu'une solution contient un électrolyte support, la contribution des espèces électroactives au courant de migration est négligeable*

- *par diffusion : déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés (sous gradient de potentiel chimique).*

*La réaction électrochimique provoque une variation des concentrations des espèces au voisinage de l'électrode, il résulte donc que la concentration n'est pas la même à la surface de l'électrode et au sein de la solution. Ce mode de transport ne concerne, en première approximation, que les espèces électroactives, les autres gardant à priori une concentration uniforme dans le milieu.*

- *par convection : les déplacements dus à des phénomènes autres que migration et diffusion, dus au mouvement d'ensemble du fluide constitué par l'électrolyte.*

***Electrolyte solide : pas de convection***

## Transport de matière

### Equation de Nernst-Planck

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i F \frac{D_i C_i}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + C_i v_f$$

$$J = \underbrace{-\sum_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}}_{\text{diffusion}} - \underbrace{\left( \frac{F}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \sum_i z_i D_i C_i}_{\text{migration}} + \underbrace{v_f \sum_i C_i}_{\text{convection}}$$

• *Première loi de Fick*

- ✓ *L'équation de Nernst-Planck fait apparaître trois termes, correspondants chacun aux 3 modes de transport possibles : on retrouve, pour le terme décrivant le transport par **diffusion**, la première équation (ou loi) de Fick ; le deuxième terme caractérise le flux dû à la **migration** des espèces sous l'action du champ électrique régnant dans la zone de l'espace considérée ; enfin, le troisième terme n'intervient qu'en présence d'un mouvement de **convection** forcée, imprimant à l'ensemble du fluide une vitesse  $v_f$*

# Transport de matière

## DIFFUSION

- Expression du flux  $J_i$  et de la concentration  $C_i$  de l'espèce  $i$ , en fonction de la distance  $x$  à l'électrode et du temps  $t$  : **cas du régime stationnaire :**

un régime stationnaire est susceptible de s'établir entre la consommation du réactif à l'électrode du fait de la réaction électrochimique et son renouvellement par apport de matière, lorsque c'est la cas, la **réponse courant/tension n'évolue pas dans le temps.**

$$\forall i \quad \frac{\partial J_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad \text{mais éventuellement } \frac{\partial C_i}{\partial x} \neq 0$$

Le flux  $J_i$  est alors constant dans toute la zone où règne le gradient de concentration ( $0 < x < \delta$ ) :

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}$$

$$(0 \leq x \leq \delta)$$

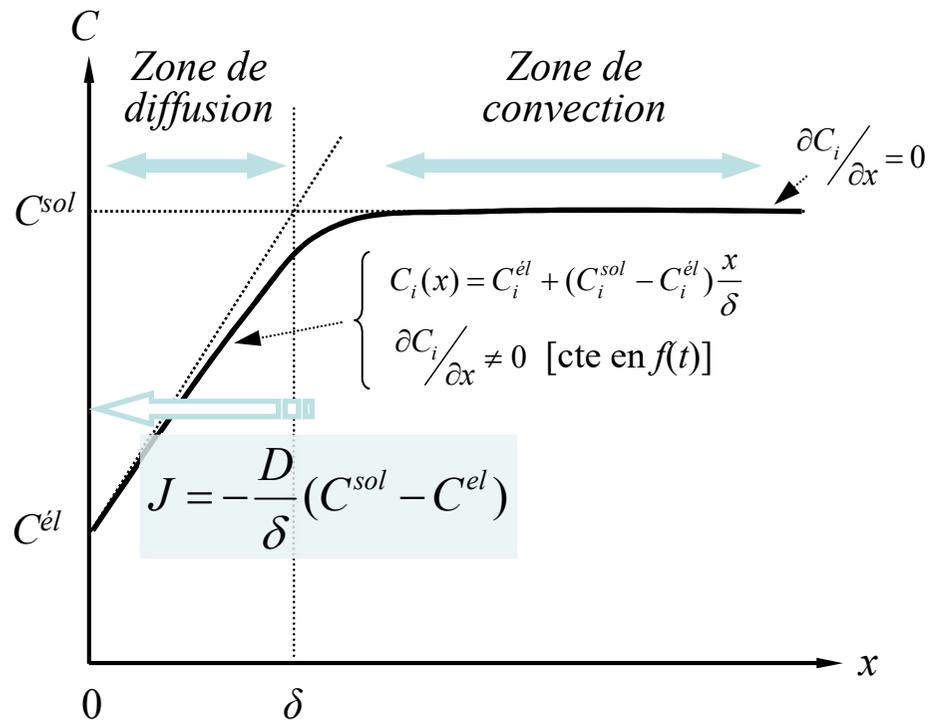
$$J_i^{él} = J_i(x=0) = -\frac{D_{Ox}}{\delta} (C_i^{sol} - C_i^{él}) = -m_i (C_i^{sol} - C_i^{él})$$

• constante de vitesse de diffusion de l'espèce  $i$ .

# Transport de matière

## DIFFUSION

**■ Expression du flux  $J_i$  et de la concentration  $C_i$  de l'espèce  $i$ , en fonction de la distance  $x$  à l'électrode et du temps  $t$  : cas du régime stationnaire.**



$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$$

✓ Le flux de l'espèce  $i$  à l'électrode est proportionnel à la différence de concentration de l'espèce entre l'interface et le sein de la solution, avec un coefficient de proportionnalité  $m_i$  qui a la dimension d'une constante de vitesse (il s'agit de la vitesse de diffusion de l'espèce).

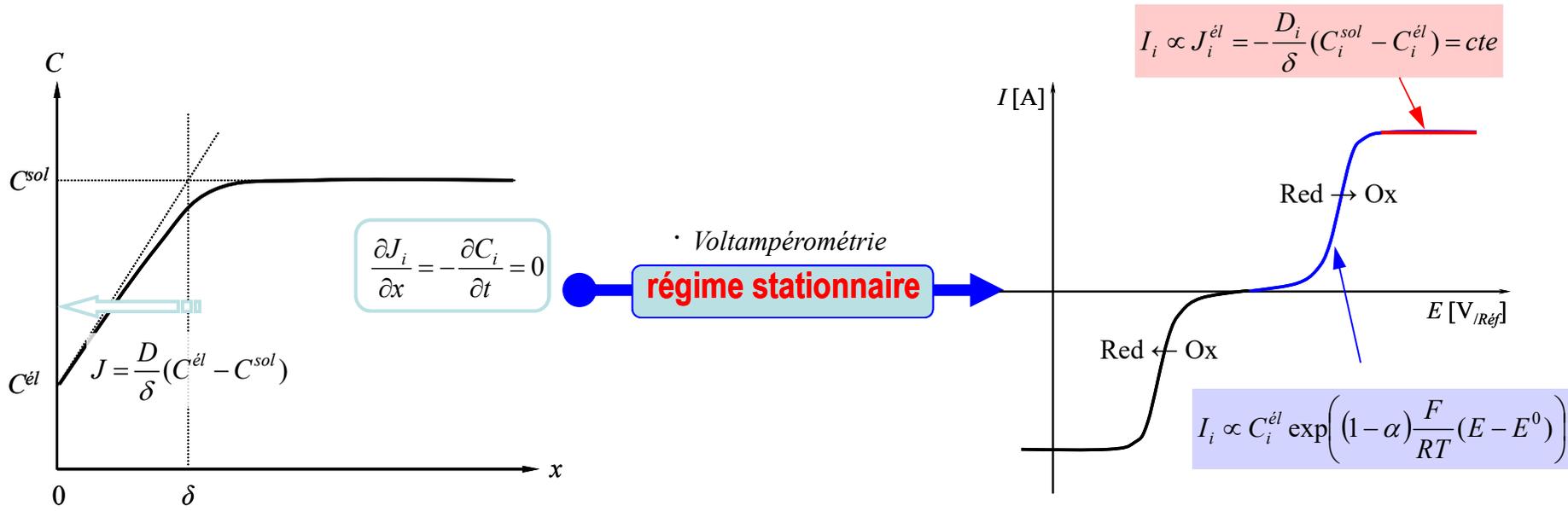
✓ Dans les conditions de diffusion stationnaire, le flux à l'électrode est maximale lorsque les conditions de potentiel à l'interface sont telles que le réactif est instantanément consommé à l'électrode :  $C_i^{él} = 0$ .

✓ Ce flux maximal (appelé flux limite) est alors directement proportionnel à la concentration du réactif au sein de la solution  $\Rightarrow$  en présence des deux espèces d'une couple rédox :

$$\begin{aligned} J^{\ell,an} &= m_{\text{Red}} C_{\text{Red}}^{sol} \\ J^{\ell,cat} &= -m_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^{sol} \end{aligned}$$

# Transport de matière

## Limitation par la diffusion



✓ Dans les conditions de diffusion stationnaire, le flux à l'électrode est maximale lorsque les conditions de potentiel à l'interface sont telles que le réactif est instantanément consommé à l'électrode :

$$J^{l,an} = m_{Red} C_{Red}^{sol}$$

$$J^{l,cat} = -m_{Ox} C_{Ox}^{sol}$$

## Tranfert de charges et transport de matière : conclusion

- ✓ *La réaction électrochimique élémentaire  $v_{\text{Ox}}\text{Ox} + ne^- \leftrightarrow v_{\text{Red}}\text{Red}$  combine donc deux phénomènes de nature et de vitesses différentes :*
- ▶ *le transfert de charge (TC) à l'interface ;*
  - ▶ *le transport de matière (TM), qui permet « l'approvisionnement » en réactifs à l'électrode et « l'évacuation » des produits.*

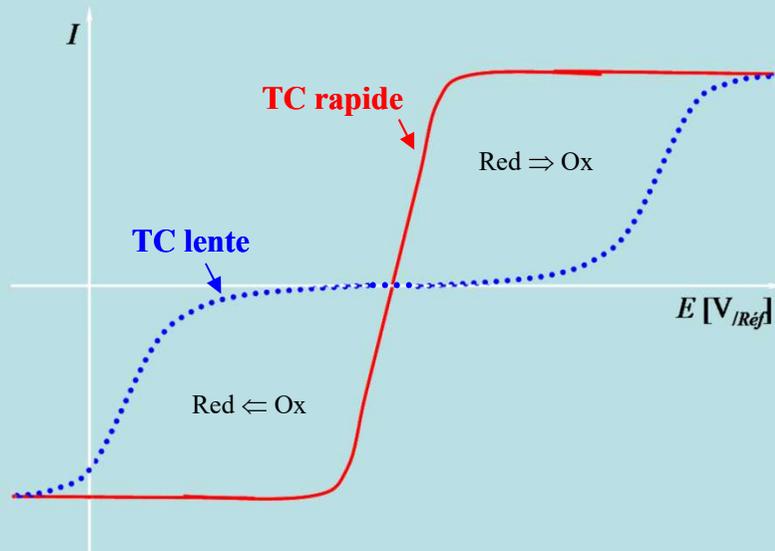
*Ces deux phénomènes interviennent de manière successive au cours de la réaction électrochimique. On a ainsi un processus « en série », où les deux phénomènes présentent a priori des constantes de vitesse différentes qui vont conduire à l'obtention des deux types de courbes ci-après :*

## ● Conclusion

### ■ Les courbes intensité-potentiel obtenues en régime stationnaire présentent deux types d'allures caractéristiques :

#### ✓ *En présence de limitation par le transport de matière :*

on observe des paliers traduisant l'existence d'un courant limite, lequel intervient d'autant plus tôt (en potentiel) que le TC est rapide.



#### ✓ *En l'absence de limitation par le transport de matière :*

on observe une croissance exponentielle du courant en fonction du potentiel, conformément à la cinétique de Butler-Volmer.

