

## Réacteurs électrochimiques et génie chimique : distribution de courant et de potentiel

par R. Routié et G. Lacoste

(Laboratoire de recherche et développement en génie chimique,  
L.A. C.N.R.S. 192, Institut du Génie Chimique, Chemin de la  
Loge, 31078 Toulouse Cedex)

### Nomenclature

C :	Concentration d'un constituant, mole . m <sup>-3</sup> .
D :	Coefficient de diffusion, m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> .
F :	Constante de Faraday, 96 500 C.
G :	Enthalpie libre, J.
j :	Densité de courant électrique, A . m <sup>-2</sup> .
L :	Grandeur géométrique caractéristique, m.
m :	Nombre d'électrons transférés.
N :	Courant d'un constituant, mole . m <sup>-2</sup> . s <sup>-1</sup> .
n :	Nombre de moles d'un constituant, mole.
$\vec{n}$ :	Vecteur unitaire normal à la surface.
P :	Pression, P.
R :	Constante des gaz parfaits, J . (K) <sup>-1</sup> .
T :	Température absolue, K.
u :	Mobilité d'un constituant, m <sup>2</sup> . mole . J <sup>-1</sup> . s <sup>-1</sup> .
v :	Vitesse de l'électrolyte, m.
z <sub>i</sub> :	Électrovalence algébrique.
α <sub>a</sub> , α <sub>c</sub> :	Coefficients de transfert.
η :	Surtension de surface, V.
μ :	Potentiel électrochimique, J . mole <sup>-1</sup> .
μ :	Potentiel chimique, J . mole <sup>-1</sup> .
∅ :	Potentiel électrique, V.

La fascination, comme tout aussi bien l'aversion, qui peut apparaître lorsqu'on examine, d'un premier abord, les réacteurs électrochimiques, tient, pour une grande part, dans le nombre élevé des phénomènes rencontrés, leur complexité et leur étroite interpénétration. Ceci a bien justifié le fait qu'on ait préconisé « le rôle essentiel d'un enseignement pluridisciplinaire adapté à la formation des équipes de recherches » qui doivent traiter de tels problèmes. Il est certain que le succès d'une production électrochimique est une conséquence de l'étroite association de l'électrochimie à bien d'autres disciplines : sciences des matériaux, mécanique des fluides, chimie organique ou des macromolécules... et qu'il dépend fortement des moyens qui lui ont été donnés, en particulier au niveau de l'efficacité des équipes.

Dans la mesure où l'étude des réacteurs électrochimiques touche un domaine où a lieu un procédé dans lequel la matière est traitée en vue d'un changement d'état, d'énergie, ou encore d'une variation de composition, il semble normal que le génie chimique regarde de très près à de tels réacteurs.

S'il ne peut, comme nous venons de le voir, répondre tout seul aux problèmes rencontrés, il peut cependant essayer de proposer une certaine dynamique qui est la sienne et qu'il applique déjà aux réacteurs chimiques classiques, si tant est qu'il existe entre ces types de réacteurs une approche commune.

En fait, c'est bien parce qu'un réacteur électrochimique fait appel aux mêmes disciplines de base qu'un réacteur chimique, c'est-à-dire, thermodynamique, cinétique, optimisation... que le génie chimique se doit de s'intéresser à lui et de le considérer comme partie intégrante de son activité.

L'objet de la présente note est de montrer comment les bases

scientifiques du génie chimique s'appliquent parfaitement bien au transfert de matière et d'électricité dans un réacteur électrochimique, et comment il est dès lors possible de dégager les caractères spécifiques de ces réacteurs. Bien sûr, cet exemple a été plus particulièrement choisi parce que de nombreux travaux et déjà

quelques réflexions ont été apportées à ce problème et qu'ainsi s'offre la possibilité de le traiter dans le sens que nous proposons ici. Il va de soi qu'il doit en être de même de tout autre sujet, comme par exemple les principes de similitude, les branchements technologiques, la modélisation, etc.

## 1. Grandeurs décrivant le réacteur électrochimique

Comme pour n'importe quel réacteur chimique, dans le cas d'une cellule électrochimique, la question qui se pose est de savoir quel est le nombre de grandeurs physiques et chimiques qui est nécessaire et suffisant pour décrire l'état de la matière en tout point de l'unité d'opération, et notamment à l'entrée et à la sortie du réacteur. Entre ces différentes grandeurs, existent des relations formant un groupe d'équations qui doit contenir le maximum d'informations associées à un nombre minimal de grandeurs. D'un point de vue pratique, l'ingénieur de génie chimique, s'occupant de réacteurs électrochimiques, recherchera, lui aussi, le système de base des caractéristiques importantes de la matière. C'est là, avant tout, un problème de thermodynamique.

Brièvement, rappelons que l'expression de la variation de l'énergie interne d'une phase composée de  $n$  constituants montre que cette énergie interne renferme  $n + 2$  variables extensives qui sont l'entropie, le volume et le nombre de moles des constituants; le système de base, énoncé plus haut, doit donc posséder  $n + 2$  grandeurs. Cependant, en considérant, d'une part, l'équation de Gibbs-Duhem et, d'autre part, les expressions des « forces motrices » des différents « courants » à travers la cellule, comme il le sera montré par la suite, l'habitude est prise de choisir entre  $n + 1$  variables intensives de la phase et une grandeur extensive, la masse  $m$ . Les variables intensives sont généralement :

$$P, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-3} \quad (I)$$

où  $P$  est la pression définie en thermodynamique et utilisée en mécanique,  $T$  est la température thermodynamique identique à la température déterminée expérimentalement; enfin  $\mu_i$  est le potentiel chimique du constituant  $i$ , défini comme une enthalpie libre molaire partielle, propriété de la phase comme résultant du fait qu'elle renferme le constituant  $i$ .

Le choix de ces variables est, dans la pratique de l'ingénieur chimiste, justifié par le fait que les « forces motrices » ou puissances propulsives des principaux « courants » à l'intérieur du réacteur (masse, composant de masse, chaleur...) sont proportionnelles aux gradients de ces variables intensives — pression, potentiel chimique, température... En cela, l'explication est elle aussi thermodynamique; en particulier la vitesse d'augmentation de l'entropie devient nulle lorsque ces gradients disparaissent, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a plus de forces motrices : le système est alors à l'équilibre.

Une des particularités essentielles des systèmes électrochimiques est de raisonner sur des constituants chargés électriquement et non plus sur des constituants neutres, comme c'est le cas habituellement dans les réacteurs chimiques classiques. Il en résulte, comme conséquence, le remplacement du potentiel chimique  $\mu_i$  par le potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_i$ , et dont la définition imite celle de  $\mu_i$ . On écrira, toujours :

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (II)$$

## 2. Le principe de continuité

Dans les calculs de l'ingénieur, les principes de conservation sont nécessaires pour établir des bilans et pour permettre le contrôle d'une unité d'opération ou de fabrication. Chaque principe assure, d'autre part, le calcul d'une inconnue. Pour un système en écoulement, ou un constituant en déplacement, comme c'est le cas en ce qui concerne les entités électriques présentes dans les cellules électrochimiques, les principes de conservation sont exprimés par les principes de continuité.

Ainsi, le nouveau travail (nouveau, par suite de la charge électrique que porte le constituant) mis en jeu lors de l'introduction de  $dn_i$  moles de constituant  $i$ , prises initialement au potentiel électrochimique zéro, dans un conducteur où ce potentiel est  $\bar{\mu}_i$  est donc  $\bar{\mu}_i dn_i$ , à condition que cette opération soit réversible et s'effectue à  $T, P$  et  $n_j$  constants. Il convient de remarquer d'ailleurs, qu'il n'est pas possible, à cause du principe d'électronéutralité, d'introduire  $dn_i$  moles de constituant  $i$  chargé électriquement sans toucher à la concentration des autres constituants présents. On montre, cependant, qu'il est possible de définir un potentiel électrochimique virtuel qui, à un facteur constant près, se comporte comme un potentiel thermodynamique vrai; comme, de plus, les potentiels thermodynamiques n'interviennent, dans les équations de base, que sous forme de gradients, ce facteur constant disparaît.

Il est classique, bien qu'il ne s'agisse là que d'une représentation conventionnelle, d'explicitier le potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_i$  comme la somme de deux termes relatifs l'un aux interactions chimiques et l'autre aux interactions électrostatiques, soit :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (III)$$

où  $z_i$  est l'électrovalence algébrique du constituant  $i$ ;  $F$  est le nombre de Faraday et  $\phi$  représente le potentiel électrostatique interne (ou de Galvani) de la phase.

La force motrice, responsable du courant de composant de masse, se trouve alors scindée en deux parties : l'une, classique, proportionnelle au gradient de potentiel chimique, et l'autre nouvelle en ce qui concerne l'examen des réacteurs électrochimiques et qui est proportionnelle au gradient de potentiel électrostatique qui peut exister en un point de la cellule.

Les différentes grandeurs pouvant caractériser le réacteur électrochimique étant définies, il convient alors, à ce stade, de rechercher les types d'équations susceptibles de représenter l'état du système en tout point de ce réacteur. Par analogie avec un réacteur classique, interviennent alors des relations issues des principes de conservation (ou de continuité) ou bien encore des différents courants dans le réacteur. En génie chimique, il existe trois grandeurs pour lesquelles le principe de conservation est satisfait : masse, énergie (chaleur) et quantité de mouvement; de même, un système peut être entièrement caractérisé par quatre courants : masse, masse d'un composant, chaleur et quantité de mouvement. Dans la présente note, et parce que cela ne caractérise pas plus particulièrement le réacteur électrochimique, nous laissons de côté les aspects chaleur et quantité de mouvement, pour ne nous occuper que du courant de masse ou de masse d'un composant. Cela conduit naturellement à déterminer, en tout point du réacteur, la distribution du courant électrique; et comme, d'autre part, la force motrice agissante sur un constituant est liée au potentiel électrique, le problème de la distribution de ce potentiel se trouve posé également.

Pareillement à un constituant d'un réacteur chimique classique, le principe de continuité appliqué à un constituant chargé électriquement s'écrit :

$$\text{div} \cdot \vec{N}_i = 0 \quad (IV)$$

où  $\vec{N}_i$  est le courant d'un constituant  $i$  sous l'action de forces motrices. Cette équation traduit le fait qu'on est en régime station-

naire et qu'aucun terme source n'est présent, ce qui est bien le cas lorsque le constituant est situé dans l'électrolyte, à une distance suffisamment éloignée des électrodes où les réactions électrochimiques se produisent. Comme, d'autre part, le courant de constituants chargés électriquement caractérise le courant électrique de densité  $j_i$ , telle que :

$$\vec{j}_i = z_i F \vec{N}_i \quad (V)$$

l'équation de continuité devient :

$$\text{div } \vec{j}_i = 0 \quad (VI)$$

### 3. Courant de masse d'un composant

La relation V montre comment, au courant de masse  $\vec{N}_i$  d'un constituant, est associé le courant électrique  $\vec{j}_i$ . Les courants de masse de constituant caractérisent les systèmes en écoulement. L'application du principe de conservation de la masse permet alors d'énoncer directement que la somme des courants de masse des composants est égal au courant de masse total du système. Pour des constituants chargés électriquement, cela se traduit par l'expression du courant total  $\vec{j}_T$ , soit :

$$\vec{j}_T = \sum \vec{j}_i \quad (VII)$$

En fait, ce qui est important ici, c'est d'examiner la nature du courant, c'est-à-dire d'énoncer et de traduire sous l'action de quelle force se déplace le constituant.

En ce qui concerne la densité de courant convectif  $\vec{j}_{i(c)}$ , on l'obtient ici aussi, classiquement, en multipliant la densité  $C_i$  correspondante du constituant par la vitesse  $\vec{v}$  du déplacement, soit :

$$\vec{j}_{i(c)} = C_i \cdot \vec{v} \quad (VIII)$$

Le courant de diffusion s'établit habituellement, en considérant que la force qui agit sur le constituant est le gradient du potentiel chimique. D'après ce que nous avons vu plus haut, il convient de remplacer ce dernier par le gradient de potentiel électrochimique. Si l'on considère l'électrolyte comme une solution idéale, l'expression de cette force motrice prend alors, d'après la relation III, la forme :

$$-\frac{RT}{C_i} \cdot \text{grad } C_i - z_i F \text{ grad } \phi \quad (IX)$$

### 4. Le courant de transfert

Les relations établies ci-dessus sont seulement valables au sein de l'électrolyte. Au niveau des électrodes, les phénomènes qui se produisent ne peuvent plus être décrits par des fonctions continues. On les exprime généralement par des équations fondées sur l'expérience. De même qu'il existe, par exemple, une théorie du double film applicable aux réacteurs chimiques et entre deux phases, il existe ici la théorie de la double couche. Nous n'entrerons pas dans les détails d'un tel sujet, car l'ingénieur a, théoriquement, seulement besoin d'avoir l'équation de transfert et non de connaître son mécanisme intime. Il faut noter, cependant, que cette question soulève un problème de choix d'électrode, qui ne peut être résolu qu'au prix d'une extériorisation vers les sciences des matériaux qui détiennent généralement les moyens de synthèse et les connaissances de base. Cet acte de recherche fait aussi partie du domaine de l'activité de l'ingénieur qui s'occupe de réacteur électrochimique.

Aux frontières isolantes de l'électrolyte, les gradients normaux de concentration et de potentiel sont nuls :

$$\text{grad } C_i = \text{grad } \phi = 0 \quad (XII)$$

En tout point de la surface de transfert électrode-électrolyte, il y a égalité entre le courant de masse du constituant électroactif et le courant de transfert de charge. Pour une espèce réagissant à

relation qui traduit le fait que le vecteur densité de courant a un flux conservatif, ou encore que l'intensité de courant électrique a même valeur à travers toutes les sections d'un même tube de courant.

Comme il vient d'être signalé, mis à part le cas d'électrodes poreuses ou volumiques, il n'y a généralement pas dans l'électrolyte de composants qui prennent naissance ou qui disparaissent. Les termes sources, ou puits, soit encore les dérivés du courant de masse d'un constituant par rapport au volume, n'interviennent donc pas dans l'équation VI.

où R est la constante des gaz parfaits. D'autre part, en admettant un régime laminaire et en définissant la mobilité  $u_i$  du constituant  $i$  comme étant le rapport de sa vitesse uniforme par la force qui lui est appliquée, l'expression du courant  $\vec{N}_i$ , relative à la force motrice donnée par l'équation IX, devient :

$$\vec{N}_i = -RTu_i \cdot \text{grad } C_i - z_i F u_i C_i \cdot \text{grad } \phi \quad (X)$$

La relation de Nernst-Einstein, faisant apparaître le coefficient de diffusion  $D_i = u_i RT$  dans l'expression X, montre qu'au terme classique de diffusion que l'on rencontre habituellement, vient se superposer ici un terme dit de « migration » sous l'action d'un gradient de potentiel électrique  $\phi$ . Finalement, l'expression complète du courant de masse  $\vec{N}_i$  s'écrira :

$$\vec{N}_i = z_i F u_i C_i \text{ grad } \phi - D_i \text{ grad } C_i + \vec{v}_i \quad (XI)$$

équation qui montre les trois origines physiques du déplacement. En particulier, la mobilité du constituant est la même dans le cas de la diffusion et dans le cas de la migration électrique, le processus physique de déplacement étant en effet identique et ne présupant pas de la nature de la force motrice.

Il est à remarquer, et c'est très souvent le cas dans la pratique, que l'équation XI ne s'applique que pour des solutions diluées. Dans le cas de solutions concentrées, l'équation de masse d'un constituant devient nettement plus compliquée, parce qu'elle relie la force motrice à une combinaison linéaire d'équations de traînée, alors qu'il n'en existe qu'une seule en milieu dilué et qui résulte du seul solvant.

l'électrode, on écrira :

$$(z_i^2 F^2 u_i C_i \text{ grad } \phi) \cdot \vec{n} + (z_i F \cdot D_i \text{ grad } C_i) \vec{n} = A(C_i) \cdot B(\phi) \quad (XIII)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface de transfert, orienté vers l'électrolyte. On préjuge, *a priori*, de la forme de cette équation en admettant que les variables de concentration et de potentiel  $y$  sont séparées, ces variables dépendant uniquement des valeurs locales de  $C_i$  et  $\phi$ . On peut, par exemple, admettre l'approximation de Tafel :

$$j = j_0 \left[ \exp \cdot \frac{\alpha_a m F}{RT} \eta - \exp \frac{\alpha_c m F}{RT} \eta \right] \quad (XIV)$$

où  $j_0$  est la densité de courant d'échange fonction de la concentration ;  $\eta$  est la surtension électrique ;  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  représentant respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique,  $m$  le nombre d'électrons transférés.

Il faut remarquer, tout d'abord, que dans l'équation XIII ne figure pas le terme convectif, car, au niveau de l'électrode, la vitesse d'écoulement tend vers zéro. Ensuite, pour une espèce non électroactive, électrolyte support en particulier, l'équation XIII s'écrit avec un

deuxième membre égal à zéro; il doit donc y avoir un gradient d'espèce indifférente au voisinage de l'électrode, par exemple, une concentration d'ions positifs plus importante au niveau de la cathode

## 5. Les équations donnant la distribution du courant électrique

Il est habituel en génie chimique d'introduire l'expression du courant de composant dans l'équation de continuité. Procédant ainsi, nous obtenons la relation :

$$-z_i F u_i \operatorname{div}(\vec{C}_i \operatorname{grad} \varnothing) - D_i \operatorname{div}(\operatorname{grad} C_i) + v \operatorname{grad} C_i = 0 \quad (\text{XV})$$

qui doit être associée aux relations de transfert afin d'obtenir le système d'équations permettant de décrire l'unité d'opération.

Une des particularités des systèmes électrochimiques réside dans le fait que dans ce système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, les termes de concentration et de potentiel sont explicitement couplés dans toutes les équations. La répartition spatiale de la concentration ne peut donc, *a priori*, être connue indépendamment de la répartition de potentiel et vice-versa. Ce système d'équations n'est donc pas susceptible, dans un premier temps, de recevoir une solution mathématique analytique.

Il est cependant connu que, dans quelques cas particuliers, les termes de concentration et de potentiel sont découplables. C'est le cas par exemple des électrolytes binaires où le processus utilisé par Levich conduit à remplacer les deux équations aux dérivées partielles relatives au transport des deux ions de l'électrolyte binaire par une seule équation aux dérivées partielles en concentration, sans aucun terme de potentiel : c'est l'équation classique de la diffusion convective. Un même résultat est obtenu pour l'espèce électroactive en présence d'un électrolyte support en solution. Cependant, dans les deux cas, il faut bien noter que, si les termes de concentration et de potentiel sont bien découplés au niveau des équations différentielles valables au sein de l'électrolyte, c'est-à-dire au niveau des équations de conservation et de courant de composant, ces termes restent encore couplés dans les équations de transfert, qui peuvent ici être considérées comme des conditions aux limites des équations précédentes.

Quoiqu'il en soit, il est habituel de ranger les systèmes électrochimiques en deux classes extrêmes : les systèmes où la chute ohmique peut être minimisée et, à l'opposé, les systèmes où il est possible de négliger les variations de concentrations. Dans le premier cas, on dit qu'on a affaire à des problèmes de diffusion convective; dans le deuxième cas, à des problèmes de distribution de potentiel.

### 5.1. Les problèmes de diffusion convective

Il s'agit donc de systèmes électrochimiques où la chute de potentiel dans l'électrolyte peut être négligée. Ceci s'applique, comme nous l'avons vu à des espèces ioniques mineures présentes dans une solution contenant un électrolyte support. On opère généralement au courant limite. En effet, dans ce dernier cas, de fortes différences de potentiel entre l'électrode et la partie de l'électrolyte au contact de cette électrode n'ont que de très faibles répercussions sur la densité locale du courant; on a donc affaire à une répartition uniforme de la densité du courant électrique, et la distance géométrique entre deux points des deux électrodes du réacteur n'intervient pratiquement pas : on a donc minimisé la différence de potentiel ohmique par rapport au transport de diffusion convective.

L'équation régissant ce transport s'obtient, ici, en négligeant donc le terme  $\operatorname{grad} \varnothing$  dans l'équation XV, soit :

$$-D_i \operatorname{div}(\operatorname{grad} C_i) + v \cdot \operatorname{grad} C_i = 0 \quad (\text{XVI})$$

Il reste cependant encore pour traiter analytiquement le problème à découpler les termes potentiel et concentration au niveau des conditions aux limites, dans les équations de transfert. Le problème se trouve simplifié ici en opérant au courant limite, où la concentration sur l'électrode est nulle.

qu'au sein de l'électrode par suite de la migration électrique; cette accumulation n'est cependant pas infinie par suite de l'apparition d'un courant de diffusion de sens contraire.

Dans ce cas, en effet, des problèmes identiques se retrouvent en génie chimique, impliquant des régimes laminaires ou turbulents avec des géométries particulières, au niveau des transferts de chaleur convectifs ou encore de masse convectif. Les solutions mathématiques sont identiques, et parce que ce genre de travaux a été particulièrement bien étudié, il est intéressant de transposer les nombreux résultats aux systèmes électrochimiques. Dans la pratique du calcul, lors des transferts de chaleur, si différentes données comme la viscosité, la densité, la conductivité sont relativement bien connues et tabulées, il n'en est pas de même des différentes propriétés des électrolytes industriels dont la composition est toujours complexe. En contrepartie, il est plus facile de mesurer un courant limite moyen sur une électrode qu'un transfert de chaleur à une paroi, par exemple.

Des solutions analytiques ont été ainsi proposées en ce qui concerne des problèmes électrochimiques tels que : le transfert de masse à une paroi d'un tube cylindrique (problème de Graetz), le transfert de masse dans un espace annulaire compris entre deux électrodes cylindriques concentriques, le transfert de masse à une paroi plane, à une électrode tournante à disque, la convection libre...

L'examen des résultats fait apparaître, comme expression du courant limite  $j_1$  des relations du type :

$$j_1 = \text{Cte} \cdot C^\alpha \cdot v_{\text{moy}}^\beta \cdot D^\gamma \cdot L^\delta \quad (\text{XVII})$$

où la concentration  $C$  à l'intérieur de l'électrolyte de vitesse moyenne  $v_{\text{moy}}$ , le coefficient de diffusion  $D$  de l'espèce électroactive ainsi que des paramètres  $L$  du réacteur sont affectés de différents exposants. Par comparaison des résultats obtenus et de ce qui se fait pour les autres types de réacteur, l'expression de  $j_1$  en fonction du coefficient de transfert  $k$  ( $j_1 = nFck$ ) ou encore la mise de cette expression sous la forme de nombres adimensionnels ( $\text{Sh} = A \cdot \text{Re}^a \cdot \text{Sc}^b$ ) sont d'un usage courant.

L'intérêt de la résolution de l'équation de la diffusion convective se retrouve à de nombreux niveaux : densité maximale de courant à une cote déterminée d'une électrode pour la déposition d'un métal avec un rendement maximal; phénomènes de convection naturelle le long d'une électrode; connaissance des coefficients de transfert; facteur décisif en ce qui concerne la structure de composés métalliques qui sont formés à l'électrode, etc.

### 5.2. Les problèmes de distribution de potentiel

Lorsque les gradients de concentration dans la solution peuvent être négligés, l'équation XV se résume alors à l'équation de Laplace

$$\operatorname{div}(\operatorname{grad} \varnothing) = 0 \quad (\text{XVIII})$$

et la carte de potentiel est donnée par la résolution de cette équation. De cette distribution, on déduira celle du courant à l'aide de la loi d'Ohm :

$$\vec{j}_i = -z_i^2 F^2 u_i \vec{C}_i \operatorname{grad} \varnothing = -\sigma_i \operatorname{grad} \varnothing \quad (\text{XIX})$$

où  $\sigma_i$  est la conductivité électrique de l'espèce  $i$ .

De la manière dont le problème est formulé, le cas de la distribution du potentiel dans un réacteur électrochimique est similaire à celui d'une distribution de température en milieu solide, où le potentiel électrique joue le rôle de la température, la densité de courant le rôle du flux de chaleur et où la conductivité électrique remplace la conductivité thermique.

Comme d'ailleurs pour les réacteurs chimiques, une particularité intéressante des systèmes électrochimiques réside dans la forme proposée pour l'équation de transfert au niveau des électrodes, et dont l'importance est primordiale quant aux conséquences pratiques sur le fonctionnement du réacteur.

Lorsque cette équation de transfert aux électrodes se présente de telle façon que la surtension de surface peut être négligée, la solution électrolytique adjacente à l'électrode est prise comme une équipotentielle sur laquelle la densité de courant électrique peut prendre n'importe quelle valeur. S'il en est bien ainsi aux deux électrodes par exemple, le courant électrique, obéissant à la loi d'Ohm, diminue avec le chemin à parcourir et, d'une façon générale, est exclusivement déterminé par la forme, les dimensions et les dispositions des électrodes ainsi que la géométrie générale du système. Cette « répartition primaire du courant » correspond donc à un problème de Dirichlet, c'est-à-dire, à la résolution d'une équation de Laplace à potentiel aux limites fixées. Cette résolution n'est relativement facile que lors de géométries simples, et l'on se reportera aux ouvrages mathématiques traitant de ce sujet. D'un point de vue pratique, on peut dire que, dans le cas de distributions primaires, les parties les plus inaccessibles d'une électrode reçoivent une densité de courant faible ; en contrepartie les extrémités des électrodes, les jonctions avec les parties isolantes, les angles saillants de ces électrodes reçoivent une densité électrique importante. Ainsi, d'une manière générale, une distribution primaire ne correspond pas à une répartition uniforme du courant dans le réacteur.

Lorsque l'équation de transfert à l'électrode est telle qu'elle présente une cinétique plus lente, de type linéaire ou encore de Tafel, ceci correspond alors à un problème différent de celui de Dirichlet, puisque le potentiel dans la solution électrolytique adjacente à l'électrode n'est plus fixe et dépend de la densité de courant. Il

## Conclusion

L'intérêt pratique de la distribution du courant électrique dans un réacteur électrochimique est évident. C'est, par exemple, la variation de cette distribution qui est responsable des inégalités de revêtement en galvanoplastie ; cette variation est encore responsable de surépaisseurs, de formation de dendrites créatrices de court-circuits internes, elle joue également un rôle en corrosion, électrodéposition, électroformage... Partout où un réacteur électrochimique est présent, la distribution de courant électrique doit être étudiée. En fait, dans la très grande majorité des cas pratiques, aucun calcul n'a jamais été effectué, le plus souvent parce que cela conduit, malgré la présence de calculateurs, à des problèmes d'une très grande complexité. Quoi qu'il en soit, l'examen de ceux-ci, d'un point de vue théorique, est extrêmement riche de conséquences, car il montre quels sont les paramètres déterminants lors de la bonne marche d'une opération, ou encore au moment de son démarrage ou lorsqu'une perturbation apparaît.

A cet effet, les bases scientifiques d'approche des réacteurs chimiques classiques sont celles qui s'appliquent aux réacteurs électrochimiques. Les équations de continuité et de courant des composants permettent, ici aussi, de poser le système de base parfaitement capable de décrire, du moins théoriquement, le réacteur. Les grandeurs employées pour cela sont les mêmes que celles utilisées habituellement en génie chimique. La présence de constituants chargés électriquement fait apparaître cependant en lieu et place du potentiel chimique, le potentiel électrochimique, et ceci constitue bien la principale spécificité de ces réacteurs ; cela constitue aussi la principale difficulté dans la résolution des équations de base du système électrochimique.

apparaît ainsi une résistance de surtension qui, lorsqu'elle concurrence nettement la résistance de l'électrolyte et lorsqu'on a affaire à une cinétique linéaire par exemple, fait que la résistance totale entre un point de l'anode et un point de la cathode est pratiquement constante et insensible à la distance qui sépare ces deux points. On aura alors affaire à une densité de courant plus uniforme que celle présentée par une distribution primaire, et qui sera appelée « distribution secondaire ». Dans le cas d'une condition aux limites imposée par une cinétique de Tafel, le résultat qualitatif ci-dessus reste toujours valable, puisque la résistance de surtension la plus grande correspond au plus fort courant, c'est-à-dire, là où, précisément en distribution primaire, la résistance de l'électrolyte est la plus faible. Une difficulté, cependant, peut apparaître au niveau de la différenciation entre surtension d'activation et surtension de concentration, et cela pour des microprofils sur l'électrode, et dans le cas où la grandeur géométrique caractérisant ces microprofils est nettement inférieure à la couche de diffusion. Des effets contraires peuvent alors contrecarrer l'action uniformisante quant aux densités de courant électrique. D'un point de vue résolution analytique, la complexité est telle que, la aussi, seuls les cas présentant une géométrie relativement simple ont été étudiés : disque, anneau, fente, profils triangulaires... La configuration des cellules industrielles est telle qu'il est préférable d'adapter une solution expérimentale comme, par exemple, la mesure de la quantité de métal déposé (lorsque le rendement en courant est connu) ou bien encore une mesure ponctuelle locale du courant sur l'électrode, à l'aide, par exemple, d'une sonde de courant.

A cette remarque d'ordre purement théorique, est associée, sur le plan pratique, l'apparition, en plus des capteurs de pression et de températures qui sont classiques, d'un capteur nouveau correspondant au potentiel électrique et qui est généralement constitué par une électrode de référence. Dans la mesure où l'indication que donne une telle électrode est associée directement au potentiel électrochimique d'un constituant présent dans l'électrolyte, ce capteur ne diffère en rien, quant à son sens, d'un thermomètre ou d'un manomètre, car il renseigne lui aussi, sur la valeur que possède une variable intensive, responsable en particulier d'un courant à l'intérieur du réacteur, du moins si elle varie d'un point à un autre de ce réacteur.

## Bibliographie

- P. Benedek, A. Laszlo, Les bases scientifiques du génie chimique, Dunod, Paris, 1972.
- R. Byron Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley and Sons, Inc., 1960.
- M. Guillou, Répartitions couplées du potentiel et des concentrations dans les cellules électrochimiques ; Thèse d'État, Paris, 1963.
- N. Ibl, Distribution du courant dans les systèmes électrochimiques, les techniques de l'ingénieur.
- V. G. Levich, Physicochemical hydrodynamics, Prentice Hall, Inc., 1962.
- J. Newman, Electrochemical systems, Prentice-Hall, Inc., 1973.
- C. Wagner, The scope of electrochemical engineering ; *Advances in electrochemistry and electrochem. eng.*, 1962, vol. 2.