



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'Hamed Bougara de Boumerdes-Algérie

Faculté des Sciences/ Département de Chimie



Domaine : Chimie

Polycopié de cours

Electrochimie fondamentale

Destiné aux étudiants Master I Chimie de l'environnement

Réalisé par :

M^{me}. BOUDIEB Naima

Grade : MCB

2023/2024

Avant propos

L'électrochimie est aujourd'hui une science qui, bien qu'apparaissant de moins en moins explicitement sous cette appellation, se situe souvent en arrière-plan de nombreuses problématiques scientifiques actuelles. Que ce soit dans le domaine des énergies nouvelles avec les batteries, piles à combustible et autres cellules solaires, de la chimie « verte » avec l'électrocatalyse, des nano et neurosciences avec les ultramicroélectrodes et la microscopie électrochimique ou encore de l'électronique moléculaire avec les jonctions molécule-métal, l'électrochimie est bien souvent présente et la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui régissent la problématique électrochimique est un passage obligé vers le développement de ces domaines à fort impact technologique et sociétal. C'est pourquoi il nous apparaît fondamental que l'électrochimie, située intrinsèquement à l'interface de multiples domaines de la physique et de la chimie et même de la biologie au travers de son utilisation.

Le plan de ce cours reprend le découpage en six chapitres : Chapitre I regroupe des notions générales sur l'électrochimie, le chapitre II interprète les phénomènes d'interfaces électrochimiques, le chapitre III explique les différentes mesures électrochimiques et le fonctionnement de cellules électrochimiques, le chapitre IV traite les cinétiques électrochimiques et les courbes de polarisation, chapitre V : résume la corrosion et la protection des métaux, le chapitre VI traite les générateurs électrochimiques, pile et batterie.

Ce polycopié s'adresse aux étudiants de master chimie de l'environnement, chimie organique, chimie des matériaux, et chimie analytique, aux étudiants des Écoles d'Ingénieurs.

Table de matière

Avant propos.....	I
Table de matière.....	II
Introduction générale.....	1
Notions générales d'électrochimie.....	2
I.1. Objet de l'électrochimie.....	2
I.2. Principaux équilibres ioniques.....	3
I.2.1. Les réactions oxydo-réduction.....	4
I.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction.....	4
I.2.3. Système électrochimique.....	6
I.2.4. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques.....	6
I.2.5. Électrode.....	7
I.2.6. Tension d'électrode.....	7
I.3. Électrode de référence.....	9
I.4. Tension d'électrode à l'abandon.....	10
I.5. Tension d'équilibre.....	10
I.5.1. Équilibre électrochimique.....	10
I.6. Pile et accumulateur.....	11
I.6.1. Pile.....	11
I.6.2. Accumulateur plomb-acide.....	12
I.6.2.1. Réactions principales de charge et de décharge.....	12
I.6.3. Pile à combustible hydrogène-oxygène.....	13
I.7. Electrolyseur.....	13
I.8. Lois de Faraday.....	14
I.8.1. Première loi de Faraday.....	15
I.8.2. Deuxième loi de Faraday.....	15
I.8.3. Charge des ions.....	16
Chapitre II : Etude de la structure de l'interface électrode/solution -Thermodynamique des réactions électrochimiques.....	17
I.8.4. Exploitation des lois de Faraday.....	17
II.1. Surface métallique.....	18
II.2. Contact métal-solution.....	19
II.3. Analogie électrique de la Double Couche.....	20
II.4. Modélisation de la double couche électrochimique.....	22
II.4.1. Modèle de Helmholtz.....	22
II.4.2. Modèle de Gouy-Chapman.....	22

II.4.3. Modèle de Stern.....	23
II.5. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst	24
II.6. Différents types d'électrodes.....	24
II.6.1. Electrode de première espèce $M_{(s)}/M^{n+}$	24
II.6.2. Electrode de seconde espèce.....	25
II.6.3. Electrode de troisième espèce.....	26
Chapitre III -Chaînes électrochimiques.....	27
III.1. Définitions	27
III.2. Electrode de référence	27
III.3. Types des chaînes	29
III.3.1. Chaîne à deux électrodes.....	29
III.3.2. Chaîne à trois électrodes.....	30
III.3.3. Chaîne à quatre électrodes.....	30
III.4. Chaîne électrochimique à l'abandon.....	31
III.4.1. Polarités des électrodes.....	31
III.4.2. f.e.m d'une chaîne	31
III.5. Chaîne électrochimique sous courant	32
III.5.1. Courant, densité de courant	32
III.5.2. Convention sur le courant.....	32
III.5.3. Polarisation des électrodes	33
III.5.4. Anode, cathode.....	34
III.5.5. d.d.p aux bornes d'une chaîne sous courant	35
III.5.6. Caractéristique I, U d'une chaîne	35
III.5.7. Caractéristique I, E ou i, E d'une électrode dans une chaîne	35
III.6. Types de fonctionnement d'une chaîne	35
III.7. Potentiostat et montage à trois électrodes.....	36
III.7.1. Montage à trois électrodes.....	36
III.7.2. Schéma de principe du potentiostat.....	37
III.8. Les différentes configurations de mesure	38
III.8.1. Mesure à potentiel contrôlé fixe	38
III.8.2. Mesure à potentiel contrôlé variable	39
III.8.3. Mesure à courant imposé.....	39
Chapitre IV Aspect cinétique des réactions électrochimiques-Courbes intensité-potentiel $i=f(E)$	40
IV.1. Définition d'une réaction électrochimique	40
IV.2. Vitesse d'une réaction électrochimique.....	41

IV.2.1. Vitesse surfacique de réaction.....	41
IV.2.2. Lien avec l'intensité	42
IV.3. Courbes intensité-potentiel.....	43
IV.3.1. Conventions.....	43
IV.3.1.1. Situation d'équilibre.....	43
IV.3.1.2. Courant anodique	44
IV.3.1.2. Courant cathodique	44
VI.3.2. Interprétation cinétique des courbes.....	45
VI.3.2.1. Lien entre la vitesse de réaction et intensité.....	45
VI.3.3. Mécanismes des réactions électrochimiques.....	45
VI.3.3.1. Transfert d'électrons	45
VI.3.3.1. Transfert de matière	46
IV.3.3 Présence de plusieurs corps électrolysables.....	49
IV.3.4 Application : tracé d'une courbe intensité-potentiel	51
Chapitre V. Corrosion et protection des métaux.....	52
V.1. Définition de la corrosion	52
V.2. Importance économique de la corrosion	53
V.3. Différents types de la corrosion	53
V.3.1. Corrosion chimique (sèche).....	54
V.3.2. Corrosion biochimique	54
V.3.3. Corrosion électrochimique	55
V.4. Aspect morphologique de la corrosion	56
V.4.1. Corrosion généralisée	56
V.4.2. La corrosion localisée.....	57
V.5. Les facteurs de la corrosion	62
V.6. Moyens de protection contre la corrosion.....	62
V.6.1. Prévention par une forme adaptée des pièces.....	63
V.6.2. Protection par revêtement.....	63
V.6.2.1. Revêtements métalliques	63
V.6.2.2. Revêtements inorganiques non métalliques.....	64
V.6.3. Revêtements organiques.....	65
V.6.3.1. Peintures	65
V.6.3.2. Matières plastiques	66
V.6.4. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	66
V.6.4.1. Classement selon leur domaine d'utilisation.....	66
V.6.4.2. Classement selon la réaction partielle.....	67
V.6.5. Protection électrochimique	67

V.6.5.1. Protection cathodique :	67
V.6.5.2. Protection anodique	70
Chapitre VI. Piles, Batteries et accumulateurs.....	70
VI.1.Piles	71
VI.1.1. Un transfert spontané d'électrons.....	72
VI.1.2. Pile de Daniell.....	72
VI.1.3. Les potentiels d'électrodes	74
VI.1.3.1. La force électromotrice ou f.e.m. d'une pile	74
VI.2. Les batteries plomb-acide	74
VI.2.1. Les avantages pour l'avenir des accumulateurs plomb-acide par rapport aux autres technologies.....	76
VI.2.2. La technologie plomb-acide	79
VI.2.2. 1. Organes essentiels de l'accumulateur au plomb-acide.....	79
VI.2.3. Fonctionnement électrochimique de la batterie plomb-acide.....	81
VI.2.3.1. Réactions principales de charge et de décharge	81
VI.2.3.2. Réactions secondaires	83
VI.2.4. Les différentes technologies d'accumulateur au plomb-acide.....	84
VI.2.5. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb	85
VI.2.6. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur au plomb	87
VI.2.7. Les caractéristiques électriques d'une cellule électrochimique.....	87

Introduction générale

L'électrochimie suppose une association intelligente de matériaux différents, conduisant à une organisation de leur interface à l'échelle moléculaire ou atomique, organisation contrôlable par une action extérieure de nature électrique. L'électrochimie repose sur l'organisation de systèmes comportant deux électrodes conducteur électronique et un électrolyte conducteur ionique, système tel qu'il est possible de modifier ou de contrôler les champs électroniques aux interfaces. Ces derniers fixes en définitif la dimension minimale d'un dispositif électrochimique à une valeurs de quelques nanomètres. Nous sommes loin en générale avec nos cellules travaillant le plus souvent à l'échelle millimétriques, parfois micrométriques, mais les membranes de cellules nerveuses ont des dispositifs électrochimiques à cette dimension et que la nouvelle technique de microscopie à effet tunnel dépend de la réalisation par voie électrochimique d'électrode nanométrique.

La connaissance de l'électrochimie sera nécessaire à la compréhension des phénomènes à l'intérieur de phases le plus souvent à conduction ionique et des interphases qui leur sont associées. L'électrochimie a permis le développement de l'électricité; l'électricité a permis le développement des applications de l'électrochimie. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs),...etc. L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité, hydrodynamique.

Chapitre I :

Notions générales d'électrochimie

Chapitre I : Notions générales d'électrochimie

I.1. Objet de l'électrochimie

L'électrochimie étudie les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. On distingue deux systèmes importants :

- ✚ Les électrolyseurs : l'énergie électrique sert à provoquer des réactions électrochimiques.
- ✚ Les cellules galvaniques : elles transforment l'énergie chimique en énergie électrique.

Un système électrochimique est composé de deux électrodes (milieu à conduction électronique) plongeant dans un milieu électrolytique (milieu à conduction ionique) contenant éventuellement : membrane échangeuse d'ions, membrane semi-perméable,...etc.

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface métal-solution et on distingue :

- Les processus faradiques : ce sont des réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
- Les processus non faradiques : ceux-ci sont liés à l'existence d'une double couche (assimilable à un condensateur) à l'interface métal-solution et ils engendrent des courants capacitifs de charge ou de décharge.

I.2. Principaux équilibres ioniques

- **En milieu homogène**

a- Les réactions d'échange d'électrons (oxydo-réduction) : $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$

b- Les réactions avec échanges d'ions : $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+$ (réactions acido-basiques)

c- Les réactions avec échange ions et électrons simultanément.

- **En milieu hétérogène**

d- Les réactions de précipitation ou dissolution, exemple : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

e- Les réactions avec échange d'électrons entre ions de la solution et les atomes d'une autre phase : gazeuse ou solide (c'est un cas particulier de l'oxydo-réduction).

- **Réaction chimique** : une réaction chimique donnée lieu à une absorption ou un dégagement de chaleurs : effet thermique de la réaction.
-

- **Réaction électrochimique**

Une réaction qui met en jeu un transfert d'électrons entre le métal d'électrode et une espèce de l'électrolyte est une réaction électrochimique ou réaction d'électrode. Il s'agit d'une réaction en phase hétérogène dont les réactifs et les produits peuvent être, outre les électrons, le métal lui-même, un sel peu soluble, un oxyde, ou à l'inverse des espèces dissoutes, ions ou molécules de la solution électrolytique, ou encore une espèce en phase gazeuse...etc.

Il est possible, dans des conditions appropriées d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode, qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique, dont le bilan chimique est une réaction d'oxydo-réduction à l'interface électrode/solution, qui conduisent à l'établissement de tension mixte à l'abandon comme par exemple les réactions de corrosion électrochimique.

D'autres réactions électrochimiques spontanées sont observables simultanément à la surface des deux électrodes d'une chaîne de fem non nulle reliée à un circuit résistif extérieur. La chaîne fonctionne dans ce cas comme générateur électrochimique : pile ou accumulateur en décharge qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique.

Par contre, en imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur : il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

I.2.1. Les réactions oxydo-réduction

Une réaction d'oxydation : est une réaction au cours de laquelle un réactif cède (perd) un ou des électrons(s), exemple : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Dans cette réaction, l'ion Fe^{2+} est la forme oxydée et Fe est la forme réduite du couple d'oxydo-réduction (ou couple rédox) Fe^{2+}/Fe .

Une réaction de réduction : est une réaction au cours de laquelle un réactif capte (prend) un ou des électrons(s), exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ Dans cette réaction, le cuivre métallique est la forme réduite et l'ion Cu^{2+} est la forme oxydée du couple rédox Cu^{2+}/Cu .

Oxydant : est le réactif capable de provoquer une réduction, c'est à dire qu'il capte un ou plusieurs électrons à un autre réactif.

Réducteur : est le réactif capable de provoquer une oxydation, c'est à dire qu'il cède un ou plusieurs électrons à un autre réactif.

La relation qui définit l'oxydants et le réducteur est la suivante : $\text{Ox} + \text{ne} \leftrightarrow \text{red}$

I.2.2. Potentiel d'oxydo-réduction

Lorsqu'on plonge une lame de métal noble par exemple le platine (Pt) dans une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un couple d'oxydo-réduction, on enregistre une différence de potentiel électrique entre le métal et l'électrolyte.

La formule de Nernst appliquée à ce système s'exprime par l'équation I.1 :

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \dots\dots\dots \text{Eq I.1}$$

D'une manière générale pour un système : $a \text{Ox} + ne^- \leftrightarrow b \text{Red}$

Le potentiel d'oxydo-réduction est donné par l'équation I.2 :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \dots\dots\dots \text{Eq I.2}$$

Grâce à la caractérisation des couples oxydo-réducteurs par la valeur de leur potentiel rédox prise par rapport à une référence commune H_2/H^+ ($E = 0$ par convention), on peut classer et prévoir le sens des réactions électrochimiques qui se dérouleront entre deux couples Ox/Red quelconques.

Soit la réaction d'oxydo-réduction entre deux couples (Ox_1/Red_1) et (Ox_2/Red_2). La réaction globale résulte de l'addition de deux équations partielles :



Réaction globale : $a \text{Ox}_1 + c \text{Red}_2 \leftrightarrow b \text{Red}_1 + d \text{Ox}_2$.

A l'équilibre $E = E_1 = E_2$ (Eq I.3) :

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d [\text{Red}_1]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^c} \dots\dots\dots \text{Eq I.3}$$

Si on connaît E_1° et E_2° , on peut calculer la constante d'équilibre (K_a) (Eq I.4).

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K_a \dots\dots\dots \text{Eq I.4}$$

Le potentiel normal d'un système redox est une mesure de son pouvoir oxydant. Un couple redox donné oxyde ceux dont le potentiel est inférieur au sien et réduit ceux dont le potentiel est supérieur au sien.

Des échanges d'électrons peuvent également se faire lorsque l'on met en présence un corps oxydant et un corps réducteur. Les électrons passent dans ce cas du réducteur à l'oxydant.

Exemples :

- $2 \text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
- $2 \text{Fe}^{+++} + 2e \rightarrow 2 \text{Fe}^{++}$
- $\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$
- $\text{Cu}^{++} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

Remarque : l'oxydation d'un corps « A » est nécessairement liée à la réduction d'un corps « B ».

I.2.3. Système électrochimique

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes. L'étude des réactions électrochimiques fait appel à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomène de transport, électricité, hydrodynamique...etc.

- **Application de l'électrochimie**

On classe généralement les applications industrielles de l'électrochimie en cinq grandes catégories :

- ✚ Les préparations électrochimiques où l'électrosynthèse : (aluminium, chlore, soude, lithium, sodium, magnésium, hydrogène...).
- ✚ Les traitements de surface et la corrosion : électrodéposition de métaux (nickel, zinc), anodisation de l'aluminium, l'électrochimie permet d'expliquer et d'étudier les phénomènes de corrosion.
- ✚ La génération et le stockage de l'électricité : piles et accumulateurs ;
- ✚ Les méthodes électrochimiques de mesures et d'analyse : conductimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarographie, méthodes potentiométriques...etc;
- ✚ L'environnement et la biologie : électrodialyse...etc.

I.2.4. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques

Dans toutes les cellules électrochimiques, il y a réduction à l'une des électrodes et oxydation à l'autre. Par convention, l'électrode qui est le siège de l'oxydation est toujours appelée anode et l'électrode où se produit la réduction sera toujours appelée cathode. Ainsi, on parlera d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

Les électrons quittent l'anode et circulent dans le circuit électrique extérieur pour atteindre la cathode. Le nombre d'électrons libérés à l'anode doit toujours être égal au nombre d'électrons consommés à la cathode.

Dans le circuit électrique extérieur, le courant circule toujours du + au - selon la convention des électriciens et les électrons circulent en sens inverse. On verra dans la suite que l'anode et la cathode peuvent avoir des signes différents suivant que l'on considère une pile ou un électrolyseur. L'anode et la cathode sont en réalité assimilables à des réactifs dont on peut régler la force très facilement ; c'est une caractéristique importante de l'électrochimie.

La cathode se comporte comme un réducteur très puissant, ainsi lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, on fait passer des électrons à l'interface électrode-électrolyte et ces derniers peuvent réaliser une réduction déterminée.

Une anode se comporte comme un oxydant très puissant et lorsque l'on augmente la tension entre les électrodes, des électrons sont arrachés aux composés et aux ions situés à proximité de l'anode ; les réactions dépendent bien sûr du milieu électrolytique dans lequel on travaille.

I.2.5. Électrode

L'électrochimie étudie les processus mis en jeu lors du contact entre une phase à conduction électronique (métal) et une phase à conduction ionique (électrolyte contenant une espèce électro-active). Ces processus sont accompagnés d'un transfert de charges (électrons) d'une phase à l'autre. On appelle électrode, ce contact des deux phases. Une espèce électro-active (ions ou molécules) est une espèce susceptible d'échanger des électrons, donc un élément d'un couple oxydo-réducteur : $Ox + ne \leftrightarrow Red$.

Les réactions qui ont lieu à l'interface métal-solution sont appelées réactions d'électrodes. Ces processus sont mis en œuvre dans deux types de systèmes électrochimiques : les piles et les électrolyseurs. Dans une pile, globalement on transforme de l'énergie chimique en énergie électrique. Dans un électrolyseur, l'énergie électrique sert à provoquer des réactions chimiques.

I.2.6. Tension d'électrode a- d.d.p interfaciale

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une d.d.p interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Figure I.1), appelée tension absolue de l'électrode (Eq I.5).

$$\Delta\varphi_{m/s} = \varphi_m - \varphi_s \dots \dots \dots \text{Eq I.5}$$

Avec φ : tension absolue

Cette d.d.p est localisée à l'interface électrode/solution (Figure I.1) 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.

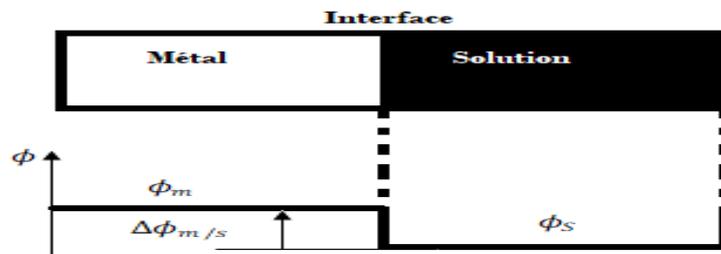


Figure I.1 . d.d.p interfaciale

b- Tension d'électrode

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques (Figure I.2). Cette d.d.p est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle (Eq I.6) :

$$\Delta\varphi_{m1/m2} = \varphi_{m1} - \varphi_{m2} = (\varphi_{m1} - \varphi_s) - (\varphi_{m2} - \varphi_s) = \Delta\varphi_{m1/s} - \Delta\varphi_{m2/s} \dots \dots \dots \text{Eq I.6}$$

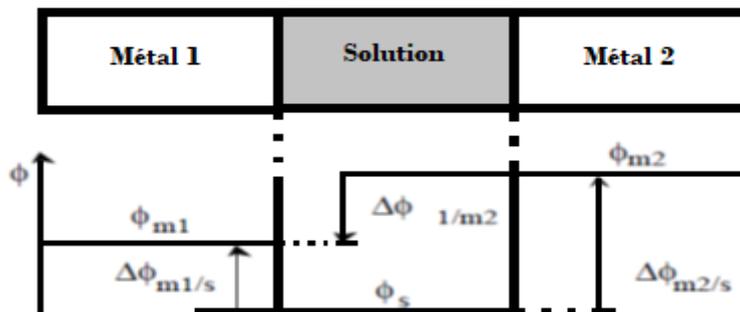


Figure I.2. d.d.p entre deux électrodes

On appelle tension relative ou tension d'électrode E (Eq I.7), la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence (Figure I.3).

$$E = \Delta\varphi_{m/ref} = \varphi_m - \varphi_{ref} \dots \dots \dots \text{Eq I.7}$$

La solution au contact de l'électrode de référence peut être identique à celle dans laquelle est plongé le métal ($s \equiv s_{\text{ref}}$) et dans ce cas E (Eq I.8) est égal à la différence des tensions absolues de l'électrode métallique et de la référence :

$$E = \varphi_m - \varphi_{\text{ref}} = (\varphi_m - \varphi_s) - (\varphi_{\text{ref}} - \varphi_s) = \Delta\varphi_{m/s} - \Delta\varphi_{\text{ref}/s} \dots \text{Eq I.8}$$

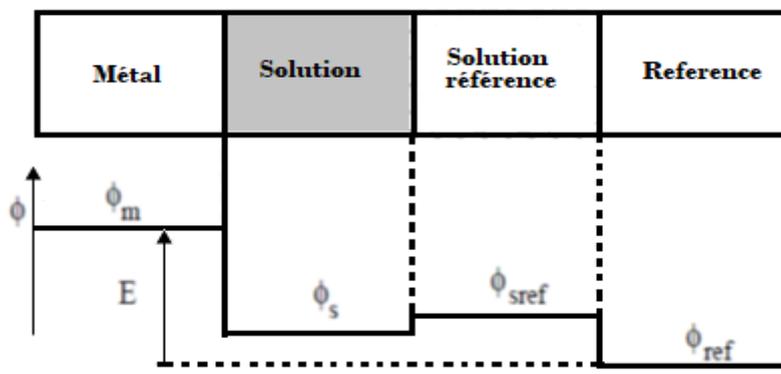


Figure I.3. Tension relative d'électrode

+Lorsque les deux solutions sont différentes ($s \neq s_{\text{ref}}$), il existe par contre une d.d.p de jonction $\Delta\varphi_{s/s_{\text{ref}}}$ entre les deux solutions (Eq I.9).

$$E = \Delta\varphi_{m/s} + \Delta\varphi_{s/s_{\text{ref}}} - \Delta\varphi_{\text{ref}/s_{\text{ref}}} \dots \text{Eq I.9}$$

Avec $\Delta\varphi_{s/s_{\text{ref}}} = \varphi_s - \varphi_{s_{\text{ref}}}$ qui peut être rendue négligeable expérimentalement dans certaines conditions : $\Delta\varphi_{s/s_{\text{ref}}} \approx 0 \Rightarrow E \approx \Delta\varphi_{m/s} - \Delta\varphi_{\text{ref}/s}$

I.3. Électrode de référence

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion H^+ , au contact d'une lame de platine. L'équilibre électrochimique $\text{H}^+ + \text{e}^- \Leftrightarrow 1/2 \text{H}_2$ est réalisé à l'interface Pt/solution. Le potentiel de l'électrode normale à hydrogène a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V/ENH.

Les conditions de définition de l'ENH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux à un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux à un) ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique. Les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en œuvre plus aisée que l'ERH. La plus classique de ces références est l'électrode au calomel $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène

est égale à 0,245 V/ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS). Une tension d'électrode mesurée par rapport à la référence précédente est exprimée en V/ECS.

I.4. Tension d'électrode à l'abandon

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, notée $E_{I=0}$, est la tension de l'électrode lorsqu'aucun courant ne la traverse.

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode/électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydo-réduction du couple et décrite par la loi de Nernst. C'est une tension d'électrode à l'équilibre ou plus simplement une tension d'équilibre.

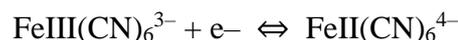
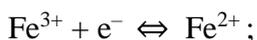
Inversement $E_{I=0}$ est appelée tension mixte à l'abandon lorsque des espèces appartenant à des couples redox différents (au moins deux couples) participent à une (ou des) réaction(s) d'oxydo-réduction spontanée(s) à l'interface électrode/électrolyte et que l'électrode à l'abandon n'est pas dans un état d'équilibre.

I.5. Tension d'équilibre

I.5.1. Équilibre électrochimique

Les équilibres susceptibles d'être réalisés à la surface d'une électrode peuvent être classés, selon J. Besson, en fonction de la nature des espèces chimiques et des phases en présence à l'interface électrode /solution, selon :

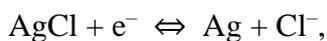
Électrode redox : tous les équilibres électrochimiques sont redox dans la mesure où ils mettent en jeu chacun un couple oxydo-réducteur. Cependant le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable, par exemple du platine, plongé dans une solution contenant des espèces redox dissoutes, par exemple des ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou des ions complexes $\text{FeIII}(\text{CN})_6^{3-}/\text{FeII}(\text{CN})_6^{4-}$:



- **Electrode métallique de première espèce** : le métal attaqué est en équilibre avec l'ion métallique correspondant tel Ag^+/Ag ou un complexe de cet ion tel $\text{AgI}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$:



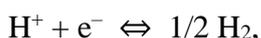
- **Electrode métallique de deuxième espèce** : le métal attaqué est en équilibre avec un composé peu soluble (sel, oxyde ou hydroxyde de ce métal), lui-même en équilibre avec l'anion correspondant, $\text{Cl}^-/\text{AgCl}/\text{Ag}$ ou $\text{OH}^-/\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ par exemple :



Les électrodes de référence dites secondaires appartiennent à ce type. La plus classique est l'électrode au calomel $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. D'autres électrodes de référence secondaires classiques sont l'électrode au sulfate mercurique $\text{SO}_4^{2-}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ dans une solution de sulfate de potassium ou l'électrode à oxyde mercurique $\text{OH}^-/\text{HgO}/\text{Hg}$ dans une solution de soude.

- Electrode à gaz : l'une au moins des espèces électro-actives appartient à une phase gazeuse.

C'est le cas de l'électrode à dihydrogène décrite précédemment, de l'électrode à dioxygène ou de l'électrode à dichlore :



I.6. Pile et accumulateur

I.6.1. Pile

La pile est un générateur d'énergie électrique. Prenons l'exemple de la pile de Daniel $\text{Cu}/\text{CuSO}_4//\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$ (figure I.4) pour laquelle les électrodes sont en cuivre et en zinc et les solutions électrolytiques respectives sont le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc, séparés eux-mêmes par un diaphragme poreux en céramique.

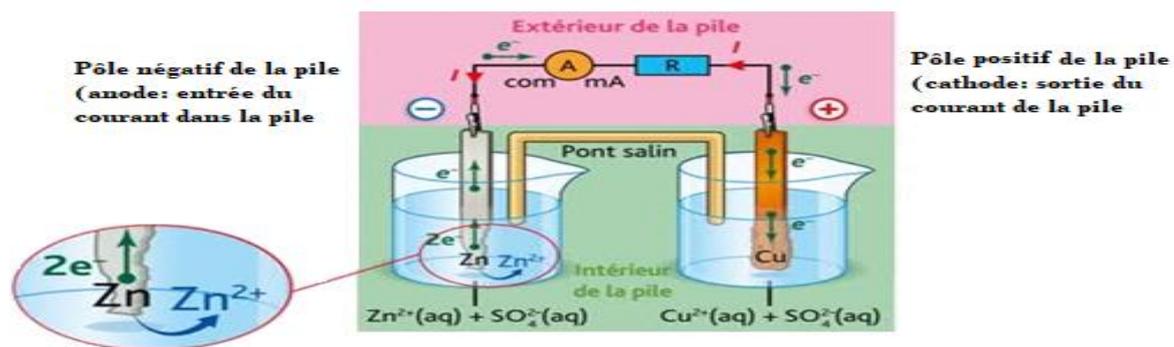


Figure I.4. Pile de Daniel

On peut dans ce cas, en se basant sur les potentiels d'oxydo-réduction, dire que le couple Cu/Cu^{2+} provoque, lorsque l'on relie les deux électrodes par un circuit extérieur, l'oxydation

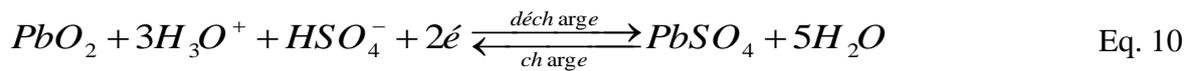
du couple Zn/Zn^{2+} , car : $E(Cu/Cu^{2+}) > E(Zn/Zn^{2+})$; l'électrode de cuivre est donc l'électrode où se produit la réduction (cathode) et de plus elle est positive par rapport à Zn/Zn^{2+} (anode).

I.6.2. Accumulateur plomb-acide

I.6.2.1. Réactions principales de charge et de décharge

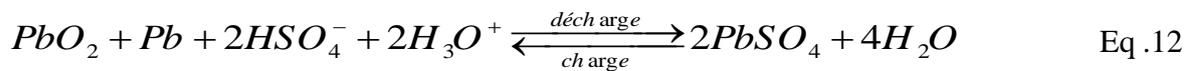
Le principe théorique de la batterie plomb-acide est la cellule électrochimique rechargeable composée d'une électrode de plomb Pb et d'une électrode de dioxyde de plomb PbO_2 plongées dans une solution électrolytique d'acide sulfurique aqueux. Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes mettent en jeu les couples $PbO_2/PbSO_4$ et $PbSO_4/Pb$.

Pour un fonctionnement en décharge, il y a réduction du dioxyde de plomb à l'électrode positive qui est la cathode et oxydation du plomb à l'électrode négative qui est l'anode. Ces transformations s'opèrent suivant les réactions d'oxydo-réduction selon les équations 10 et 11 respectives.



En charge (Figure I.5), les électrodes négatives et positives deviennent respectivement cathode et anode.

Il en résulte la réaction-bilan réversible, appelée « réaction de double sulfatation », au cours de la décharge, et la réaction opposée au cours de la recharge (Eq. 12).



En général, la réaction de charge de l'accumulateur n'est pas totale. Ceci est principalement dû à deux raisons :

Premièrement : le PbO_2 est un semi-conducteur ($\sigma [PbO_2] = 6 \times 10^3 \text{ S/cm}$) contrairement au $PbSO_4$ qui est un isolant électrique ($\sigma \leq 10^{-8} \text{ S/cm}$) ; alors que le plomb est un conducteur métallique ($\sigma [Pb] = 4,5 \times 10^6 \text{ S/cm}$). La seconde cause de cette mauvaise réversibilité est liée à l'agglomération des particules de PbO_2 au cours des réactions de charge et de décharge. En effet le volume d'une maille de sulfate de plomb ($V [PbSO_4] = 79,64 \text{ \AA}^3$) est le double de

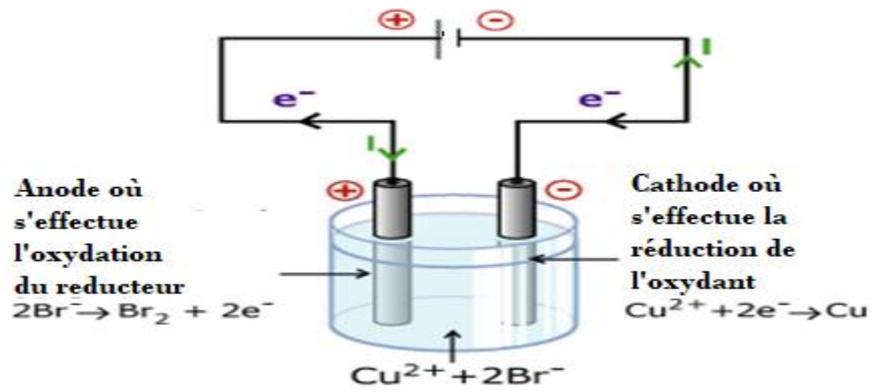


Figure I.6. Système d'électrolyse

Ce générateur oblige le courant à passer de la borne positive à la borne négative en traversant le circuit électrolytique et dans ce cas, l'électrode positive est le siège d'une oxydation, c'est donc l'anode et l'électrode négative est le siège d'une réduction, c'est donc la cathode.

Prenons l'exemple de l'électrolyse de l'eau (Figure I.7) entre deux électrodes nobles de platine dans une solution d'acide sulfurique.

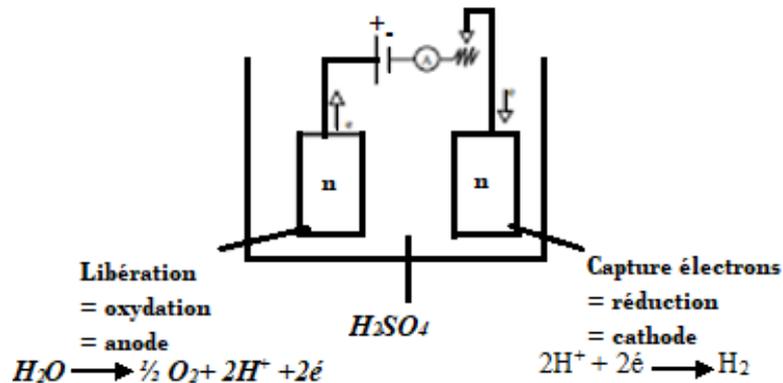


Figure I.7. électrolyse de l'eau

Remarque: on observe que l'anode n'a pas le même signe dans le fonctionnement en électrolyseur que dans le fonctionnement en pile. Mais on a toujours :

- Anode ↔ Oxydation
- Cathode ↔ Réduction

I.8. Lois de Faraday

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et

simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances.

Exemple : le passage d'un courant d'intensité suffisante entraîne un dégagement de chlore à l'anode (+) et d'hydrogène à la cathode (-), cette décomposition de l'acide chlorhydrique se traduit globalement par la réaction : $2 \text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

En solution, on sait que HCl est dissocié en deux ions. Le fait que l'hydrogène apparaît à l'électrode négative oblige à admettre que l'ion hydrogène est chargé positivement (loi de Coulomb), l'ion chlorure est chargé négativement. Aux électrodes, on assiste à une neutralisation des charges électriques des ions et à une libération des gaz sous forme moléculaire.

Faraday a énoncé les deux lois suivantes qui permettent de déterminer la grandeur de la charge électrique portée par les deux ions.

I.8.1. Première loi de Faraday

La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit (Eq I.13).

$$P = K \cdot I \cdot t \dots\dots\dots \text{Eq I.13}$$

avec

P : quantité du corps (g) ; I : intensité du courant (A) ; t : temps (s), K : constante.

I.8.2. Deuxième loi de Faraday

Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Il y a équivalence entre H^+ , Cl^- , Ag^+ , $1/2 \text{Cu}^{++}$, $1/2 \text{Fe}^{++}$, $1/3 \text{Fe}^{+++}$, $1/2 \text{SO}_4^-$

L'équivalent d'argent vaut : 107, 88/1g

L'équivalent de Cu^{2+} vaut : 63, 54/2 g

Cette seconde loi de Faraday permet de calculer la quantité d'électricité nécessaire pour produire un équivalent-gramme d'un élément quelconque. Comme 1 Coulomb dépose 1,118 mg d'Ag (définition de l'unité de quantité d'électricité par convention internationale), un atome-gramme d'argent est déposé par :

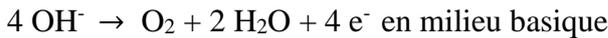
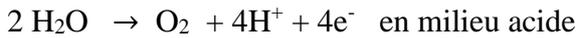
$107, 88 / 0, 001118 = 96 494 \text{ C}$, c'est la quantité d'électricité appelée le Faraday.

1 Faraday = quantité d'électricité nécessaire pour produire 1 équivalent-gramme.

En réalité, l'équivalent gramme dépend de la réaction envisagée et du nombre d'électrons échangés.

Exemples

- Pour le dégagement d'oxygène à une anode

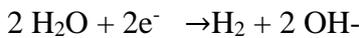
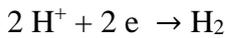


Dans ce cas, on passe pour l'oxygène de 2 O⁻ (dans l'eau H⁺ - O⁻ - H⁺) à O₂ avec 4 électrons échangés.

L'équivalent d'oxygène vaut :

$$\text{Equivalent } \text{O}_2 = \frac{\text{masse atomique de } \text{O}_2}{4} = \frac{16 \times 2}{4} = 8g$$

- Pour le dégagement d'hydrogène :



$$\text{Equivalent } \text{H}_2 = \frac{\text{masse atomique de } \text{H}_2}{2} = \frac{1.008 \times 2}{2} = 1.008 g$$

-Pour la réaction d'oxydation du chlorate en perchlorate



L'équivalent de perchlorate vaut :

$$\frac{\text{Poids moléculaire de } \text{NaOCl}_4}{\text{Nombre d } e\text{-échangés}} = \frac{122.4}{2} = 61.2 g$$

Pour appliquer la loi de Faraday, on a toujours intérêt à écrire l'équation pour 1 électron échangé.

I.8.3. Charge des ions

Un équivalent gramme d'un ion monovalent contient $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ ions.

$$\text{Charge d'un ion } : Q = \frac{96.500}{6.023 \cdot 10^{23}} \text{ C'est la charge de l'électron.}$$

D'une façon générale, on démontre qu'un ion de valence n porte une charge égale en valeur absolue à n.e.

I.8.4. Exploitation des lois de Faraday

a- Calcul du poids théorique déposé

On sait qu'il faut 96.500 C pour déposer un équivalent gramme d'un élément quelconque, donc par la règle de trois, on peut tirer :

96500 C → 1 équivalent gramme = M / n

$$1C = \frac{M}{n} \times \frac{1}{96500} \text{ C}$$

$$It \text{ coulombs} \rightarrow P_{th} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96500}$$

b- Rendement faradique

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement faradique est inférieur à 1 (à 100 %), on le définit comme suit

$$\text{Rendement faradique} = \rho_F = \frac{P_{reel}}{P_{théorique}}$$

Si on prend par exemple, le dépôt d'un métal :

P_r : poids métallique réellement obtenu (g)

P_{th} : donné par la loi de Faraday (g)

M : masse atomique du métal (g/mol)

n valence de l'ion déposé (ou nombre électrons échangés)

I intensité du courant (A)

t durée de l'électrolyse (en s)

On définit aussi le rendement énergétique de l'électrolyse (Eq 14) :

$$\rho_W = \frac{W_{th}}{W_r} \dots \dots \dots \text{Eq14}$$

$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t$ = énergie théoriquement nécessaire pour réaliser l'électrolyse avec E_{th} différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes.

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

On tire :

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

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

$$\rho_w = \frac{\rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t}{E_r \cdot I \cdot t} = \rho_F \cdot \frac{E_{th}}{E_r}$$

D'où vient la différence entre E_{th} et E_r ?

Consommation spécifique d'énergie

$$W = \frac{E_{bornes} \cdot I \cdot t}{P_r} \text{ et } W \text{ est exprimé en Ws/g.}$$

Si on écrit : $P_r = P_{th} \cdot \rho_F = \frac{M \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n} \cdot \rho_F$

On a : $W = \frac{E_{bornes} \cdot I \cdot t}{\frac{M \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n} \cdot \rho_F} = \frac{E_{bornes} \cdot 96500 \cdot n}{M \cdot \rho_F}$ en W.s/g

Habituellement, on exprime W en kWh/kg

$$W = \frac{1}{3600} \cdot \frac{E_{bornes} \cdot 96500 \cdot n}{M \cdot \rho_F}$$

$$W = \frac{26.8 \cdot n \cdot E_{bornes}}{\rho_F \cdot M}$$

Chapitre II :
Etude de la structure de l'interface électrode/solution
Thermodynamique des réactions électrochimiques

Chapitre II : Etude de la structure de l'interface électrode/solution

Thermodynamique des réactions électrochimiques

II.1. Surface métallique

Le métal peut être considéré comme un cristal métallique composé d'ions positifs occupant les nœuds du réseau, et d'électrons mobiles qui se comportent comme un gaz ; l'ensemble est électriquement neutre. Malgré leur énergie cinétique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nm du cristal. La figure II.1. donne la distribution des électrons à la surface d'un métal dans le vide, on observe :

- Une zone mince adjacente au solide et comporte une charge négative ;
- Une fine couche située sous la surface et possédant une charge positive.

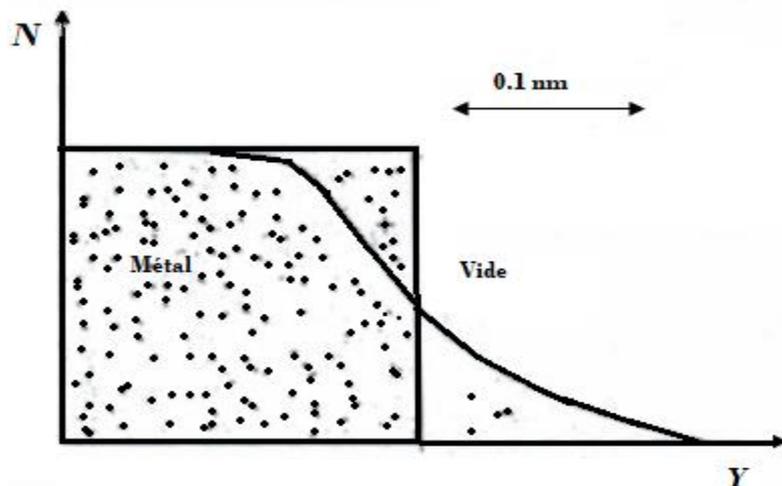


Figure II.1. Variation de la densité d'électrons à la surface du métal

A la surface, il existe une barrière de potentiel qui retient les électrons ; l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser l'interface (probabilité qui dépend des propriétés électroniques du solide et de la barrière de potentiel).

II.2. Contact métal-solution

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charge. La distribution de charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs :

- Propriétés électroniques du solide ;
- Adsorption de molécules d'eau, de cations hydratés ;
- Chimisorption d'anions ; - Chimisorption de molécules organiques.

On appelle double couche (DC) électrochimique, la zone d'interface métal/solution (Figure II.2) contenant une séparation de charges.

Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature des ions présents. La neutralité électrique globale reste toujours une condition nécessaire.

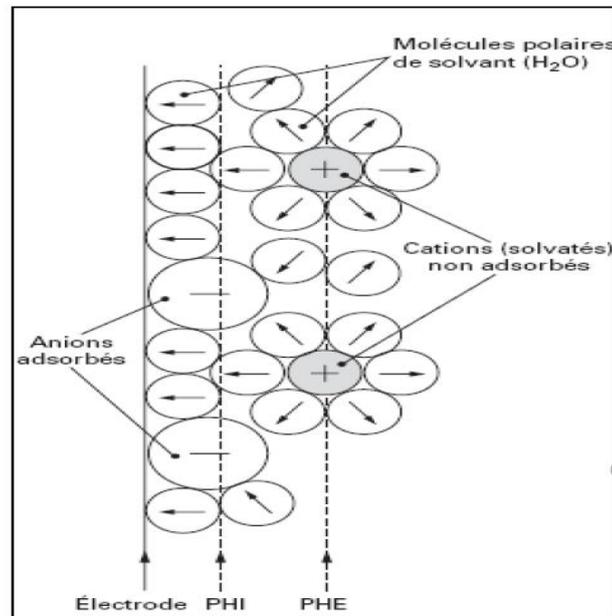


Figure II.2. Interface métal-solution

Ce modèle complet de la double couche (figure II.2) montre :

- La présence d'une couche mono-moléculaire d'eau dont les propriétés sont différentes de celle de solvant classique, l'orientation de ces dipôles dépend du potentiel. Près du potentiel appelé potentiel de charge nulle E_{PCN} ($q_m = q_s = 0$), il n'y aurait pas de tendance à l'orientation.
- La présence de cation généralement hydratés dont la distance d'approche minimale est le rayon de l'ion hydraté.
- La possibilité d'adsorption « spécifique » d'anions déshydratés (ce qui complique les phénomènes).
- Certaines molécules organiques tel que les alcools peuvent également être adsorbées spécifiquement et remplacent partiellement le diélectrique que constituent les molécules d'eau.

-

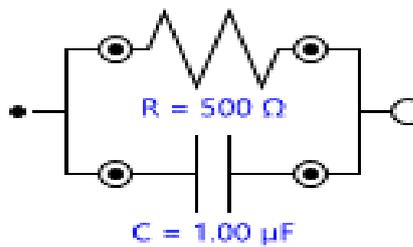
Remarque :

- Les forces de liaisons entre la surface métallique et les molécules adsorbées spécifiquement sont des liaisons de nature chimique qui n'ont plus rien à voir avec les forces électrostatiques.
- La surface des électrodes solides est en général hétérogène, ce qui complique l'étude de la double couche.

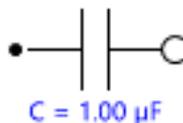
II.3. Analogie électrique de la Double Couche

La neutralité électrique exige qu'en valeur absolue, la charge portée par le métal par unité de surface q_m soit égale à celle de l'électrolyte adjacent et donc $q_{(m)} + q_{(s)} = 0$.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance de polarisation qui dépend du mécanisme de la résistance électrochimique étudiée (exemple : résistance de transfert de charge R_t). La résistance de polarisation varie avec le potentiel et n'est pas donc une résistance pure.



Si la résistance R tend vers l'infini, l'électrode est dite idéalement polarisable et on a schématiquement une capacité :



On peut, dans ce cas, charger l'interface sans provoquer de transfert de charges au travers de celle-ci : c'est un cas intéressant pour les études de structure de double couche.

Avant d'aborder l'étude de double couche, il est bon de préciser ce que l'on entend par capacité différentielle et capacité intégrale (figure II.3).

La capacité différentielle est la pente en tout point de la courbe donnant la densité de charge $q(m)$ en fonction du potentiel E de l'électrode :

La capacité intégrale vaut (Eq II.1).

$$C_d = \frac{\delta q}{\delta E} \text{ et } C_i \frac{q}{(E - E_{PCN})} \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Le potentiel d'électrode pour lequel il n'y a pas de charges à l'interface est appelé potentiel de charge nulle, il joue un rôle important en électrochimie.

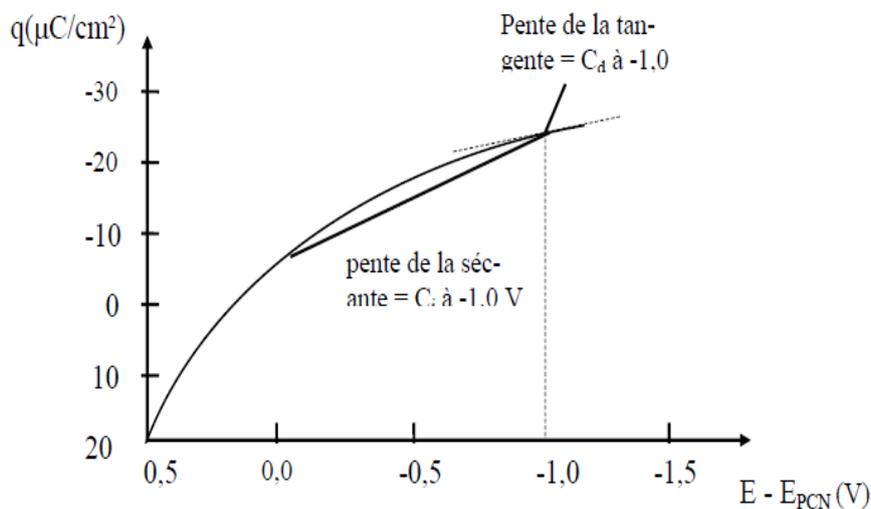


Figure II.3. Densité de charge en fonction du potentiel

II.4. 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 d.d.p ($\phi_M - \phi_S$), différents modèles ont été proposés :

II.4.1. Modèle de Helmholtz

Il s'agit d'un modèle très simple (Figure II.4), dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme 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. La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension interfaciale dans l'expression de la capacité de la double couche (C_{dc}).

Ce modèle considère que la couche en ions opposés est immobilisée à la surface par des forces d'attraction électrostatiques. Le potentiel électrique ϕ chute de sa valeur de surface à zéro (0) en solution.

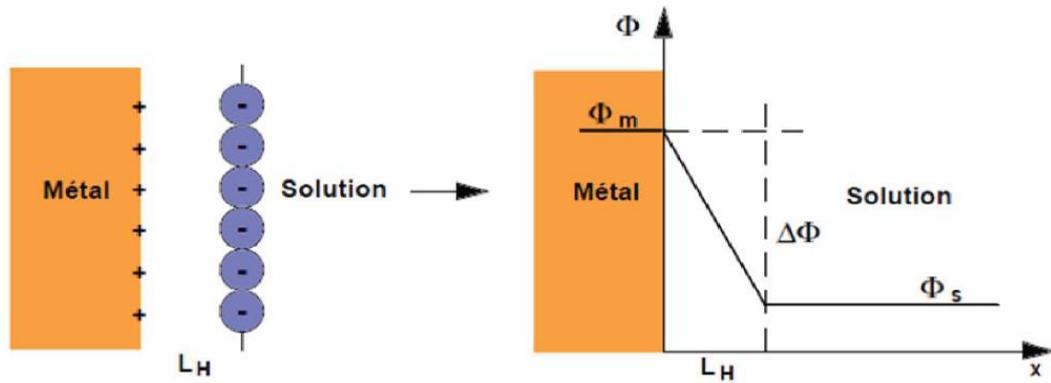


Figure II.4. Modèle de Helmholtz

II.4.2. 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 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 II.5). La largeur de cette zone LGC peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

Ce modèle considère que les ions sont en mouvement thermique et donc ne sont pas immobilisés à la surface. La neutralisation de charge se fait dans la solution et la couche formée est appelée couche double diffuse selon le modèle de Gouy-Chapman, le potentiel diminue lentement vers une valeur de potentiel de solution.

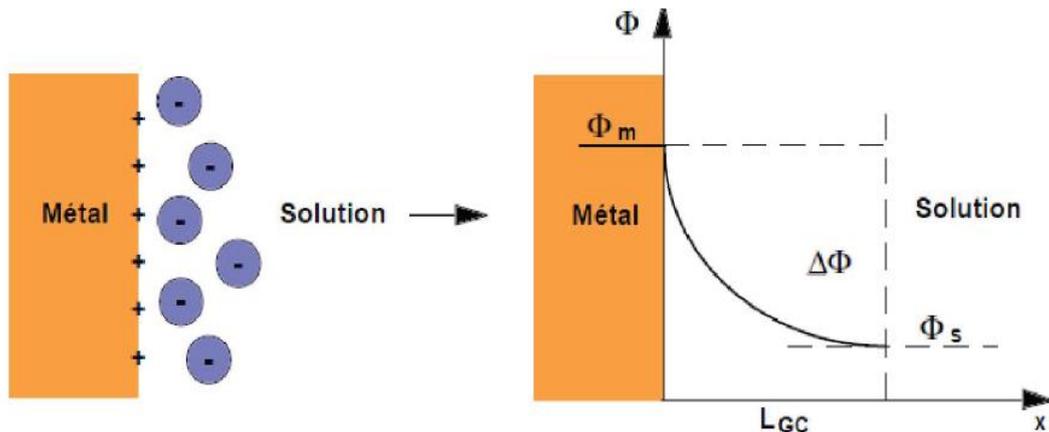


Figure II.5 : modèle de Gouy-Chapman

II.4.3. Modèle de Stern

Ce modèle (Figure.II.6) 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 : $\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.c}}$

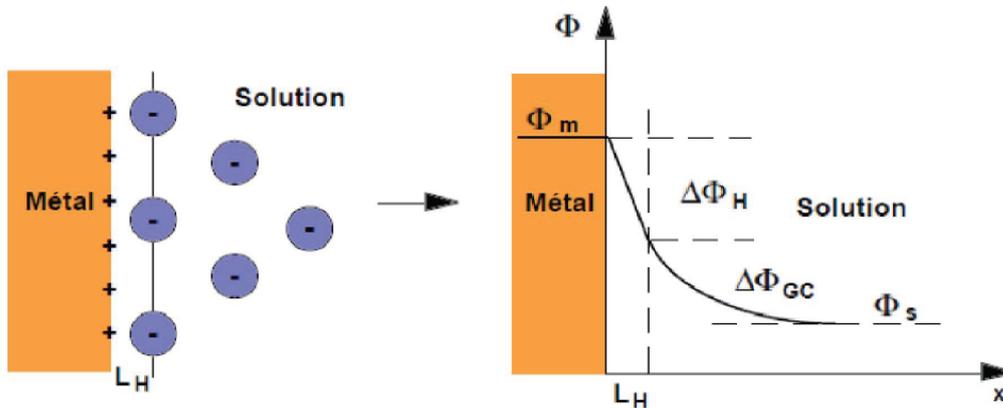


Figure II.6. Modèle de Stern

II.5. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst

Cet équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température. Soit l'équilibre redox suivant :



Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue $\Delta G_r < 0$.

Pour un équilibre chimique on a : $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K = \Delta G_r^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}^b}{a_{OX}^a}$

Tout en considérant que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{OX}]^a}$$

Pour un équilibre chimique

$$\Delta G_r = -nFE$$

$$\Delta G_r^\circ = -nFE^\circ$$

La combinaison entre les équations 1 , 2 et 3 donne :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[OX]^a}{[Red]^b}$$

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \text{Ln} \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

II.6. Différents types d'électrodes

On appelle électrode tout métal plongé dans une solution. Chaque demi-pile, ou électrode, met en jeu un couple redox particulière. Selon la nature de ce couple redox, nous aurons affaire à différents types d'électrodes.

II.6.1. Electrode de première espèce $M_{(s)} / M^{n+}$

Il s'agit d'un métal solide $M_{(s)}$ plongeant dans une solution électrolyte contenant des cations M^{n+} , l'anion n'intervenant pas.

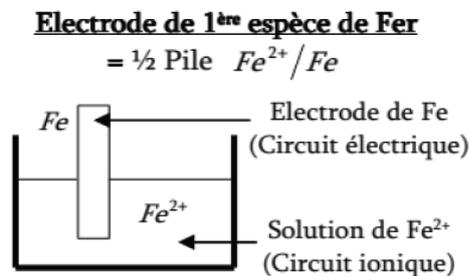
Le potentiel d'une électrode de première espèce est donnée directement par la formule de Nernst du couple $M_{(s)} / M^{n+}$:

$$M^{n+} + n e^- \leftrightarrow M_{(s)} \quad E = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln}[M]^{n+}$$

$$E = E_{M^{n+}/M}^\circ + \frac{0.06}{nF} \text{Ln}[M]^{n+}$$

Ce potentiel est fonction de la concentration de la solution. Nous noterons donc la demi- pile correspondante sous la forme : $M_{(s)}/M^{n+}$.

Exemple 1 : Une électrode de 1^{ère} espèce Fe^{2+} / Fe



Exemple 2 : les électrodes de la pile Daniel sont des électrodes de première espèce, $Cu(s)/Cu^{2+}$ et $Zn(s)/Zn^{2+}$. Citons encore le cas d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent $Ag(s)/Ag^+$. Notons enfin que deux électrodes d'un même couple,

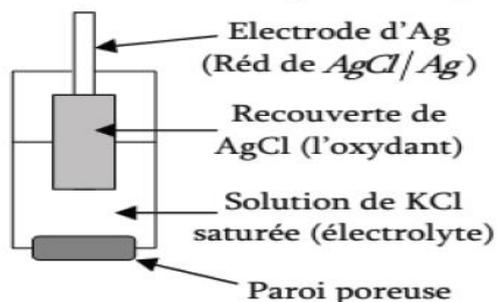
à des concentrations différentes, forment une pile que l'on appelle alors pile de concentration.

II.6.2. Electrode de seconde espèce

Il s'agit d'un métal mis en contact avec un sel solide du même métal par l'intermédiaire d'une solution électrolyte contenant un sel à anion commun.

Exemple : Une électrode en argent (Ag), en contact avec du chlorure d'argent (AgCl), plongeant dans une solution de chlorure de potassium (KCl).

Electrode de 2nde espèce à l'Ag



Le couple rédox est Ag^+/Ag , la concentration en ions Ag^+ étant déterminée par la présence du précipité. Notant K_S le produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$, nous avons alors :



$$E = E_{(Ag^+/Ag)}^\circ + 0.06 \log K_S - 0.06 \log[Cl^-]$$

Le potentiel d'une telle électrode ne dépend que de la température et de la concentration en anion Cl^- . Cette électrode, nommée par simplification électrode au chlorure d'argent, sera notée : $Ag/AgCl_{(s)}/Cl^-$

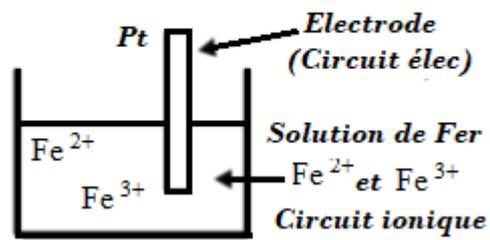
II.6.3. Electrode de troisième espèce

Un métal très peu réducteur, généralement le platine (Pt), plonge dans une solution contenant les deux composantes d'un couple rédox. Le potentiel de la solution est alors fixé par le couple rédox.

Exemple : une électrode constituée d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant à la fois des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} .



Electrode de 3^{ème} espèce au Pt



Le potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernste :

$$E = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})_+}^{\circ} + 0.06 \log \frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}$$

Le potentiel d'électrode dépend, en plus de la température, de la nature chimique du métal et des concentrations en ions fer (II) et fer (III). Nous noterons donc cette électrode de la façon suivante : Pt/Fe³⁺/Fe²⁺.

Chapitre III

Chaînes électrochimiques

III.1. Définitions

Une chaîne ou cellule électrochimique est constituée de l'association d'au moins deux électrodes, par l'intermédiaire d'au moins une solution d'électrolyte.

III.2. Electrode de référence

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion H^+ , au contact d'une lame de platine. L'équilibre électrochimique $H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2 H_2$ est réalisé à l'interface Pt/solution.

Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V/ENH. Les conditions de définition de l'ENH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux à un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux à un) ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique.

Les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en œuvre plus aisée que l'électrode réversible à hydrogène (ERH). La plus classique de ces références est l'électrode au calomel $Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Cette électrode est schématisée sur la figure III.1.

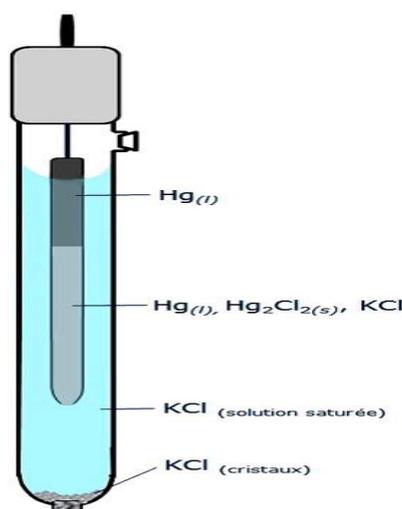
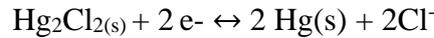


Figure III.1. Schéma de principe d'une électrode au calomel

Elle est constituée de chlorure mercureux en contact avec du mercure baignant dans une solution saturée de KCl. Un fil de platine assure le contact électrique et la jonction de la

conduction ionique. C'est le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (ECS, KCl saturé implique que $[\text{Cl}^-] = \text{cste} = f(T)$:



Le potentiel de l'électrode au calomel saturée est donnée par l'équation III.1

$$E = E^\circ_{(\text{Hg}_2/\text{Hg})} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]_{\text{sat}}^2}. \text{ A } 25^\circ\text{C}, E_{\text{ECS}} = 0.244 \text{ V/ENH} \dots \text{Eq.III.1}$$

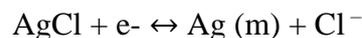
D'autres électrodes de référence secondaires classiques pour les études réalisées en solution aqueuse sont :

a) *L'électrode d'argent/chlorure d'argent* : elle est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent qui plonge dans une solution de KCl. La jonction assure la condition ionique (Figure III.2).



Figure III.2. Schéma de principe d'une électrode de chlorure d'argent

C'est le couple redox $\text{AgCl}/$ (à $[\text{KCl}] = \text{cste}$, pour $[\text{KCl}] = 1 \text{ mol. l}^{-1}$. $E = 0.234 \text{ V/ENH}$ à 25°C) :



Le potentiel de l'électrode d'Ag/AgCl est donnée par l'équation III.2.

$$E = E^\circ_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} + 0.059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \dots \text{Eq.III.2}$$

b) *L'électrode au sulfate mercureux* : est utilisée pour éviter la diffusion des ions chlorure de l'ECS. Elle est construite sur le même modèle que l'ECS, c'est le couple redox $\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ (ESM, K_2SO_4 saturé implique que $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{cste} = f(T)$:

$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Hg}_{(\text{m})} + \text{SO}_4^{2-}$, le potentiel est donné par l'équation III.3.

$$E = E_{(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg})}^\circ + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{sat}}}. \text{ A } 25^\circ, E_{\text{ESM}} = 0.658 \text{ V/ ENH} \dots \dots \dots \text{ Eq III.3}$$

III.3. Types des chaînes

III.3.1. Chaîne à deux électrodes

La chaîne réalisée en associant une électrode métallique (m) et une électrode de référence (réf) par l'intermédiaire de leurs électrolytes respectifs est de ce type. Pour représenter cette chaîne on utilise le symbolisme m/s//sréf /réf.

où " / " désigne une interface électrode /solution

“ // ” la jonction entre les deux solutions réalisées par l'intermédiaire de verre fritté de l'électrode de référence.

Cette chaîne ne doit pas être parcourue par un courant afin que l'électrode de référence remplisse correctement son rôle de sonde de potentiel en solution. Cette condition est remplie lorsqu'on mesure la d.d.p entre les deux électrodes à l'aide d'un voltmètre d'impédance élevée.

A l'inverse, les cellules d'électrolyse industrielle (électrosynthèse) ou les piles et accumulateurs commerciaux (générateurs électrochimiques) sont des chaînes électrochimiques dont la fonction est d'être parcourue par un courant. Une telle chaîne peut comporter un seul compartiment (Figure III.3.A) contenant deux électrodes plongées dans une même solution selon le symbolisme $m_1/s/m_2$ ou deux compartiments séparés par un poreux, un verre fritté ou une membrane perméable aux ions, selon le symbolisme $m_1/s_1//s_2/m_2$ (Figure III.3.B).

III.3.2. Chaîne à trois électrodes

La cellule généralement utilisée pour les études électrochimique comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes (m_1) et (m_2) peuvent être traversées par le courant. La troisième est une électrode de référence (réf) qui ne doit pas être parcourue par le courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution.

La cellule peut comporter un seul compartiment (Figure III.3.C). Deux compartiments sont parfois nécessaires pour séparer deux solutions différentes et/ou les produits des réactions

aux deux électrodes. Les deux compartiments sont alors séparés par l'intermédiaire d'un poreux, d'un verre fritté, d'un diaphragme ou d'une membrane perméable aux ions.

III.3.3. Chaîne à quatre électrodes

Certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par le courant (Figure III.3.D). Le schéma de la Figure III.3.D s'applique par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquides non miscibles.

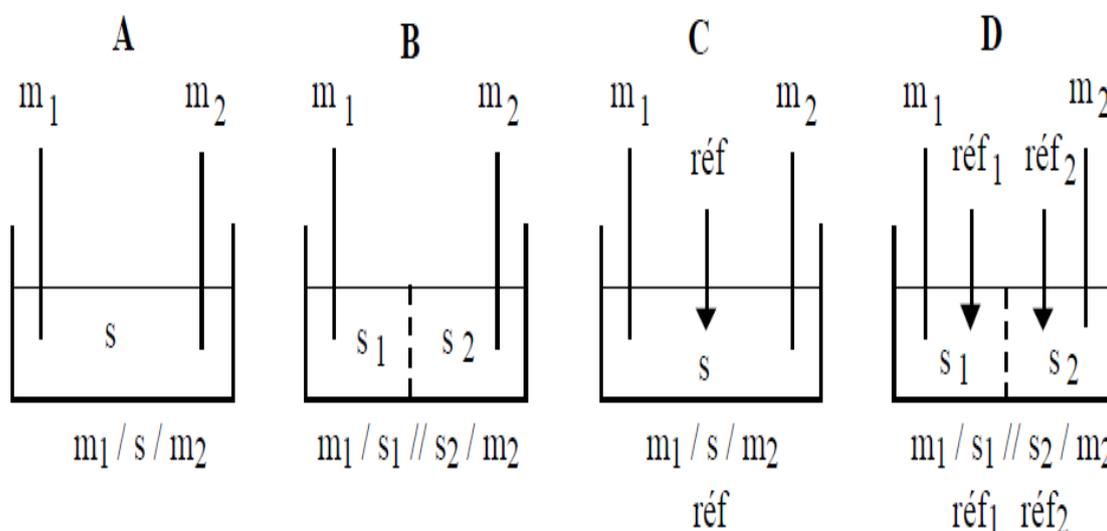


Figure III.3. Schémas de cellules électrochimiques : A- à un compartiment et deux électrodes, B- à deux compartiments et deux électrodes, C- à un compartiment et trois électrodes, D- à deux compartiments et quatre électrodes.

Remarque : On prend l'exemple de la cellule classique à trois électrodes de la Figure III.3.C pour illustrer les définitions des paragraphes suivants.

III.4. Chaîne électrochimique à l'abandon

III.4.1. Polarités des électrodes

Le pôle (+) d'une chaîne électrochimique est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée. Le pôle (-) est l'autre électrode. Dans le cas particulier où les deux électrodes identiques ont la même tension d'abandon, il n'y a pas de pôle (+), ni de pôle (-) dans la chaîne.

III.4.2. f.e.m d'une chaîne

La force électromotrice (fem) d'une chaîne, notée $U_{I=0}$ sur la Figure III.4, est la d.d.p aux bornes de la chaîne lorsque celle-ci n'est pas parcourue par un courant. La f.e.m est égale à la différence entre la tension d'abandon de l'électrode pôle (+) de la chaîne et celle de l'électrode pôle (-) mesurées toutes deux par rapport à la même référence :

$$U_{I=0} = E_{I=0}(+) - E_{I=0}(-) > 0$$

La f.e.m est bien sur nulle lorsque les deux électrodes ont la même tension d'abandon.

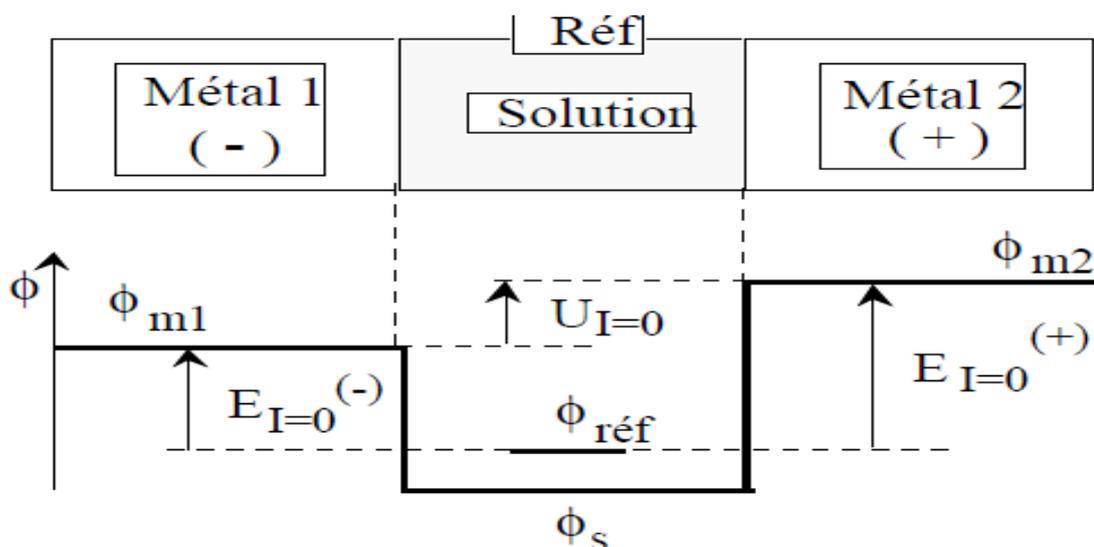


Figure. III.4. f.e.m d'une chaîne électrochimique

III.5. Chaîne électrochimique sous courant

III.5.1. Courant, densité de courant

Un courant électrique I est un déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique : charges électroniques dans les électrodes et charges portées par les ions dans les solutions d'électrolytes. Aux interfaces électrode/électrolyte, les réactions électrochimiques mettant en jeu des électrons et des ions assurent la continuité entre les deux modes de conduction électrique. On définit la densité de courant i comme le courant par unité de surface d'électrode : $i = I/S$.

III.5.2. Convention sur le courant

Dans une chaîne en fonctionnement, le même courant traverse les deux électrodes. Cependant, les électro-chimistes attribuent un signe différent au courant d'électrode selon

que des électrons sont produits ou consommés par la réaction électrochimique à l'interface électrode/solution.

→ Par convention, le courant I correspondant à une réaction d'oxydation (production d'électrons à l'interface) est compté positivement, celui correspondant à une réaction de réduction (consommation d'électrons à l'interface) est compté négativement.

III.5.3. Polarisation des électrodes

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode métallique (Figure III.5.A) est égale, à une constante près ($cte = -(\varphi_{ref} - \varphi_s)$) qui dépend du choix de l'électrode de référence, à la d.d.p interfaciale $\Delta\varphi_{m/s, I=0}$:

$$E_{I=0} = \Delta\varphi_{m/s, I=0} + cte ; \quad \Delta\varphi_{m/s, I=0} = (\varphi_m - \varphi_s)_{I=0}$$

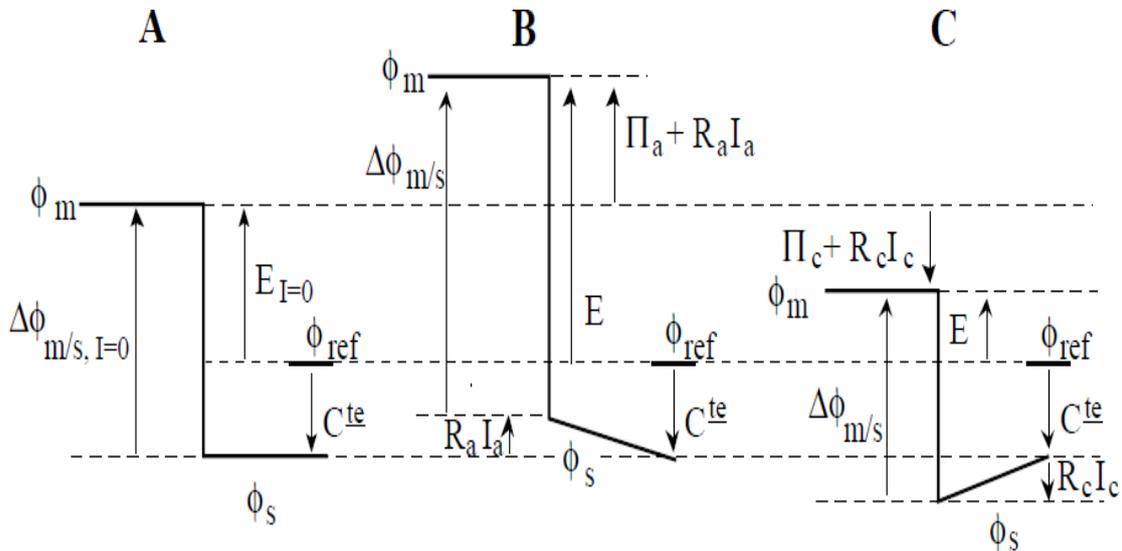


Figure III.5. Polarisation d'électrode : A- électrode à l'abandon, B- électrode polarisée anodiquement (indice a), C- électrode polarisée cathodiquement (indice c)

La tension de l'électrode qui est traversée par un courant est modifiée par rapport à sa valeur à l'abandon (Figure III.5.B ou Figure III.5.C). La tension sous courant mesurée par rapport à la référence est égale, toujours à la même constante près, à la somme de la d.d.p interfaciale $\Delta\varphi_{m/s} = \varphi_m - \varphi_s$ et de la chute ohmique RI entre l'interface électrode/solution et la surface équipotentielle de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence : $E = \Delta\varphi_{m/s} + RI + cte$, $\Delta\varphi_{m/s} = \varphi_m - \varphi_s$

La différence $E - E_{I=0}$ qui traduit la variation de tension due au passage du courant est appelée polarisation d'électrode. C'est la somme de la variation de la d.d.p interfaciale ou polarisation interfaciale $\eta = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{m/s, I=0}$ et du terme de chute ohmique RI dans la solution: $E - E_{I=0} = \eta + RI$, $\eta = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{m/s, I=0}$

Les tensions d'électrode E et $E_{I=0}$ sont mesurables par rapport à une électrode de référence et la polarisation de l'électrode $E - E_{I=0}$ s'en déduit facilement. Pour accéder à la polarisation interfaciale η , il est nécessaire de connaître ou de déterminer la valeur de la résistance R . On peut alors calculer η par soustraction du terme RI à la polarisation d'électrode.

Par contre, lorsque R est inconnu et ne peut être négligé, la polarisation interfaciale η n'est pas accessible expérimentalement.

η et I sont des grandeurs algébriques dans les relations précédentes. Les produits ηI et $(E - E_{I=0}) I$ sont toujours positifs lorsque l'électrode est traversée par un courant. Ils sont nuls pour une électrode à l'abandon.

$\eta > 0$ et $I > 0 \Leftrightarrow$ production d'électrons à l'interface (bilan = oxydation).

$\eta = 0$ et $I = 0 \Leftrightarrow$ électrode à l'abandon (équilibre ou tension mixte).

$\eta < 0$ et $I < 0 \Leftrightarrow$ consommation d'électrons à l'interface (bilan = réduction).

III.5.4. Anode, cathode

Une électrode qui est le siège d'une oxydation (production d'électrons à l'interface électrode /solution) est appelée anode. Sa tension sous courant E est alors supérieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$ de cette électrode.

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons à l'interface) est appelée cathode et sa tension sous courant E est inférieure à la tension d'abandon $E_{I=0}$.

✚ Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de l'anode vers la cathode. L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement).

✚ Il est important de noter que les termes d'anode et de cathode ne sont pas liés aux polarités des électrodes dans une chaîne électrochimique mais au sens de passage du courant dans cette chaîne. La polarisation interfaciale d'une anode est positive et

dans ce cas η est noté η_a . La polarisation interfaciale d'une cathode est négative et notée η_c . On note parfois de même I_a un courant anodique compté positivement et I_c un courant cathodique compté négativement (Figure III.5.).

- ✚ Les espèces chimiques réductrices, qu'il s'agisse de cations, d'anions ou de molécules neutres, sont susceptibles d'être oxydées à l'interface anode/solution électrolytique dans une cellule électrochimique et non pas seulement les anions qui migrent électriquement vers cette interface. Inversement tout oxydant (cation, anion ou molécule neutre) est susceptible d'être réduit à l'interface cathode/solution de la cellule vers laquelle migrent les cations.

III.5.5. d.d.p aux bornes d'une chaîne sous courant

Grandeur prise positive par convention, égale à la différence des tensions des deux électrodes parcourues par le courant, notée U dans le texte : $U = E (+) - E (-)$

III.5.6. Caractéristique I, U d'une chaîne

C'est la courbe représentant la relation expérimentale entre le courant qui traverse la cellule et la d.d.p aux bornes de la cellule. Les deux grandeurs sont prises positives par convention.

III.5.7. Caractéristique I, E ou i, E d'une électrode dans une chaîne

La caractéristique I, E est la courbe courant, tension relative à une électrode de la chaîne. Le signe du courant d'électrode est fixé par la convention des électrochimistes, celui de la tension d'électrode dépend de la nature de l'interface électrode/solution et du choix de l'électrode de référence. Afin de s'affranchir du multiplicateur qu'est la surface de l'électrode, on représente plutôt la caractéristique densité de courant, tension d'électrode : i, E .

III.6. Types de fonctionnement d'une chaîne

Une chaîne peut fonctionner en générateur électrochimique lorsqu'elle débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique (Figure III 6-A) ou en récepteur (électrolyseur ou générateur électrochimique en charge) lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanées d'espèces chimiques aux interfaces électrode /solution électrolytique (Figure III 6-B).

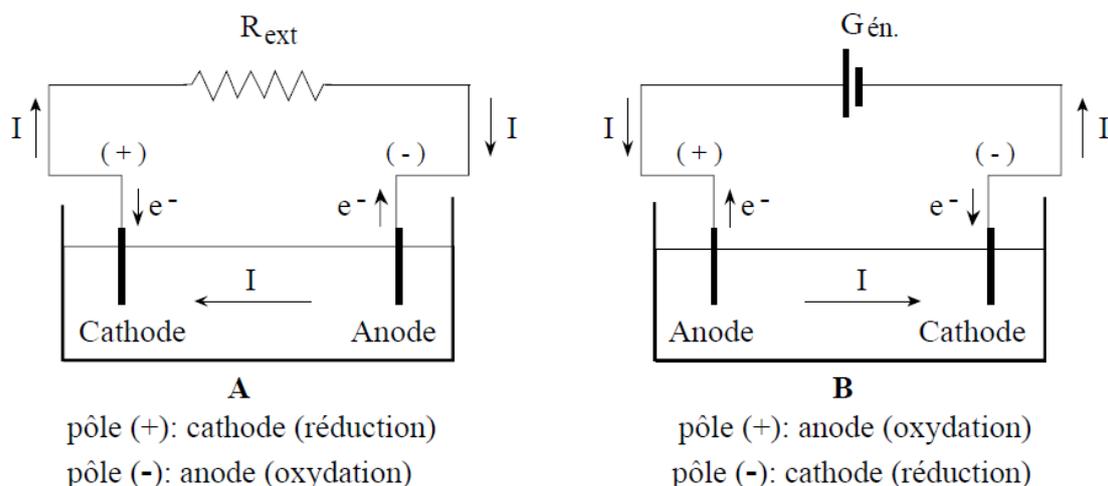


Figure III.6.: Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique: A- générateur (pile ou accumulateur en décharge), B- récepteur (cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge).

III.7. Potentiostat et montage à trois électrodes

Lors de mesures électrochimiques, il est important de pouvoir tout à la fois contrôler la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence et mesurer le courant qui traverse le circuit. Cette double fonction ne peut être réalisée à l'aide d'une simple alimentation stabilisée ou générateur de tension continue, car elle nécessite une rétroaction (le paramètre à contrôler devant être comparé à sa valeur de consigne). D'autre part, il est souvent utile, en plus de « simplement » contrôler le potentiel de l'électrode de mesure (par rapport à la référence), de pouvoir y imposer un signal variable au cours du temps : rampe, créneaux, impulsions, sinusoïde...etc.

Le potentiostat est un appareil qui remplit ce double rôle : générateur de signaux d'une part et imposition et contrôle du paramètre (tension ou courant) d'autre part. (Figure III.7).

III.7.1. Montage à trois électrodes

Le simple fait de vouloir simultanément contrôler la tension entre électrode de mesure et électrode de référence et mesurer l'intensité qui traverse l'électrode de mesure pose une double difficulté : la première est la résistance non nulle de la partie de circuit qui sépare ces deux électrodes : la solution d'analyse ayant une résistivité finie (typiquement une dizaine d' Ω .cm au minimum) et les deux électrodes étant à une distance finie (de l'ordre de quelques

mm au moins), la résistance correspondante est de l'ordre de quelques dizaine d'ohms au moins pour les électrodes millimétriques. Ainsi, dès que l'intensité du courant atteint des

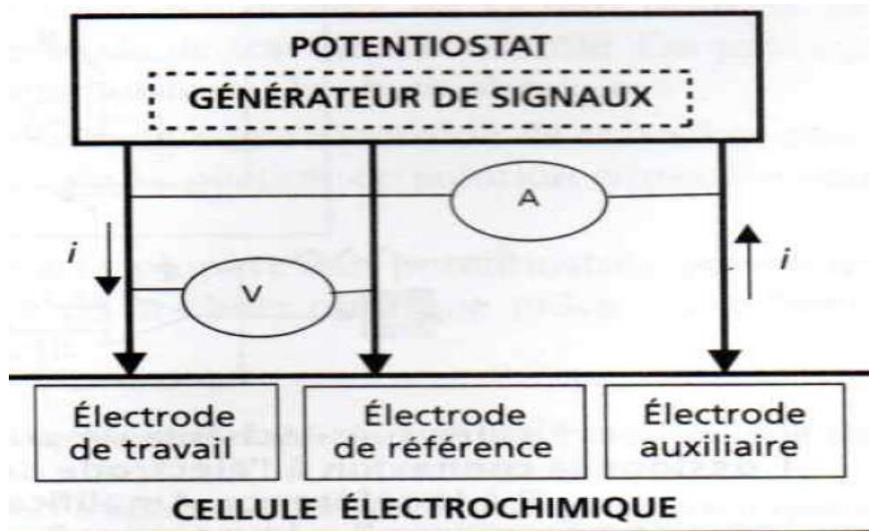


Figure III.7. Principe de montage à trois électrodes

valeurs de la tension imposée. Il en résulte qu'un montage comprenant seulement deux électrodes devient de l'ordre de quelque dizaine de mV, valeur non négligeable par rapport à la valeur de la tension imposée. Il en résulte qu'un montage comprenant seulement deux électrodes ne permet pas de contrôler précisément la tension à leurs bornes en présence d'un courant important les traversant, du fait de l'existence d'une chute ohmique non négligeable entre les deux électrodes. La deuxième difficulté provient du fait que, dans un circuit à deux électrodes, l'électrode de référence se trouve parcourue par le même courant que l'électrode de mesure. Il en résulte, pour les courants importants (de l'ordre du mA ou plus), une polarisation de l'électrode de référence est la dégradation rapide des performances de celle-ci.

III.7.2. Schéma de principe du potentiostat

L'appareil ayant à la fois un rôle d'imposition de la tension ou de contrôle de celle-ci, un dispositif basé sur la boucle d'asservissement est nécessaire : on peut réaliser cela simplement à l'aide d'amplificateurs opérationnels. La figure III.8 représente le schéma de principe de fonctionnement d'un potentiostat ; on retrouve principalement trois amplificateurs opérationnels : le (1) joue le rôle de comparateur entre la valeur de consigne de la tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ($E_T - E_R$) et la valeur réelle ; le deuxième (2) joue le rôle de suiveur (inverseur) de tension et permet ainsi de mesurer la tension ($E_T - E_R$) ; le troisième (3) est un convertisseur courant-tension : la résistance variable

permet d'ajuster la « gamme de courant » pour obtenir un signal de sortie dans la plage de tension acceptable, quelle que soit la valeur de l'intensité mesurée (en pratique de quelques pA à 1A).

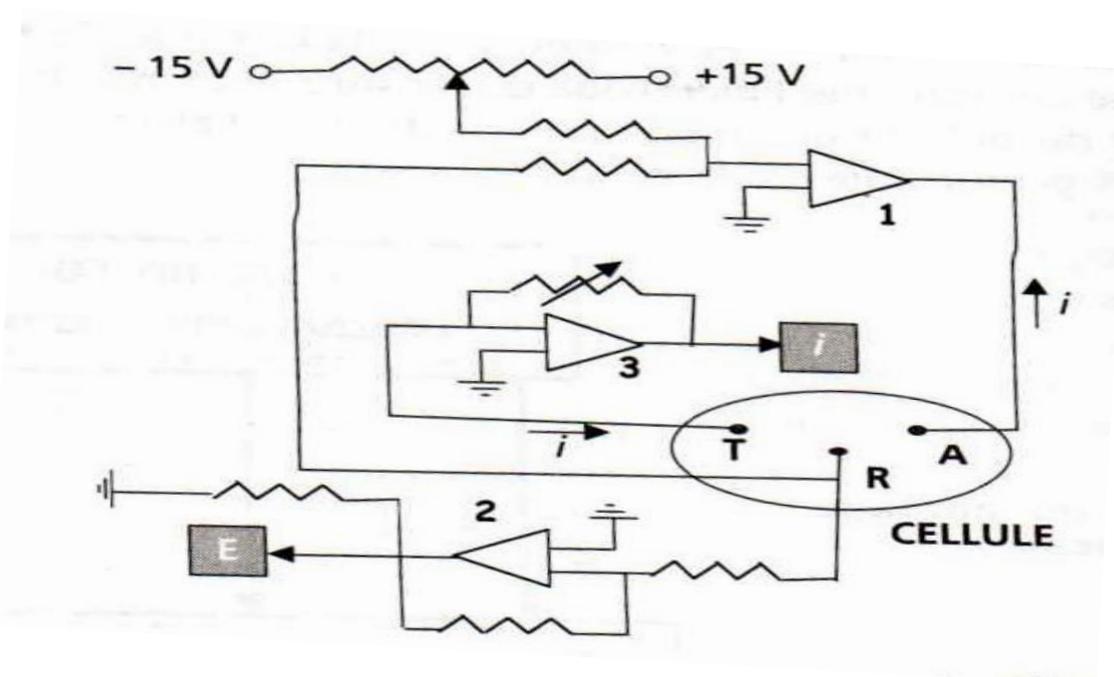


Figure III.8. Schéma de principe du potentiostat : T désigne la connexion à l'électrode de travail, A à l'électrode auxiliaire, R à la référence. Amplificateurs opérationnels : 1= comparateur ; 2= inverseur ; 3 convertisseur courant-tension.

Le schéma de principe de la figure III.8 montre que le paramètre ajustable du circuit est le potentiel de l'électrode auxiliaire, que le potentiostat ajuste de manière à maintenir un court-circuit entre les entrées de l'amplificateur opérationnel (1). ($E_T - E_R$) égal à sa valeur de consigne. Les performances du potentiostat (notamment son aptitude à contrôler le potentiel de l'électrode de travail) dépendent directement de la valeur maximale que peut prendre le potentiel de l'électrode auxiliaire.

III.8. Les différentes configurations de mesure

III.8.1. Mesure à potentiel contrôlé fixe

L'imposition d'un potentiel bien défini pour l'électrode de travail par rapport à la référence peut s'avérer nécessaire pour diverses situations : détection ampérométrique du point équivalent d'un titrage, coulométrie à potentiel contrôlé, électrolyse, etc.

La réalisation de telles mesures requiert donc un montage à trois électrodes et l'utilisation d'un potentiostat. Lorsque l'intensité du courant est importante (cas d'une électrolyse sur

électrode de grande surface), la chute ohmique devient un facteur limitant dans la précision avec laquelle le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé. On peut agir sur plusieurs facteurs afin de minimiser la contribution de la chute ohmique :

- Le placement des électrodes : plus la distance entre électrode de travail et électrode de référence est petite, plus la résistance de la portion de solution comprise entre les deux électrodes est faible.
- La compensation de la chute ohmique : la plupart des potentiostats permettent de compenser électriquement une partie de la chute ohmique grâce à une boucle de rétroaction positive ajoutée dans le circuit.

III.8.2. Mesure à potentiel contrôlé variable

Il arrive fréquemment que l'on désire non seulement contrôler précisément la valeur du potentiel de l'électrode de travail (par rapport à la référence), mais également faire varier cette valeur au cours du temps selon une fonction prédéfinie : rampe, sinusoïde, créneaux....etc.

Dans ce cas, en plus de l'utilisation du montage à trois électrodes reliées au potentiostat, il est nécessaire que ce dernier possède un générateur de fonctions permettant de faire varier le potentiel au cours du temps. Les performances du montage seront alors fortement dépendantes de la vitesse requise pour la variation du potentiel : si cette variation est rapide (vitesse de balayage élevée...), l'interface sera alors soumise à des phénomènes non faradiques (courant capacitif) susceptibles de déformer le signal mesuré. Le potentiel réel de l'électrode de travail sera également déphasé par rapport au signal imposé d'une quantité proportionnelle à la constante de temps $R_u C_d$ du circuit (R_u = résistance non compensée de la solution ; C_d = capacité de la double couche). Il est donc important de minimiser cette constante de temps, d'une part en diminuant la résistance non compensée, d'autre part en diminuant la capacité de double couche (minimisation de la surface électro-active) et ce même en présence d'un dispositif électronique de compensation.

III.8.3. Mesure à courant imposé

Les mesures à courant imposé concernent principalement les méthodes potentiométriques : elles peuvent intervenir pour la détection du point équivalent d'un titrage auquel cas le courant imposé est généralement de faible intensité, ou alors pour réaliser une électrolyse au cours de laquelle c'est la coulométrie qui permet de déterminer directement la quantité de matière transformée.

Dans le premier cas (faible intensité), un montage à deux électrodes (1 ou 2 électrodes indicatrices), alimenté par un générateur de courant (ou un générateur de tension en série avec une résistance variable) est suffisant : en effet, la polarisation de l'électrode de référence est négligeable, de même que la chute ohmique. Dans le seconde cas (intensité élevée), le contrôle de l'intensité imposée dans le circuit requiert l'utilisation d'un montage à trois électrodes, alimenté par un galvanostat. La plupart des potentiostats peuvent également être utilisés comme galvanostats, car il est plus facile de contrôler le courant que le potentiel. Un circuit très simple, du type de celui de figure III.9, suffit à contrôler le courant qui traverse la cellule.

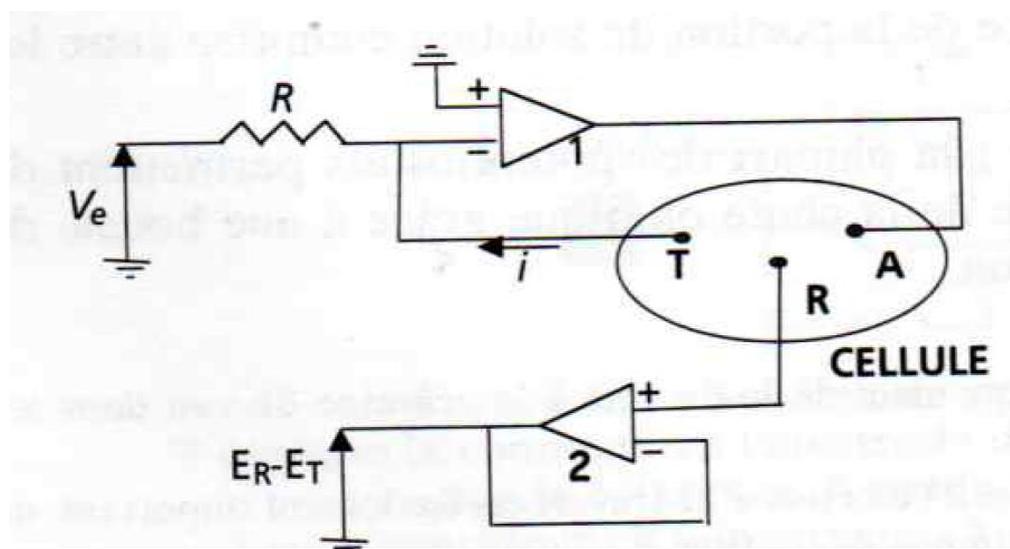


Figure III.9 : schéma de principe du galvanostat : T désigne la connexion à l'électrode de travail, à l'électrode auxiliaire, R à la référence. Amplificateurs opérationnels : 1 : multiplicateur, inverseur ; 2 suiveur.

Le schéma de la figure III.9 montre que l'on a la relation suivante : $i = -V_e/R$

Ainsi, le courant qui traverse la cellule est directement contrôlé par la tension d'entrée V_e du dispositif.

Remarque : il est également possible, en utilisant le galvanostat, de faire varier l'intensité du courant imposé au cours du temps, selon un mode analogue à celui du potentiel (rampe, créneaux, sinusoïde...). Cependant ce type de technique est beaucoup moins fréquent que les techniques ampérométriques ou voltampérométriques à potentiel contrôlé.

Chapitre IV

*Aspect cinétique des réactions
électrochimiques*

Courbes intensité-potentiel $i = f(E)$

Chapitre IV : Aspect cinétique des réactions électrochimiques

Courbes intensité-potentiel $i = f(E)$

La demi-équation de réduction électronique caractéristique d'un couple rédox décrit un processus réel, appelé réaction électrochimique lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons (qui circulent dans un circuit électrique).

IV.1. Définition d'une réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est une réaction de transfert d'électrons entre une électrode (métal) et une solution ionique appelée électrolyte. La réaction est hétérogène au sens où elle a lieu entre une phase solide et une phase liquide, à l'interface électrode/électrolyte.

Remarque : Le métal fait souvent partie d'un couple redox commun avec un des ions de l'électrolyte, mais ce n'est pas toujours le cas. Si une réaction électrochimique transforme :

- Un réducteur en un oxydant : il s'agit d'une oxydation, l'électrode est appelée anode;
- Un oxydant en un réducteur : il s'agit d'une réduction, l'électrode est appelée cathode.

IV.2. Vitesse d'une réaction électrochimique

Une réaction a lieu, dont l'avancement chimique est noté ξ . La vitesse de la réaction est par définition : $\frac{d\xi}{dt}$, mais ξ est une grandeur extensive, qui ne permet pas de comparer deux réactions entre elles. Il est donc nécessaire de se ramener à une définition intensive.

IV.2.1. Vitesse surfacique de réaction

Pour une réaction en phase homogène (c'est-à-dire avec toutes les espèces en solution ou en phase gazeuse), on définit la vitesse volumique de la réaction (v) Eq IV.1 :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.1}$$

avec ξ l'avancement chimique (en mol) et V le volume de la solution. ξ est lié aux quantités de matière des différentes espèces impliquées dans la transformation via un bilan de matière (Eq IV.2).

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.2}$$

Avec

N : le nombre d'espèces impliqués.

A_i : les espèces impliquées dans la réaction,

v_i : le coefficient stœchiométrique (grandeur algébrique) associé à l'espèce A_i ,

Remarque que :

$v_i > 0$ si A_i est un produit ; $v_i < 0$ si A_i est un réactif.

A partir du bilan de matière de la réaction, la vitesse v de la réaction est donnée par l'équation IV.3.

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.3}$$

la vitesse intensive pertinente il faut utilisé la surface de l'électrode et non le volume de la solution. La vitesse spécifique d'une réaction électrochimique est la grandeur v_s (Eq IV.4) :

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.4}$$

Avec :

S est la surface active de l'électrode impliquée dans la réaction. (Surface mouillée de l'électrode).

IV.2.2. Lien avec l'intensité

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons. Le but est d'établir un lien entre la vitesse de la réaction électrochimique et la vitesse de l'échange d'électrons, c'est-à-dire l'intensité circulant dans l'électrode.

Exemple : oxydation du fer et bilan de matière de la réaction.

L'équation bilan de cette réaction est :

	$\text{Fe}_{(s)}$	=	$\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$	+	$2e$
Etat initial :	$n\text{Fe}$		$n\text{Fe}^{2+}$		0
Etat intermédiaire :	$n\text{Fe} - \xi$		$n\text{Fe}^{2+} + \xi$		2ξ

La quantité 2ξ du tableau d'avancement correspond à la quantité de matière d'électrons libérés, et non à la quantité de matière totale d'électrons présents dans le système.

Lien entre l'avancement ξ et le nombre de moles n_e d'électrons libérés dans l'électrode (Eq IV.5).

$$n_e = 2\xi \text{ soit } \xi = \frac{n_e}{2} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.5}$$

Avec : n_e le nombre stœchiométrique des électrons dans l'équation bilan de la réaction. L'avancement est proportionnel à la quantité de matière algébrique n_e d'électrons libérés dans l'électrode (Eq IV.6).

$$n_e = \nu_e \xi \text{ soit } \xi = \frac{n_e}{\nu_e} \dots\dots\dots \text{Eq.IV.6}$$

Par convention, le courant électrique est orienté du circuit extérieur vers l'électrode de travail.

- Si l'électrode est une anode : elle est le lieu d'une oxydation, des électrons quittent l'électrode, donc le courant entre effectivement dans l'électrode, et $i > 0$.
- Si l'électrode est une cathode : elle est le lieu d'une réduction, des électrons vont vers l'électrode, donc le courant sort réellement de l'électrode, et $i < 0$.

On peut schématiser ainsi le voisinage d'une électrode à laquelle a lieu ici une réduction électrochimique (figure IV.1).

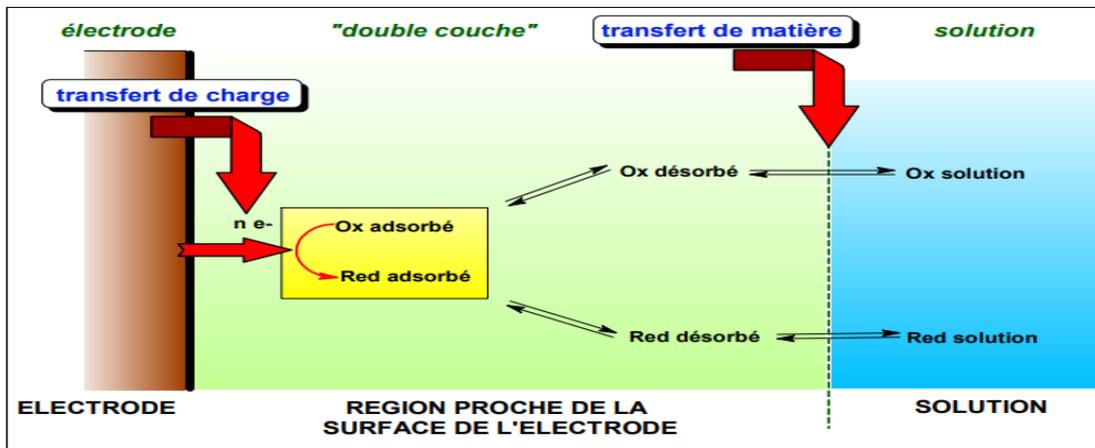


Figure IV.1 : Schéma explicatif d'un voisinage d'électrode

La région entourant l'électrode est nommée « un gradient de potentiel ».

En distingue :

- ❖ Le transfert de matière : au sein de la solution : passage de l'espèce électro-active de la solution vers l'électrode ; il est assuré par :
 - La migration : des ions sous l'influence du champ électrique ;

- La diffusion : des ions due au gradient de concentration que provoque la réaction à l'électrode.
- La convection : due à toute forme d'agitation (mécanique,...).
- Le transfert de charge : au voisinage de l'électrode dans la zone de contact électrode/solution. L'un ou l'autre de ces transferts peut être le processus cinétiquement limitant.

IV.3. Courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel rendent compte du critère cinétique qui intervient fréquemment dans les réactions d'oxydoréduction se déroulant à une interface.

Une courbe intensité-potentiel présente le courant « i » circulant dans l'électrode associée au couple en fonction du potentiel « E » que l'on impose à l'électrode.

IV.3.1. Conventions

IV.3.1.1. Situation d'équilibre

Dans la situation où l'intensité est nulle ($i = 0$), il y a équilibre. Le potentiel d'électrode E_{eq} est donnée par la loi de Nernst (Eq IV.7).



Remarque : Dans le cas où $i \neq 0$, le potentiel d'électrode n'est plus égal au potentiel d'équilibre donné par la formule de Nernst.

IV.3.1.2. Courant anodique

- E imposé est supérieur E_{eq} . Le système est hors l'équilibre, on observe l'oxydation du cuivre solide et un courant $i_a > 0$ Appelée **courant anodique**.

$\eta_a = E - E_{eq} > 0$, Appelée **surtension anodique**, est la surtension nécessaire pour observer le courant anodique d'intensité i_a (Figure IV.2).

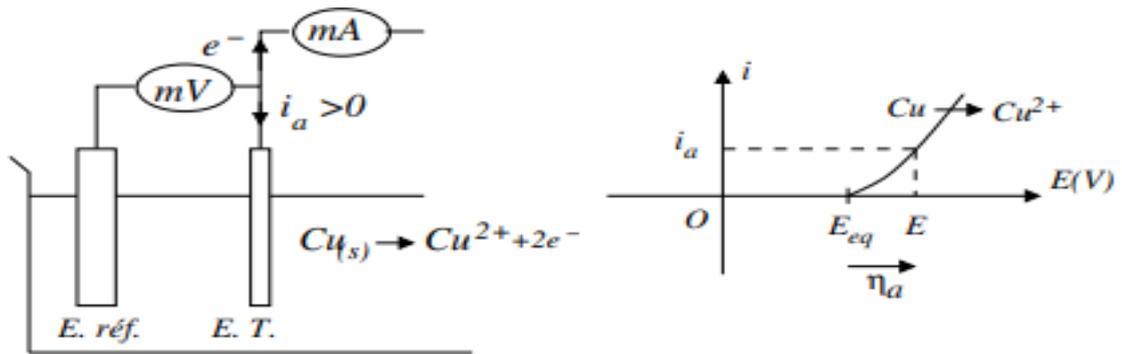


Figure IV.2. Oxydation du cuivre solide

IV.3.1.2. Courant cathodique

–E impose est inférieur Eeq . Le système est hors l'équilibre, on observe la réduction des ions cuivre (II) et un courant $i_c < 0$, appelé courant cathodique.

$\eta_c = E - E_{eq} < 0$; η_c : Appelé **surtension cathodique** est la surtension nécessaire pour observer le courant anodique d'intensité i_c . Pour observer le courant cathodique d'intensité i_c .

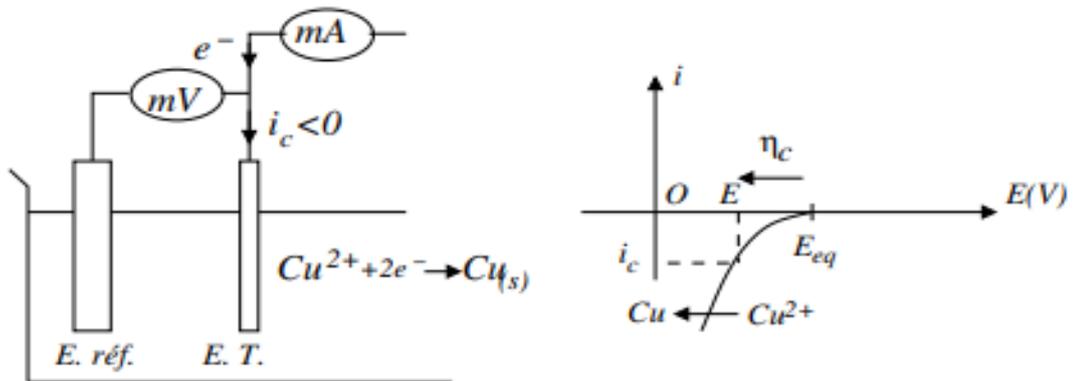


Figure IV.3. Oxydation des ions cuivre (II)

VI.3.2. Interprétation cinétique des courbes

VI.3.2.1. Lien entre la vitesse de réaction et intensité

Considérons la réaction d'oxydation d'équation : $Cu_{(s)} = Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^-$.

Pour un avancement $d\xi$, il y a libération de $2d\xi$ moles d'électrons, c'est-à-dire une charge $\delta q = -N_A e \times 2d\xi = -2Fd\xi$, qui quittent l'électrode, et donc un courant anodique (Eq IV.8).

$$i = \frac{-\delta q}{dt} = 2F \frac{d\xi}{dt} = 2Fv \dots\dots\dots \text{Eq IV.7}$$

L'intensité du courant est proportionnelle à la vitesse v de la réaction. L'intensité du courant est donc une mesure de la vitesse de réaction.

VI.3.3. Mécanismes des réactions électrochimiques

La réaction qui se déroule à la surface de l'électrode a deux caractéristiques essentielles :

- Un transfert d'électron(s) à l'interface ;
- Un transfert de matière entre la solution homogène et la surface de l'électrode.

VI.3.3.1. Transfert d'électrons

Certaines réactions sont de simples échanges d'électrons (ex : Fe^{2+}/Fe), d'autres nécessitent des modifications importantes de structures, la réaction d'oxydo-réduction à la surface de l'électrode est alors beaucoup plus lente. La nature de l'électrode peut aussi jouer un rôle important.

→ Système rapides

Dès que $E \neq E_{eq}$, l'électrode est parcourue par un courant significatif. Ceci traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur l'électrode (figure IV.4).

→ Système lents

Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents (c'est à priori le cas pour des réactions impliquant une forte modification de structure). On observe un palier d'intensité nulle. Il faut que E soit très sensiblement différent de E_{eq} pour que l'intensité devienne significative.

η_a^o et η_c^o représentent les surtensions à vide (anodique et cathodique) à imposer pour observer un courant significatif.

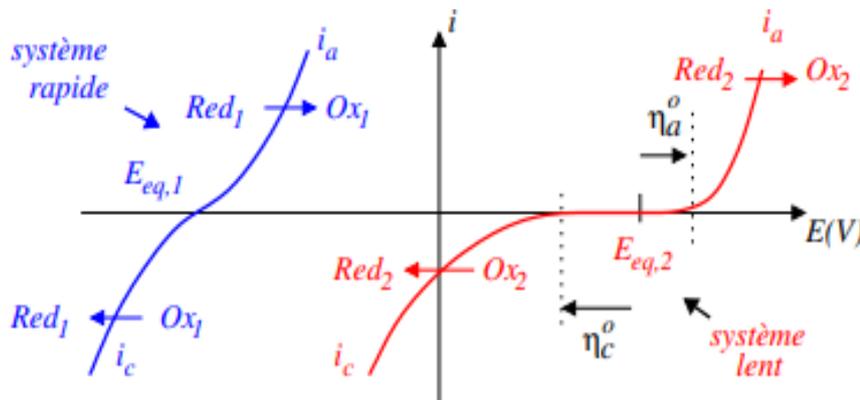


Figure IV.4. courbes de polarisation - système rapide et système lent

→ Nature de l'électrode

La rapidité du système ne dépend pas seulement du couple mais aussi de la nature de l'électrode.

Ainsi, pour observer le dégagement de dihydrogène ($2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$), la surtension cathodique à appliquer dépend de la nature de l'électrode (Figure IV.5).

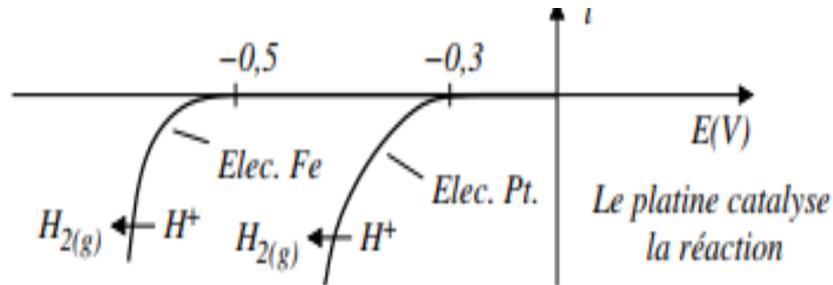


Figure IV.5. Rapidité d'un système électrochimique en fonction de la nature de l'électrode

VI.3.3.1. Transfert de matière

L'approche de l'électrode par les réactifs peut s'effectuer par :

- **Convection** : due à un mouvement macroscopique du solvant (phénomène absent au voisinage immédiat de l'électrode),
- **Migration** : dans la solution, les porteurs de charge sont les ions qui sont en mouvement du fait d'un champ électrique. Ce phénomène est en général assuré par un électrolyte et non par les réactifs.
- **Diffusion** : due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution.

→ Palier de diffusion

- Si la surtension appliquée à l'électrodes devient importante, le processus de transfert de charges devient rapide et cesse d'être l'étape cinématique déterminante.
- Le processus de transfert de matière (renouvellement des réactifs au niveau de l'électrode) va alors limiter la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant traversant l'électrode.
- La courbe intensité-potentiel présente un palier appelé palier de diffusion.

Le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du réactif et au nombre d'électrons échangées.

→**Influence de la concentration** On s'intéresse au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , en présence d'une électrode de platine. Dans l'expérience (b), la concentration en ions fer (II) est divisée par 2, le courant anodique limite est réduit de moitié (IV.6).

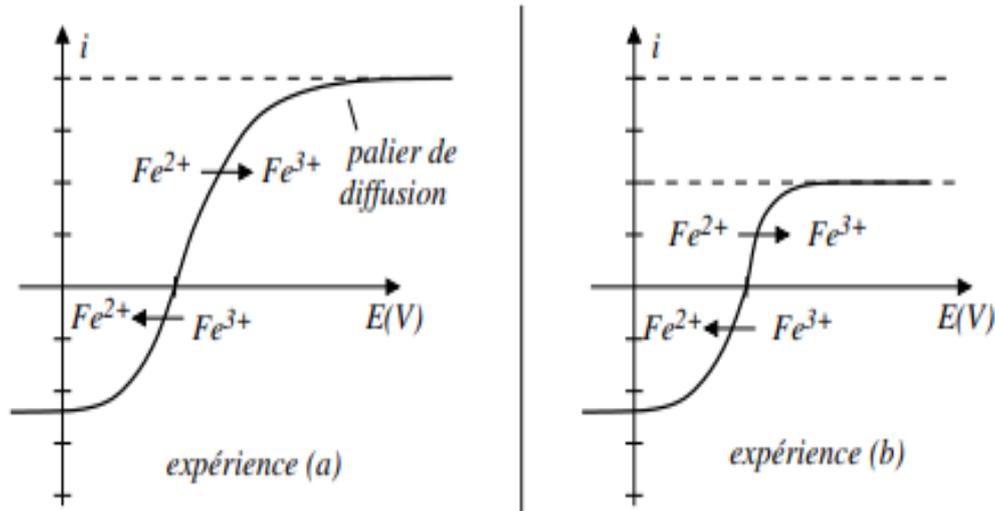


Figure IV.6. Courbe de polarisation- influence de la concentration

→**Influence du nombre d'électrons échangés**

Pour les expériences $[Ag^+] = [Cu^{2+}]$, l'expérience (a) est associée au couple Ag^+/Ag sur électrode d'argent et l'expérience (b) au couple Cu^{2+}/Cu sur électrode de cuivre.

- L'intensité du courant cathodique est deux fois plus importante pour le couple de cuivre dont la demi-équation est associée à l'échange de deux électrons.
- Il n'y a pas de palier de diffusion pour les réactions d'oxydation car le réactif est l'électrode elle-même, son oxydation ne nécessite pas de transfert de matière.

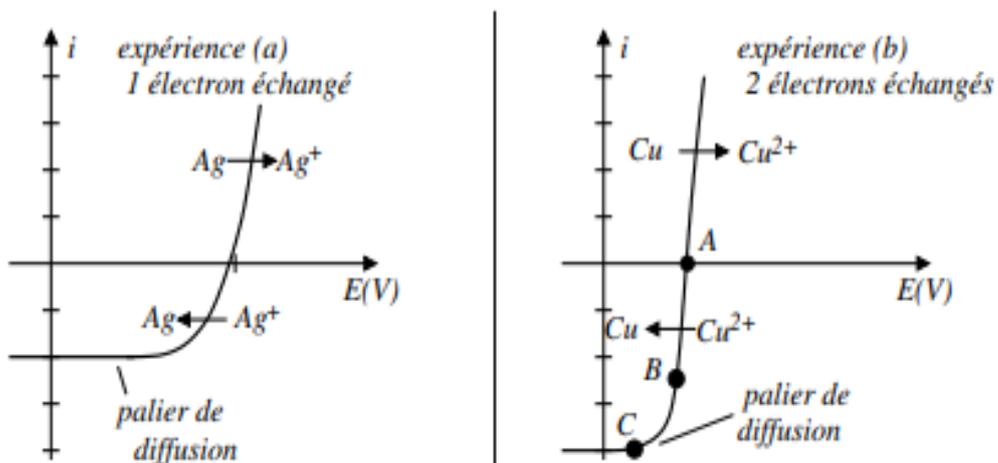


Figure IV.7. Courbe de polarisation- influence de nombre d'électron échangés

→ Interprétation à l'aide de la loi de Fick

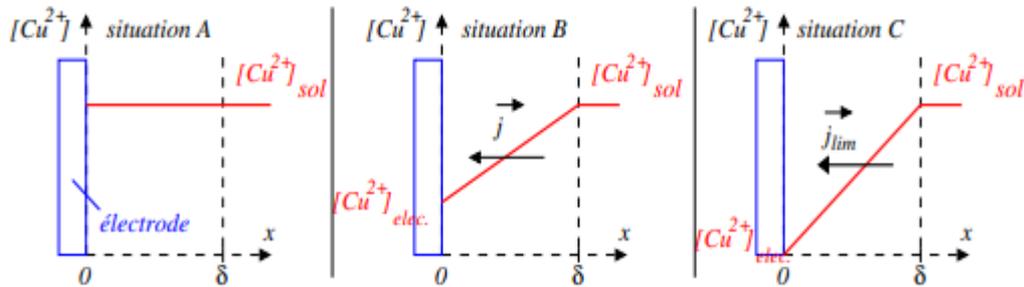


Figure IV.8. Courbes explicatives de réduction de cuivre au voisinage de l'électrode (loi de Fick)

Raisonnant sur l'exemple de la réduction de l'ion cuivre. Au voisinage de l'électrode, il existe une couche de liquide immobile d'épaisseur δ au sein de laquelle se déroule le processus de diffusion (Figure IV.8).

En notant D le coefficient de diffusion et n_{Cu} la densité particulière d'ions cuivre, le vecteur courant de particules s'exprime selon l'équation IV.8 :

$$\vec{J}_p = D \overrightarrow{\text{grad}} n_{Cu} = -D N_a \overrightarrow{\text{grad}} [Cu^{2+}] = -D N_a \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x \dots \dots \dots \text{Eq IV.8}$$

Chaque ions cuivre (II) transport une charge $2e$, ce qui donne pour le vecteur courant électrique \vec{j} :

$$\vec{j} = 2D_e N_a = \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x = -2DF \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \vec{u}_x \dots \dots \dots \text{Eq IV.9}$$

Avec $F = eN_a$ la constate de Faraday.

En multipliant par A , l'air active de la plaque, on en déduit l'intensité à la cathode :

$$i_c = -2DAF \frac{[Cu^{2+}]_{sol} - [Cu^{2+}]_{elec.}}{\delta} \dots \dots \dots \text{Eq IV.10}$$

Situation A : en l'absence de réaction, le système est à l'équilibre, la concentration est la même en tout point.

Situation B : le courant circule, les ions cuivre II sont réduits au niveau de l'électrode. Ceci entraine la diminution de la concentration en ce point, l'apparition d'un gradient de concentration et donc d'un flux de particules.

Situation C : le potentiel appliqué est tellement inférieur au potentiel d'équilibre que tout ion cuivre (II) arrivant au niveau de l'électrode est immédiatement réduit. La concentration en ions cuivre (II) est nulle au niveau de l'électrode est immédiatement réduit. La concentration en ions cuivre (II) est nulle au niveau de l'électrode, le gradient est maximal, le courant est maximal en valeur absolue et limité par la diffusion des particules : c'est le palier de diffusion.

Dans le cas du palier de diffusion, le courant limité vaut :

$$i_{c,lim} = -2DAF \frac{[Cu^{2+}]_{sol}}{\delta} \dots \dots \dots \text{Eq IV.11}$$

Le courant limite est bien proportionnel à la concentration et à la charge de l'espèce.

IV.3.3 Présence de plusieurs corps électrolysables

Si la solution contient plusieurs espèces électrolysables, et que le potentiel imposé à l'électrode est suffisant, le courant qui traverse l'électrode est la somme des courant correspondant à chacune des réactions.

▪ **Vagues successives**

Si l'écart entre les courbes est suffisant pour que la première courbe atteint son palier de diffusion, on observe des vagues successives (Figure IV.9).

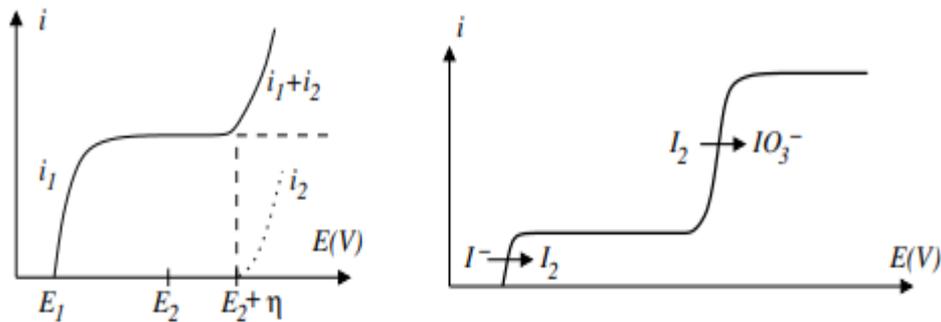
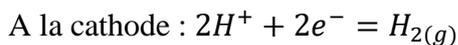
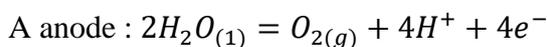


Figure IV.9. Courbe de polarisation- plusieurs corps électrolysables (vagues successives)

▪ **Mur de solvant**

L'eau intervient comme oxydant du couple $H^+/H_{2(g)}$ et réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O$. Pour une solution aqueuse, on est donc susceptible d'observer (Figure IV.10) :



Les systèmes considérés sont des systèmes lents quelle que soit l'électrode utilisée, en particulier pour la surtension anodique à vide de l'ordre de 0,6 V.

- Les systèmes ne présentent pas de palier de diffusion car, pour le solvant, le transfert de matière n'intervient pas.
- Dans le domaine de (méta) stabilité de l'eau, les autres réactions rédox se déroulent sans intervention du solvant H₂O.

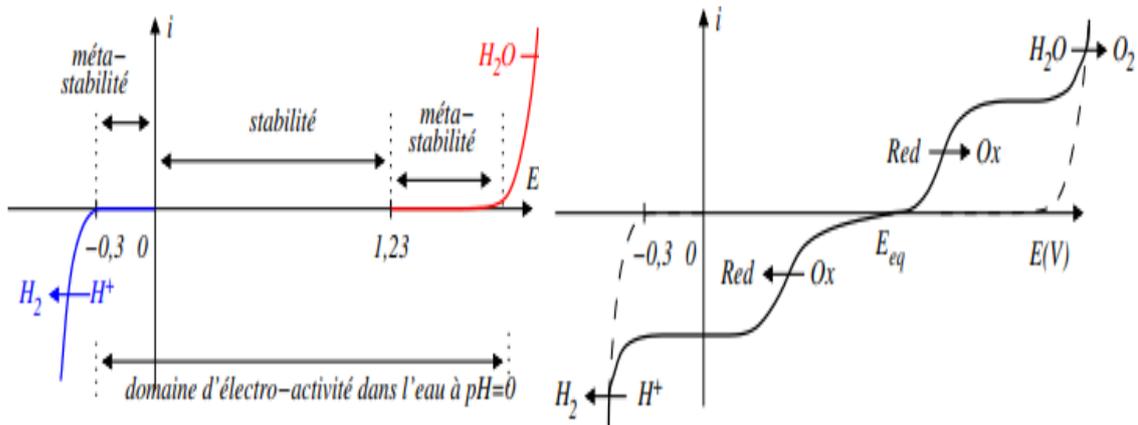


Figure IV.10. Courbe de polarisation- mur de solvant

IV.3.4 Application : tracé d'une courbe intensité-potentiel

On se propose de tracer la courbe intensité-potentiel cathodique pour une électrode de cuivre plongeant dans une solution désaérée de sulfate de cuivre (II) de concentration $c_0 = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ acidifiée à pH=2 par une solution d'acide chlorhydrique.

Données à 298K : $E_1^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$; $E_2^0 (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

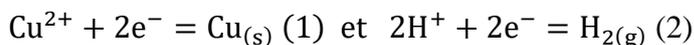
→Surtention cathodique à vide de dégagement de H₂ sur cuivre : $\eta_c^0 = -0,50 \text{ V}$.

→Les ions sulfatent et les ions chlorure ne jouent aucun rôle en réduction.

→On choisit pour simplifier $p_{\text{H}_2}=1 \text{ bar}$.

- Réponse

Les deux réductions possibles sont :



Les potentiels d'équilibre déduits de la formule de Nernst sont :

$$E_1 = 0,34 + 0,03 \log 10^{-2} = 0,28 \text{ V} \text{ et } E_2 = 0 + 0,03 \log 10^{-4} = 0,12 \text{ V}$$

On peut alors tracer la courbe intensité-potential cathodique en tenant compte de la surtension cathodique pour le dégagement du dihydrogène (Figure IV.11).

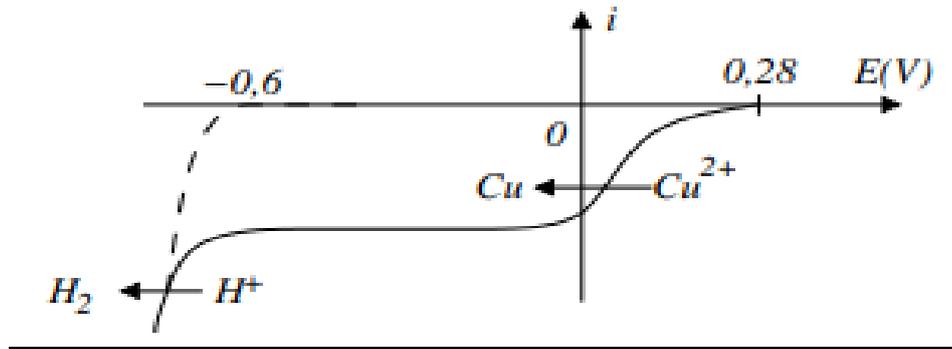


Figure IV.11. Courbe intensité-potential cathodique pour une électrode de cuivre plongeant dans une solution désaérée de sulfate de cuivre (II)

Chapitre V

Corrosion et protection des métaux

Le phénomène de la corrosion touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, transport, construction, l'électronique, secteur médical, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (énergie, temps et gaspillage de matière première,) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité publique en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

V.1. Définition de la corrosion

La norme ISO 8044 définit la corrosion comme étant une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs...etc.

V.2. Importance économique de la corrosion

La corrosion affecte tous les métaux comme l'acier au carbone ainsi que les matériaux polymères et céramiques et ce phénomène touche pratiquement tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé. Les conséquences de la corrosion sur le plan social et économique peuvent être résumées dans les points suivants :

- ✚ mesures de protection : entretiens, inspections,...etc ;
- ✚ pertes indirectes : coûts des réparations et pertes de production (temps) ;
- ✚ pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés.

Les mesures de préventions surdimensionnement des structures porteuses inspection, et entretien. Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent inférieures aux pertes indirectes. Par exemple, si l'on doit arrêter une machine ou un équipement dont l'un des éléments constituants est corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. L'emploi des matériaux plastiques ou composites dans les différentes branches d'industrie ont trouvés une grande importance chez les utilisateurs, car ces matériaux résistent bien à la corrosion et n'exigent aucun revêtement de protection.

V.3. Différents types de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale. Un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées.

En général, on peut résumer les différents types de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique (sèche).
- Corrosion électrochimique (humide).
- Corrosion biochimique.

V.3.1. Corrosion chimique (sèche)

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques (Figure V.1).

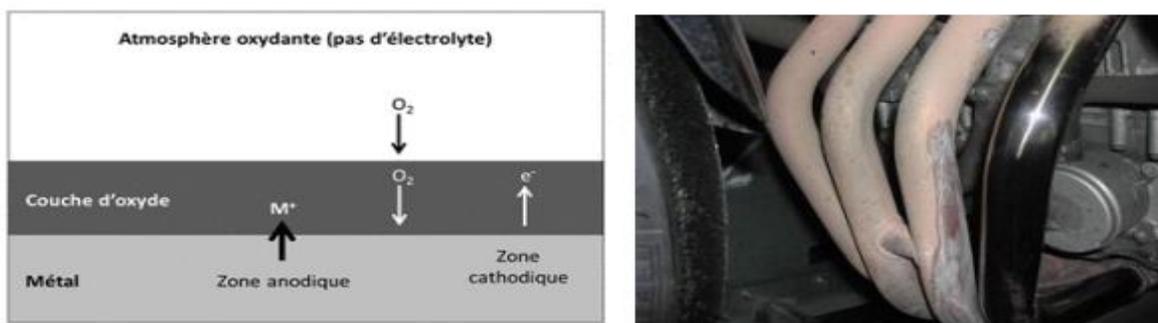


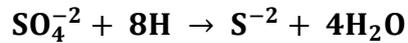
Figure V.1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

V.3.2. Corrosion biochimique

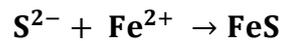
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées (Figure V.2). Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

a. Chimique : par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.

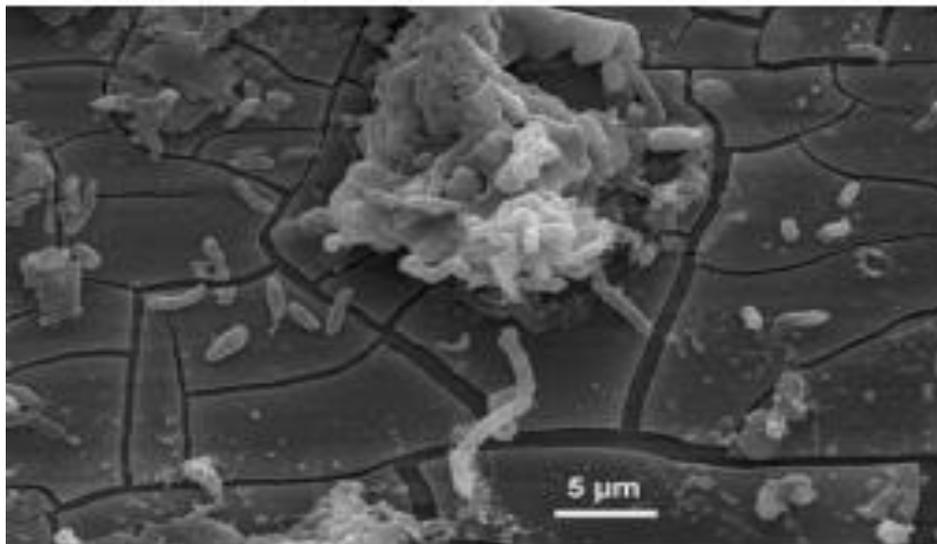


Figure V.2: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne.

V.3.3. Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif. Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions, oxydes, sulfures ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles). Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

V.4. Aspect morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale ».

V.4.1. Corrosion généralisée

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique (figure V.3), mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique, on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode. La corrosion non uniforme est celle qui n'est pas répartie sur toute la surface. La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.



Figure V. 3 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

V.4.2. La corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique (Figure V.4). Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de la corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient.

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Surface de métal chimiquement hétérogène.
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créées par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

Les différents types de la corrosion localisée sont :

- a. La corrosion galvanique (bimétallique) :** La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents (figure V.4) dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.

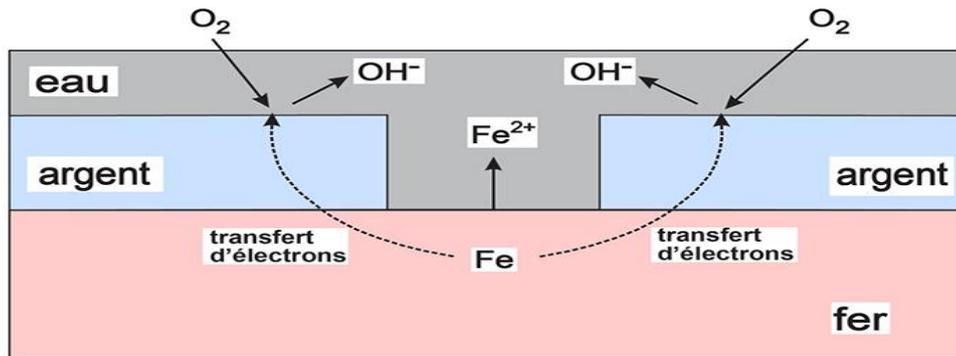


Figure V.4: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents l'argent (Ag) et le fer (Fe)

b. La corrosion caverneuse (par crevasse) : Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints (Figure V.5), ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

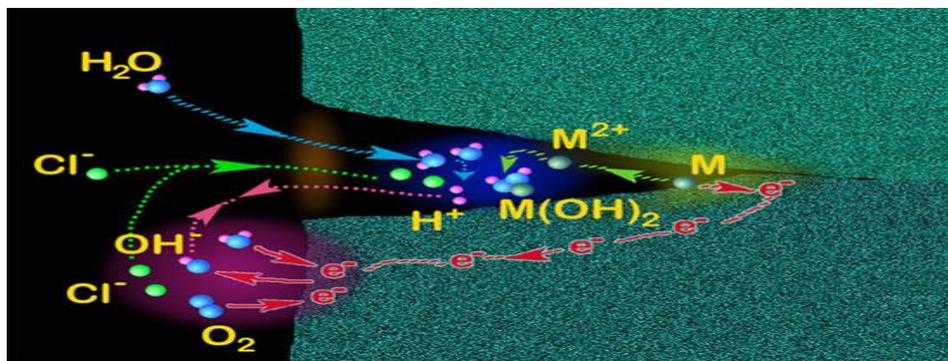


Figure V.5 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse

c. La corrosion par piqûres : C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif (Figure V.6). Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.

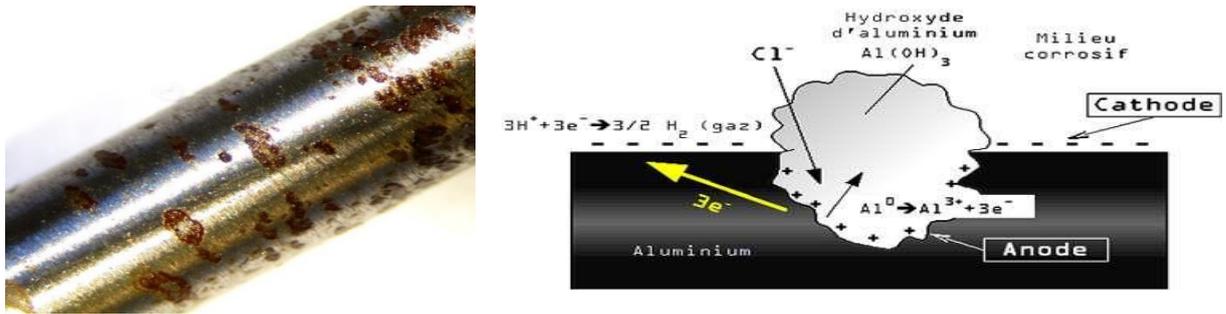


Figure V.6 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

d. La corrosion intergranulaire : La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué (Figure V.7). L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.).

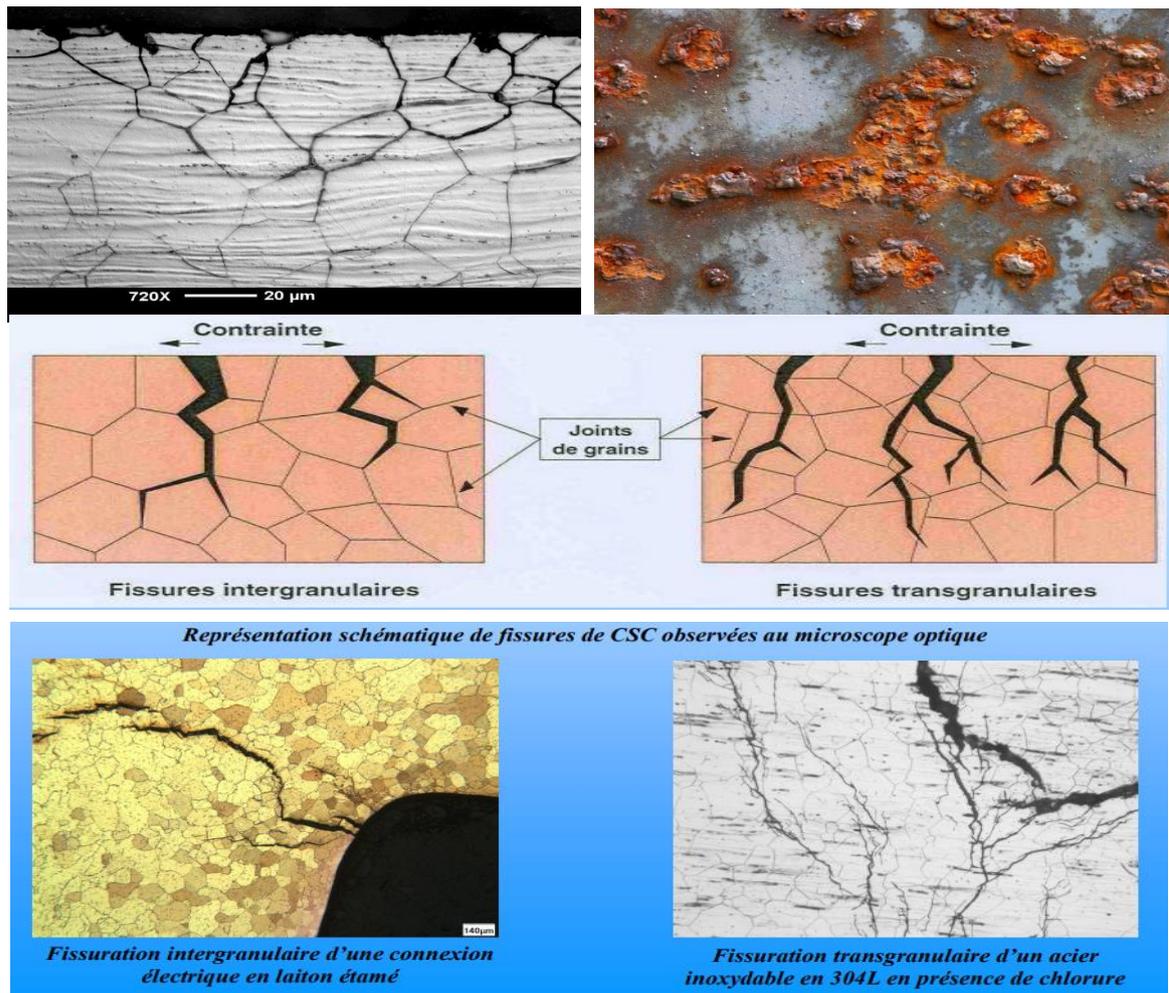


Figure V.7 : Corrosion intergranulaire

e. La corrosion sélective : Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène (Figure V.8), ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

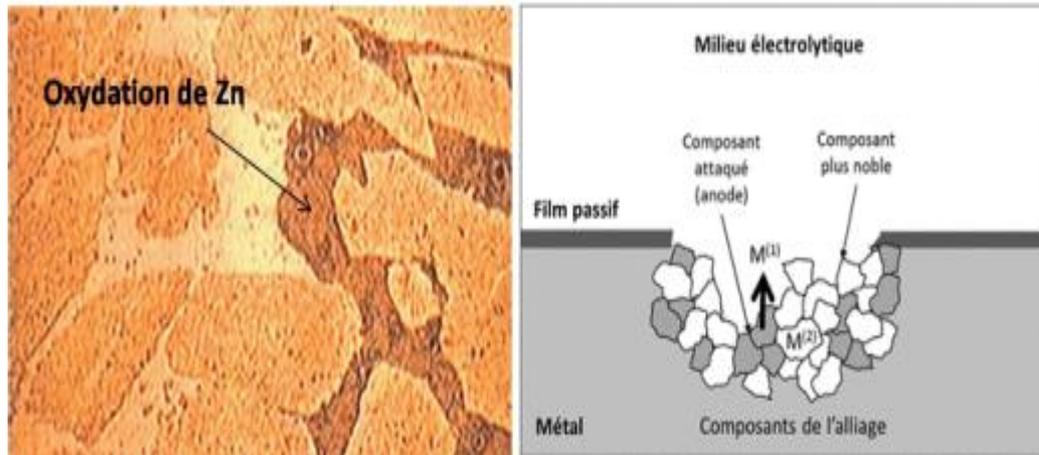
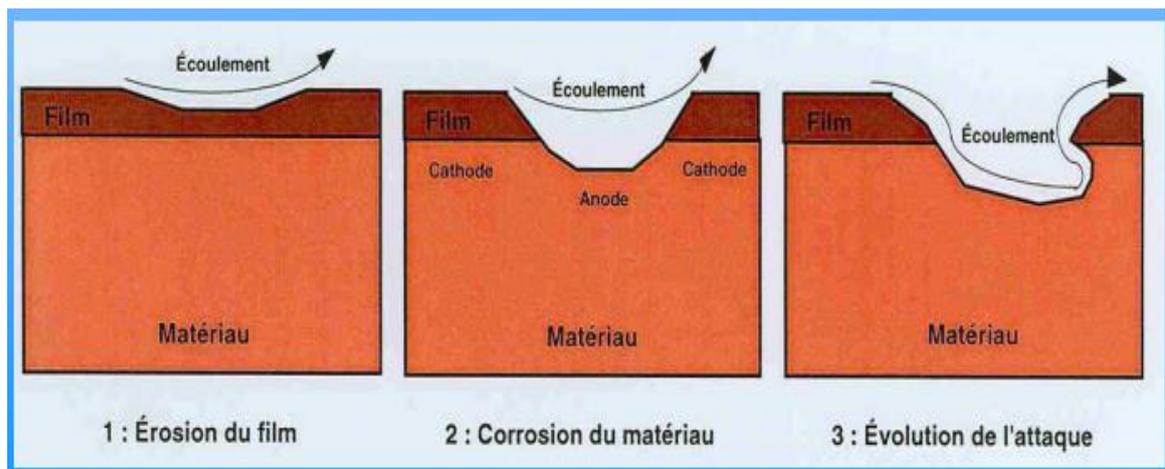


Figure V.8 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

f. La corrosion érosion : Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (Figure V.9). Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers



inoxydables).

Figure V.9 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

g. Corrosion frottement (tribocorrosion) : La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en

mouvement relatif l'une par rapport à l'autre (Figure V.10). Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.



Figure V.10 : La tribocorrosion

h. La corrosion sous contrainte : Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (Figure V.11). Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses. Les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.

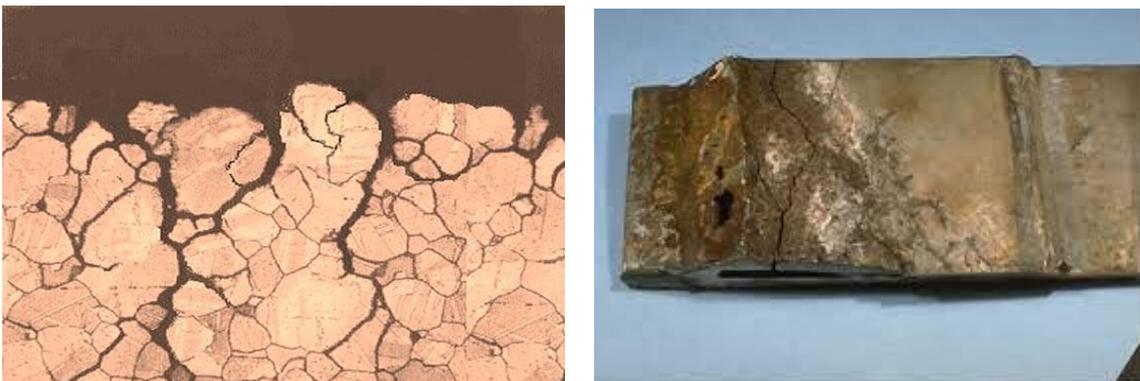


Figure V.11. La corrosion sous contrainte

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains en service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.

i. Fragilisation par hydrogène : La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée (Figure V.12). Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique.

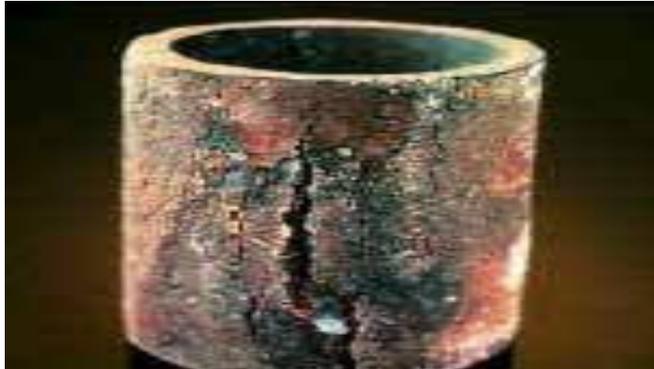


Figure V.12. La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

V.5. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- ✓ Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque : température, Pression, pH, teneur en O_2 , teneur en impuretés, etc.
- ✓ Facteurs métallurgiques : composition chimique du matériau (alliage métallique), traitements thermiques, etc.
- ✓ Facteurs définissant les conditions d'emploi (du service) : état de surface, forme des pièces, sollicitation, ...etc.
- ✓ Facteurs dépendant du temps : vieillissement, mode de diffusion d'oxygène ou d'autres gaz (CO_2), modification des revêtements protecteur (peintures).

V.6. Moyens de protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution (réactif), d'autre part. Il sera impossible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est, la plupart du temps, impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte

chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Donc la protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.
- Protection par revêtements

V.6.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter. Voici quelques recommandations :

- Dans le cas des pièces en contact avec un liquide (eau, etc.) il faut prévoir un bon drainage pour éviter le problème d'accumulation (toitures métalliques, récipients métalliques, etc.)
- Faciliter l'écoulement des fluides dans les conduites pour éviter le risque de corrosion-érosion et corrosion par cavitation,
- Choix adapté des matériaux en contact pour éviter le risque de la corrosion galvanique (attaque du métal le moins noble) ou séparation des différents métaux par des isolants électriques.

V.6.2. Protection par revêtement

V.6.2.1. Revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

a. Revêtement anodique

Dans le cas des aciers, le zinc, le cadmium et l'aluminium forment des revêtements moins nobles que l'acier. Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple, l'acier constitue la

cathode de la pile, c'est donc le zinc qui est attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui (protection cathodique).

b. Revêtement cathodique

Dans le cas d'un revêtement de plomb, d'étain, de nickel, de cuivre, d'argent, d'or, de rhodium ou de platine, on dit qu'ils forment des revêtements plus nobles, donc constituent la cathode et l'acier est considéré comme l'anode. Dans le cas du revêtement de l'acier par le nickel, l'acier constitue l'anode de la pile et le nickel constitue la cathode.

La moindre fissure dans le revêtement entraînera l'attaque de l'acier, il est donc nécessaire que le revêtement soit parfaitement continu et ne contient aucun défaut. Les procédés de revêtement métalliques sont :

- ✓ Immersion dans un bain fondu
- ✓ Electrolyse
- ✓ Métallisation au pistolet
- ✓ Métallisation sous vide
- ✓ Dépôt en phase gazeuse

Pour l'immersion, le métal à protéger est plongé dans un bain de métal protecteur fondu. Cette méthode est utilisée en particulier pour le dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage). Pour l'électrolyse, le dépôt présente toujours une certaine porosité, on est donc conduit à effectuer des dépôts d'épaisseur suffisante pour qu'il n'y ait pas continuité entre les ports.

Pour la métallisation sous vide, il s'agit d'un revêtement obtenu par vaporisation sous vide d'un métal porté à haute température par un chauffage électrique. Cette technique est utilisée, par exemple en optique et en électronique pour déposer l'aluminium sur l'acier (surfaces réfléchissantes). En ce qui concerne la dernière méthode, la pièce à revêtir est portée à une température légèrement supérieure à celle qui correspond à la décomposition. On a la réduction du composé métallique gazeux. Le dépôt est effectué sous pression réduite du composé. Elle est utilisée en anti-corrosion pour la protection de pièces de formes complexes.

V.6.2.2. Revêtements inorganiques non métalliques

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat. Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un

milieu choisi (phosphatation, anodisation et chromatisation), tandis que les couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat (émaillage, etc.), la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat.

V.6.3. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- ✚ Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- ✚ Les revêtements polymériques,
- ✚ Les peintures et vernis.

Les revêtements polymériques sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc. Leur efficacité dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts.

V.6.3.1. Peintures

Les peintures constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc. L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des objets en acier et en d'autres matériaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anti-corrosion. Les principaux constituants d'une peinture sont :

- **Le liant** : C'est le composant le plus important d'une peinture, il assure la cohésion du film et son adhérence au substrat (PVA, PVC, époxydes, etc.).
- **Le solvant** : permet d'appliquer la peinture à l'état liquide (l'huile de lin, solvants organiques). Une fois la peinture appliquée, l'eau s'évapore et le liant qui possède normalement une masse moléculaire élevée, forme un film compact par coagulation.
- **Les pigments** : sont des composés que l'on ajoute aux peintures pour donner la couleur, les plus connus sont Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$. Ils sont toxiques.
- **Les additifs et les charges** : sont destinées à modifier certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface, telles que l'oxyde de

titane ou le carbonate de calcium augmentent la masse et le volume des peintures. Elles peuvent également améliorer certaines propriétés de films comme la résistance à l'abrasion.

V.6.3.2. Matières plastiques

L'utilisation des revêtements plastiques pour les métaux, s'accommode bien pour la protection contre la corrosion. Ils présentent beaucoup d'avantages par rapport aux peintures, tels que l'épaisseur de la couche (100 à 500 μm), en même temps, il joue le rôle d'isolateur. L'inconvénient des plastiques réside dans la faible résistance à la température et leur instabilité dans plusieurs solvants organiques. Les revêtements plastiques utilisés sont :

- Les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, ...).
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- Les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters).

En général le revêtement par les matières plastiques se fait de la façon suivante : la pièce à revêtir est préchauffée puis saupoudrée avec les grains de matière plastique ou plongée dans un lit fluidisé de la poudre.

V.6.4. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils se fixent à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

V.6.4.1. Classement selon leur domaine d'utilisation

Il existe des inhibiteurs pour milieux aqueux, pour milieux acides, employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage ou au fluide de forages, pour milieu neutres. Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. En milieux organiques, ils sont utilisés surtout dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence car ces liquides contiennent souvent des traces d'eau. Les inhibiteurs pour peintures et les inhibiteurs pour phase gazeuse sont employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instruments de précision, composants électroniques, machines,...etc.). Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Les composés s'absorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion.

V.6.4.2. Classement selon la réaction partielle

La précipitation d'un produit insoluble peut se faire sur les anodes, cathodes ou à la fois sur les anodes et les cathodes, donc on distingue les :

✓ Inhibiteurs anodiques

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion de fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes.

✓ Inhibiteurs cathodiques

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes.

✓ Inhibiteurs mixtes

Ils agissent sur les anodes et les cathodes. Ainsi l'hydrogénéo-carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

V.6.5. Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagés :

✚ Protection cathodique ;

✚ Protection anodique.

V.6.5.1. Protection cathodique :

La corrosion d'une pièce métallique peut être empêchée par la protection cathodique. Elle a été déjà employée avant le développement de la science de l'électrochimie. Humphrey Davy a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger un bateau de guerre britannique contre la corrosion. Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. L'avantage de la protection cathodique est la grande

économie avec une utilisation pratiquement illimitée. La protection cathodique a obtenu aussi une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz. Le principe de la protection cathodique consiste à abaisser la tension métal-milieu de manière à l'emmener dans sa zone d'immunité. Par convention, le courant circule du positif (+) vers le négatif (-), par conséquent le métal est protégé si le courant entre dans la structure en provenance de l'électrolyte. Dans le cas contraire, si le courant passe de la structure à l'électrolyte, la corrosion est accélérée, le courant de protection est produit soit par :

- L'anode réactive ou sacrificielle. Dans ce cas la force électromotrice (f.e.m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) d'une anode dite sacrificielle.
- Un courant imposé, en utilisant un générateur extérieur de f.e.m, réglable et une anode auxiliaire. Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

a. Potentiel de protection

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut, pour des raisons thermodynamiques, dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que : $E \leq E_{prot}$. On définit le potentiel de protection comme :

$$E_{prot} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \left(\frac{mol}{l} \right)$$

Pour $T = 25^{\circ}C$, cette expression devient :

$$E_{prot} = E^{\circ} + \frac{0.354}{n} (V)$$

Le principe de la protection cathodique est de déplacer le potentiel dans le domaine de protection correspondant à $E < E_{prot}$. La densité de courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut $I_c = I_{prot}$. Le tableau V.1 donne un aperçu sur les valeurs de potentiel de protection nécessaire pour la protection cathodique de quelques métaux.

Tableau V.1. Potentiel de protection de quelques métaux

Métal	Milieu	Potentiel de protection (V)
Plomb	Sol	-0.55 à -0.70
Acier	Sol	-0.85 à -0.95
Zinc	Sol	-1.15
Acier	Eau de mer	-0.84
Aluminium	Eau de mer	-0.94

b. Courant de protection : le courant cathodique, pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{prot} , sa valeur dépend de la surface à protéger S et de la densité de courant de protection i_{prot} . $I_{prot} = i_{pro} \cdot S$. Les courants nécessaires pour la protection cathodique d'une surface géométrique de $1m^2$ sont donnés dans le tableau V.2

Tableau V.2. Courant de protection de quelques métaux

Structure à protéger	Milieu	I_{prot} (mA)
Acier non revêtu	Sol	10 à 50
Acier avec revêtement	Eau de mer	20 à 150
Polyéthylène, épaisseur : 2 mm	Sol	$5 \cdot 10^{-4}$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable en potentiel de protection i_{prot} équivaut donc à la densité de courant partiel cathodique i_c au potentiel $E = E_{prot}$. La relation suivante donne I_{prot} pour une réaction dont la cinétique obéit à l'équation de Butter Volmer :

$$I_{prot} = i_c = -i_{0(c)} \cdot \exp \frac{[-E_{prot} - E_{corr}]}{\beta_c}$$

β_c : coefficient de Tafel cathodique.

En pratique, la protection cathodique et les revêtements organiques forment une combinaison efficace. La protection cathodique évite la corrosion aux endroits défectueux de revêtement (pores, griffures), de plus, la surface métallique réellement exposée à l'environnement est alors nettement inférieure à la surface totale. Un courant relativement faible suffit donc à protéger une surface géométrique importante.

c. Protection cathodique par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés. La différence de potentiel existant en circuit ouvert entre les deux métaux qui constituent la pile, est déterminée par leur nature même. Les figures 13 et 14 présentent des exemples de la protection cathodique par anode sacrificielle. Lorsque la pile débite, une résistance est introduite et dont la valeur dépend de la résistivité de l'électrolyte ou du sol dans le cas des canalisations enterrées. Il en résulte qu'une chute ohmique intervient et que le potentiel auquel certains points de la structure à protéger sont effectivement portés supérieurs à la valeur nécessaire pour assurer la protection. Il faut alors utiliser plusieurs anodes judicieusement réparties autour de la pièce à protéger.

V.6.5.2. Protection anodique

Cette méthode s'applique aux méthodes passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_{\text{prot}}$). Son principe repose donc sur la propriété que possèdent certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné, lorsqu'ils ont parcouru un courant anodique. Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut que le courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H₂, (Figure V.13).

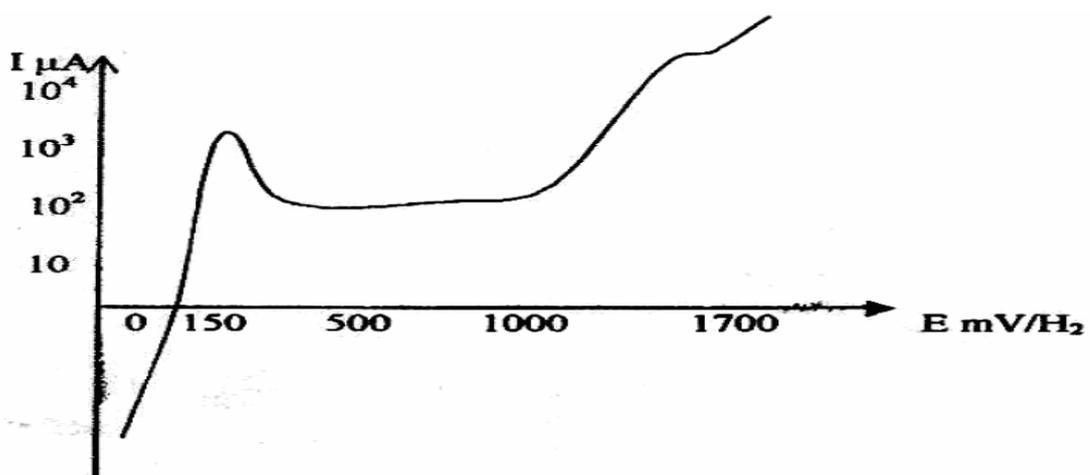


Figure.V.13. Protection anodique courbe intensité -potentiel

Une polarisation anodique permet dans ce cas, de déplacer le potentiel dans le domaine passif, (Figure V.14).

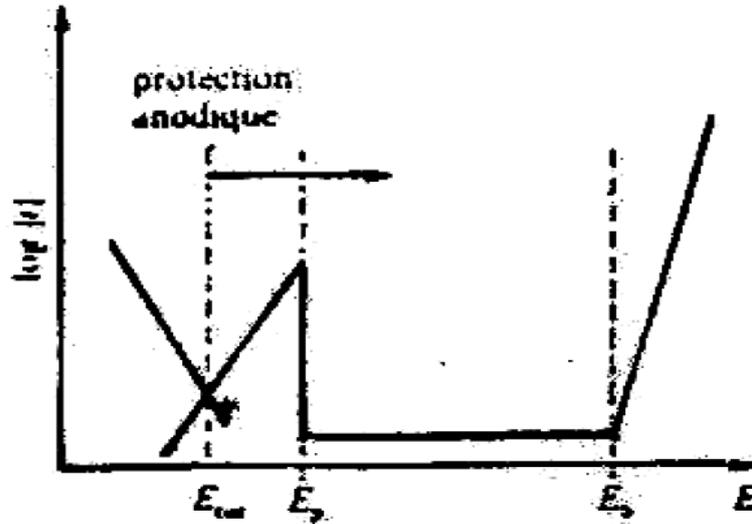


Figure V.14 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à $E_p < E < E_b$

La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_{pp} qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée, même en l'absence de revêtement organique. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation i_p . Cette méthode a déjà été appliquée dans les différents domaines industriels par exemple pour la protection des réservoirs en acier inoxydable de 2m^3 contenant de l'acide sulfurique. Il suffit de faire passer un courant de quelques ampères pendant une fraction de seconde pour obtenir la passivation. L'intensité du courant d'entretien n'est ensuite que de 150 mA environ.

Chapitre VI

Piles, Batteries et accumulateurs

VI.1.Piles

Une pile permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique ; l'énergie chimique mise en jeu provient d'une transformation chimique. Une pile est constituée de deux compartiments (les demi-piles). Chaque demi-pile comporte une électrode en métal, plongeant dans une substance conductrice qui contient des ions (un électrolyte) (figure VI.1).

Les deux compartiments sont reliés par une jonction assurant le passage des ions. La jonction entre demi-piles peut être réalisée par l'intermédiaire d'un pont salin, constitué d'un tube rempli d'une solution gélifiée contenant des ions susceptibles de se déplacer, ou par une paroi poreuse permettant le passage des ions de l'électrolyte.

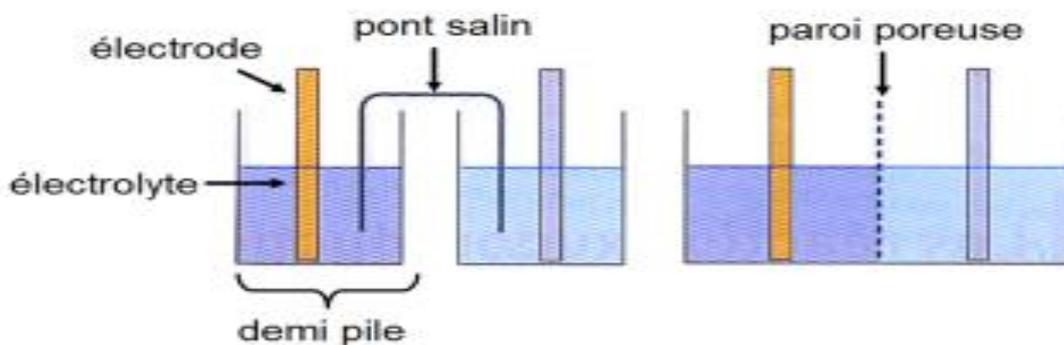


Figure VI.1 : constitution d'une pile

VI.1.1. Un transfert spontané d'électrons

La surface des électrodes est le siège de la transformation chimique mettant en jeu un transfert d'électrons (figure VI.2).

- Les électrons sortent de l'électrode négative, se déplacent dans le circuit, pour parvenir ensuite à l'électrode positive.
- Au pôle négatif (anode), des électrons sont produits au cours d'une réaction d'oxydation.
- Au pôle positif (cathode), les électrons sont consommés au cours d'une réaction de réduction.

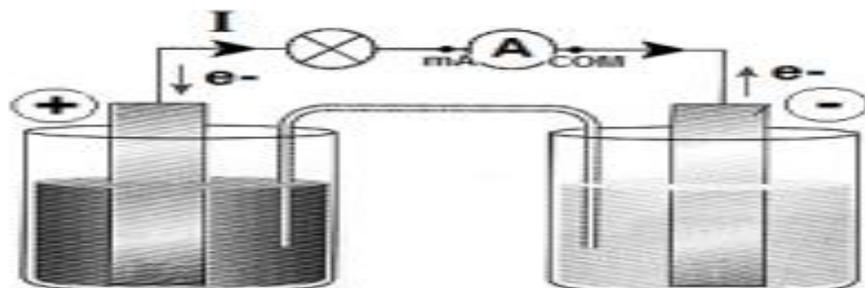


Figure VI.2 : fonctionnement d'une pile

VI.1.2. Pile de Daniell

La pile Daniell (ou pile cuivre-zinc) est constituée de deux demi-piles : l'une formée d'une plaque de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre, et l'autre d'une plaque de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc. Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin rempli d'une solution de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-).

- En positionnant un voltmètre aux bornes de la pile, on détermine sa polarité :
 - La plaque de cuivre constitue le pôle positif de la pile (cathode) ;
 - La plaque de zinc constitue le pôle négatif de la pile (anode).
 - Lorsque la pile débite dans un circuit extérieur, les électrons sortent de l'électrode de zinc.



Les électrons circulent dans le circuit et entrent dans l'électrode de cuivre

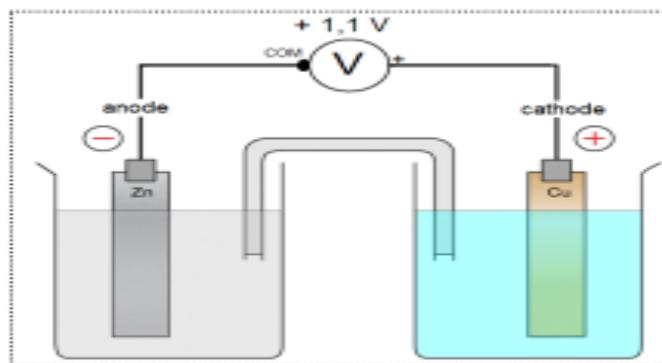
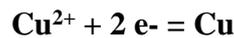
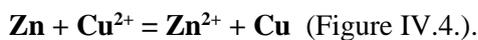


Figure VI.3 : pile de Daniell

Au cours du fonctionnement de la pile on a donc la réaction d'oxydo-réduction :



- L'électrode de zinc se désagrège
- La concentration des ions Cu^{2+} diminue
- La concentration des ions Zn^{2+} augmente
- Un dépôt de cuivre se forme sur l'électrode de cuivre.

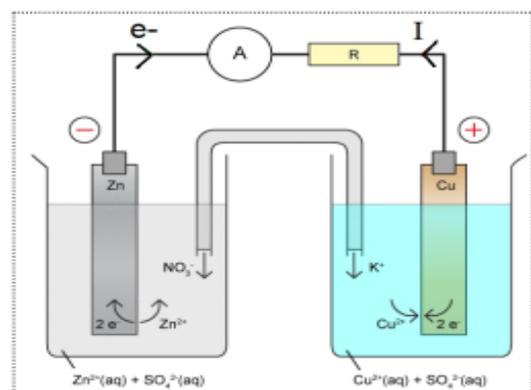


Figure VI.4 : fonctionnement de pile de Daniell

Schéma de la pile : (-) Zn(s)/Zn²⁺(aq) (II) Cu²⁺(aq)/Cu(s) (+)

- *Intensité du courant débité par la pile*

Pendant une durée Δt , N électrons traversent une section S d'un conducteur métallique, la quantité d'électricité Q ayant traversée la section S est : $Q = N \times e$.

On peut calculer le nombre d'électrons à partir du nombre de moles « n » et du nombre d'Avogadro « N_a » : $N = n \cdot N_a$.

On a donc $Q = N \cdot e = n \cdot N_a \cdot e$.

- Le produit « $N_a \times e$ » est appelé « constante de Faraday » : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- On a donc la relation : $Q = N \cdot e = n \cdot F$

L'intensité I du courant électrique est définie par l'équation VI.1 :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n_e}{\Delta t} \cdot F \dots\dots\dots \text{Eq.VI.1}$$

Avec : I : intensité du courant (en A) Δt : durée (en s) n_e : quantité d'électrons en mol traversant le conducteur $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

VI.1.3. Les potentiels d'électrodes

VI.1.3.1. La force électromotrice ou f.e.m. d'une pile

Chaque demi-pile est caractérisée par un potentiel électrique (en V), le potentiel du pôle positif (cathode) étant supérieur au potentiel du pôle négatif (anode). On ne peut pas mesurer les potentiels des électrodes ; on peut simplement mesurer la différence entre de ces potentiels à l'aide d'un voltmètre placé aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas de courant. Cette différence de potentiels est appelée force électromotrice « fem ».

Les batteries (ou accumulateurs) et les piles sont des systèmes électrochimiques, qui stockent de l'énergie sous forme chimique et la restituent sous forme électrique. Les batteries sont basées sur un système électrochimique réversible, contrairement aux piles.

VI.2. Les batteries plomb-acide

En 1799, Volta a découvert la première pile électrique en réalisant des empilements successifs d'une lame de zinc, d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre (Figure VI.5).

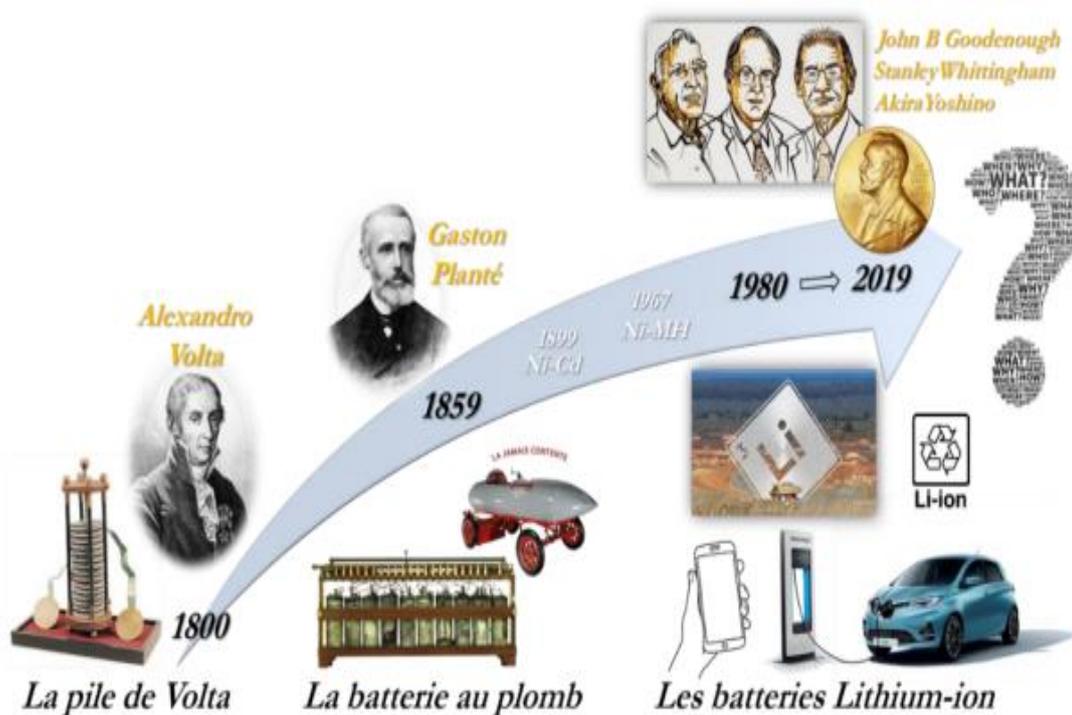


Figure VI.5 : Développement des batterie

Le système plomb-acide ait d'abord été découvert par Sinsteden en 1854 et l'histoire des accumulateurs au plomb industriels ne commence qu'en 1859, lorsque Gaston Planté a construit le premier accumulateur rechargeable. Le fonctionnement de ce premier exemplaire de batterie reposait sur l'utilisation de deux plaques conductrices en plomb recouvertes de matière active enroulées sur elles-mêmes et plongées dans un électrolyte à base d'acide sulfurique (Figure VI.6).

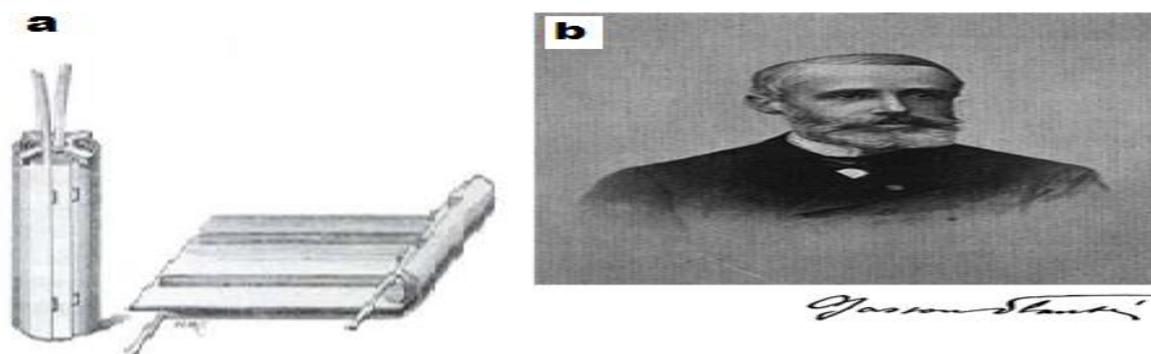


Figure VI.6. Schéma de principe de la 1^{ère} batterie au plomb (a) inventée par Planté (b)

L'histoire se poursuit en 1880 quand Émile Alphonse Faure inventât une nouvelle méthode de fabrication, les plaques de plomb pures sont remplacées par des grilles associées à l'oxyde de plomb. Cette nouvelle méthode permet une meilleure industrialisation et d'obtenir de meilleures performances électriques.

Depuis cette époque, les progrès techniques se sont multipliés pour faire de l'accumulateur au plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandu et utilisé dans le monde. Ces progrès techniques considérables qui ont porté sur la composition de la matière active, les additifs, les alliages de plomb, les séparateurs...etc.

À la fin des années 1950, la batterie à recombinaison de gaz, communément appelée batterie régulée par valve (VRLA) ou étanche est apparue. Durant les années soixante-dix, la maîtrise des procédés d'absorption d'acide dans des buvards de fibres de verre boro-silicatées a permis l'élaboration de séparateurs imbibés d'électrolyte et conduit à l'essor de cette nouvelle technologie.

Pour bien comprendre les défis scientifiques, associés à l'étude d'un accumulateur au plomb-acide aux propriétés améliorées, il est indispensable de bien connaître le fonctionnement de ce type d'accumulateur, sa dynamique et de connaître les paramètres qui peuvent affecter sa performance.

Ce chapitre propose à cet effet : un rappel des principales caractéristiques de l'accumulateur plomb-acide, le processus de sa fabrication, sa problématique et les contraintes liées à son utilisation.

Pour terminer, nous avons décrit les différents modes de dégradation des batteries plomb-acide et les solutions proposées afin d'obtenir des batteries avec une durée de vie améliorée

VI.2.1. Les avantages pour l'avenir des accumulateurs plomb-acide par rapport aux autres technologies

Malgré un principe de fonctionnement commun, il existe de nombreuses technologies d'accumulateurs qui diffèrent selon les matériaux utilisés. Nous énumérons de manière non exhaustive les accumulateurs les plus développés ainsi que leur positionnement par rapport aux accumulateurs au plomb-acide.

La batterie au plomb doit d'être présentée en premier puisqu'il s'agit du premier accumulateur rechargeable inventé. Le principal avantage de cet accumulateur est son fonctionnement /coût.

En effet, sa fabrication effectuée à partir du plomb, une matière première encore peu onéreuse, est généralement bien maîtrisée et par conséquent, son coût est limité.

Les batteries nickel-cadmium sont apparues au milieu des années 1960. Elles sont composées d'une électrode négative en cadmium, d'une électrode positive en oxyde de nickel et d'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium. Ces accumulateurs ont notamment été utilisés dans divers prototype de véhicules électriques qui ont donné lieu à une production industrielle de batterie Ni/Cd dans les années 1990, pour des systèmes stationnaires et pour des applications portables. Les éléments formés sont robustes et supportent des décharges profondes et accélérées. Contrairement à la technologie plomb-acide, la puissance des batteries Ni/Cd ne dépend que très peu de l'état de charge. Mais la toxicité du cadmium réduit l'intérêt de ce type de batterie et rend impossible d'envisager une fabrication à très grande échelle. De plus, elles sont chères, les performances sont assez limitées (40 à 50 Wh. Kg⁻¹), et des problèmes de fonctionnement sont rencontrés lors de recharge à chaud.

La technologie des batteries alcalines a connu un renouveau avec le développement de la technologie nickel-métal hydrure dans les années 1990. Même, si cette dernière technologie a permis un gain de 25 à 30 en énergie par rapport au Ni/Cd, son développement ne semble avoir été finalement qu'une étape intermédiaire vers le développement de l'accumulateur au lithium. La technologie au lithium la plus répandue à l'heure actuelle est la technologie lithium-ion. Le lithium est utilisé sous forme ionique, en insertion dans une structure hôte, les avantages du lithium sont multiples, c'est pourquoi ces générateurs se développent fortement actuellement. De par, ses propriétés chimiques (l'élément le plus réducteur de la classification périodique), sa légèreté et son faible volume, l'utilisation du lithium conduit au développement d'un générateur avec une puissance et une énergie remarquable, et la capacité massique théorique est la plus importante. Cependant, son coût de fabrication encore très élevé et des soucis de sécurité limitent encore son usage pour certaines applications destinées au grand public.

Malgré l'évolution rapide de technologies prometteuses telles que : lithium-ion, nickel métal hydrure...etc., qui ont généralement un meilleur rendement et de meilleures performances spécifiques peuvent être utilisées, mais ces technologies ont un coût encore élevé qui peut représenter un point limitant pour des applications à des véhicules d'une part et d'autre part, leur gestion (température, cycles de charge et de décharge, estimation de l'état de charge) sévère plus délicate. La batterie plomb-acide est destinée à jouer un rôle important dans l'automobile d'aujourd'hui et de demain, et ce pour plusieurs raisons à savoir :

- *Un coût moindre et une industrialisation maîtrisée*

La technologie plomb-acide est actuellement la moins chère et la seule maîtrisée du point de vue industriel, son prix de revient faible, sa fabrication aisée et sa bonne recyclabilité, le moyen de stockage le plus utilisé dans l'automobile pour le démarrage des moteurs à combustion interne, dans des applications stationnaires notamment le stockage de l'énergie photovoltaïque. A titre indicatif, le tableau I.3 donne un ordre d'idée des coûts et quelques caractéristiques des technologies actuelles et d'avenir.

Tableau VI.1. Récapitulatif des principales caractéristiques des accumulateurs rechargeable.

	Plomb-acide (Pb)	Nickel-Cadmium (Ni-Cd)	Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH)	Lithium-ion (Li-ion)	Lithium-métal (Li-métal)
Electrode positive	PbO ₂	NiOOH	NiOOH	LiCoO ₂	V ₂ O ₅
Electrode négative	Pb	Cd	MH	C ₆	Li métal
Tension / V	2	1,2	1,2	3,6	3
Densité d'énergie massique / Wh.kg ⁻¹	30-50	45-80	60-110	120-250	110-210
Densité d'énergie volumique / Wh.L ⁻¹	75-120	80-150	220-330	300-600	220-330
Nombre de cycles	400-1200	2000	1500	500-2000	200-300
Température de fonctionnement	-20 à 60°C	-40 à 60°C	-20 à 60°C	-20 à 60°C	0 à 60°C
Coûts / €.KWh ⁻¹	200-250	600	1500-2000	1000-2000	1500-2000
Autodécharge / %	5	20	30	10	10
Avantages	Faible coût Autodécharge Puissance Recyclage	Fiabilité Performance à froid Puissance	Densité d'énergie Cyclabilité	Tension et densité d'énergie Cyclabilité	Densité d'énergie Batterie flexible
Inconvénients	Faible énergie	Faible énergie Toxicité	Autodécharge Coût	Recyclage Sécurité Coût	Performance à froide Coût

La comparaison entre toutes les technologies montre bien les avantages de la technologie plomb-acide.

- *L'évolution des performances*

La batterie plomb-acide est la technologie la moins performante en termes de puissance et d'énergie massiques, mais elle évolue. Les études actuelles laissent entrevoir pour l'avenir une amélioration des performances des batteries au plomb de près de 50 %. Une technologie récente de fabrication à base de plomb pur a permis d'améliorer sensiblement les performances en puissance des batteries plomb-acide. La technologie plomb bipolaire fait l'objet actuellement de nombreuses recherches et commence à donner de bons résultats. Des projets d'électrodes

bipolaires à base de plastiques conducteurs laissent par ailleurs entrevoir de grands espoirs d'améliorations.

- *L'association à des organes de stockage rapide d'énergie*

On assiste depuis quelques années à des recherches actives dans les domaines des volants d'inertie et des supercapacités. Ces deux organes sont destinés à servir de tampon d'énergie entre le moteur et la batterie d'un véhicule électrique. Ils ont pour but d'encaisser ou de fournir rapidement les transferts d'énergie à forte puissance imposés par le véhicule. Une bonne gestion des transferts énergétiques entre ces organes et la batterie permettront une utilisation moins agressive et plus linéaire de celle-ci. Cet adoucissement du profil de décharge pourrait permettre une meilleure estimation de l'état de charge de la batterie. Sa durée de vie n'en sera qu'améliorée. L'utilisation plus énergétique de la batterie permettra d'augmenter son énergie spécifique à bord du véhicule électrique et donc l'autonomie de ce dernier. L'orientation industrielle actuelle du développement de l'accumulateur au plomb pour les prochaines années se fera en comptant sur les technologies aux matériaux actifs solubles (Flow Battery) qui sont en développement depuis une décennie.

VI.2.2. La technologie plomb-acide

Un accumulateur se compose de deux sortes de plaques dans un électrolyte qui réagit sur elles de la même façon que dans une pile ordinaire. Tandis que dans celle-ci, les électrodes et l'électrolyte usagés doivent être remplacés. Dans l'accumulateur, les mêmes plaques et le même liquide restent encore utilisables après décharge, parce que l'opération de la charge, qui constitue à faire passer un courant de sens inverse du courant de décharge, les régénère, c'est-à-dire les remet dans leur état chimique initial.

VI.2.2. 1. Organes essentiels de l'accumulateur au plomb-acide

Les organes essentiels de l'accumulateur sont d'une part les électrodes et d'autres part l'électrolyte. Les cellules sont assemblées selon des structures classiques, prismatiques ou autres pour finir afin d'avoir le module élémentaire ou la batterie spécifique en tension, en courant et en durée de vie.

Sur la figure VI.7, on distingue les éléments constitutifs suivants :

-Les séparateurs microporeux (1) : ces séparateurs présentent une porosité uniforme et permettent une bonne circulation des ions, la diffusion du liquide et le dégagement des gaz, tout en garantissant l'isolation électronique entre électrodes positives et négatives (figure VI.7).

-Electrodes positives (2) : qui forment les plaques positives (PbO_2) (figure VI.7). Elles sont constituées d'une grille d'alliage de plomb empâtée avec un mélange d'oxydes de plomb dont la préparation varie selon les constructeurs.

Les plaques positives sont recouvertes de pâte, comportant généralement un quart de litharge (oxyde de plomb fondu et cristallisé (PbO), de couleur rouge-orangé), pour trois quarts de minium (Pb_3O_4), humectée d'une solution sulfurique à 15 B°. Au cours de décharge, des cristaux de sulfate de plomb (PbSO_4) remplacent progressivement le dioxyde de plomb. Cette transformation s'accompagne d'une importante variation de volume (+ 85 % environ). Pour les plaques négatives, les proportions sont de 1/4 de Pb_3O_4 pour 3/4 de PbO . La décharge et la production de sulfate de plomb produit une variation de volume de +168 %.

La forme de la grille permet de définir la surface de l'électrode et le volume de la couche de matière active. Selon l'application cette électrode peut être de forme plane (démarrage, éclairage) ou tubulaire (stationnaire, traction). Elle est constituée d'un matériau aussi inattaquable que possible. Les plus utilisés sont les alliages de plomb/antimoine ($\text{Pb} + 3 \% \text{Sb}$) ou plomb/calcium et étain ($\text{PbO} + 1 \% \text{Ca} + 1 \% \text{Sn}$). Il est possible de modifier la composition des alliages de plomb suivant les propriétés que l'on désire obtenue. Ainsi 5 à 12 % en masse d'antimoine ou de calcium permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du plomb. Le soufre, le cuivre, l'arsenic, le sélénium ou le tellure permettent de diminuer la taille des grains. L'étain, l'antimoine et l'arsenic augmentent la fluidité du métal. Le cobalt, l'argent, le bismuth et l'étain augmentent la résistance à la corrosion.

-Les séparateurs en fibres de verre (AGM) (3) : celui-ci est combiné avec le séparateur microporeux afin d'augmenter l'isolation entre électrodes et d'assurer une bonne compression des électrodes négatives, tout en assurant la conduction ionique.

-Collecteurs positif et négatif (4) : ils connectent entre elles les électrodes de même polarité et acheminent le courant vers les connecteurs externes. Leur dessin doit être réalisé de telle façon que le flux de courant provenant de chaque électrode soit le plus homogène possible.

-Orifice d'accès (5) : celui-ci permet d'introduire un instrument permettant de mesurer la densité de l'électrolyte (liée à sa concentration), afin de renseigner l'utilisateur sur l'état interne

de la batterie car la densité évolue lors de cyclage à cause de phénomène de surcharge et de la sulfatation dure, ou de réaliser la mise à niveau de l'électrolyte.



Figure VI.7. Vue éclatée des différents éléments d'une batterie

-Orifice d'évacuation des gaz (6) : cet orifice permet l'évacuation des gaz produits durant le phénomène de dégagement gazeux. Il doit également empêcher une étincelle externe ou des flammes d'atteindre l'intérieur de la batterie afin d'éviter tout risque d'explosion des gaz dégagés par l'électrolyte.

-Electrode négative (7) : qui forment les plaques négative (figure VI.7). Elles sont constituées d'une grille d'alliages de plomb empâtée avec un mélange d'oxydes de plomb.

-Indicateurs de niveau d'électrolyte (8) : ces lignes indiquent les niveaux minimum et maximum d'électrolyte afin d'assurer un fonctionnement correct. L'utilisateur doit veiller à vérifier régulièrement ce niveau.

-L'électrolyte : représente le canal conducteur dans lequel sont plongées les plaques, et qui permet les échanges ioniques entre celles-ci. Il est formé d'eau distillée et d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré marquant 3 °C Baumé lorsque la batterie est chargée et le niveau est normal. La concentration d'acide varie pendant le fonctionnement de l'accumulateur. A la fin de

décharge, la densité est de 1,20 à 1,28. La valeur de densité ne doit pas descendre au-dessous de 1,12 afin de ne pas faire fonctionner les plaques dans des conditions défectueuses.

VI.2.3. Fonctionnement électrochimique de la batterie plomb-acide

VI.2.3.1. Réactions principales de charge et de décharge

Le principe théorique de la batterie plomb-acide est la cellule électrochimique rechargeable composée d'une électrode de plomb Pb et d'une électrode de dioxyde de plomb PbO₂ plongées dans une solution électrolytique d'acide sulfurique aqueux. Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes mettent en jeu les couples PbO₂/PbSO₄ et PbSO₄/Pb.

Dans l'autre côté la valeur standard de la tension d'équilibre du couple PbO₂/Pb pour un élément de batterie est calculée à partir des enthalpies libres standards (Eq. VI.2). La force électromotrice du couple redox est influencée par l'électrolyte et dépend des activités de l'acide sulfurique et de l'eau (Eq. VI.3).

$$U^0 = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} = \frac{393 \times 10^3}{2 \times 96487} = 2.04V \quad \text{Eq. VI.2}$$

$$U = U^0 + 2 \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a_s}{a_w} = 2.09V \quad \text{Eq. VI.3}$$

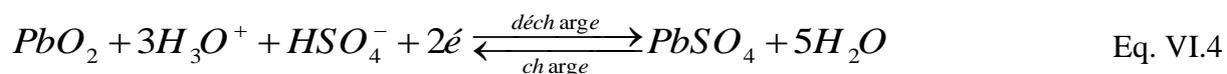
Avec :

ΔG_r° : enthalpie libre de réaction ; F : constante de Farady 96485 C/mol ; n : nombre d'électrons échangés dans réaction; R : la constante des gaz parfaits 8,315 J/mol.K ; T: la température = 298, 15K ; $a_s = 4,506$ et $a_w = 0,7032$ sont respectivement l'activité de l'acide sulfurique et de l'eau pour une concentration de 5 mol/l en acide sulfurique.

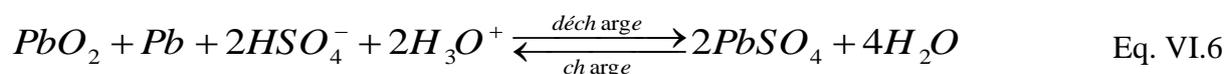
Dans l'acide sulfurique (5,3 mol/L, 1,28 g/cm³) par exemple, PbSO₄/Pb est le couple redox de l'électrode négative avec un potentiel théorique de -0,971 V/EMMS, soit une force électromotrice de 2,09 V et PbO₂/PbSO₄ est le couple redox de l'électrode positive avec un potentiel théorique de 1,12 V/EMMS. Le potentiel standard de ces deux couples étant respectivement $E^\circ (\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1,685 \text{ V/ENH}$ et $E^\circ (\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0,356\text{V/ENH}$.

Pour un fonctionnement en décharge, il y a réduction du dioxyde de plomb à l'électrode positive qui est la cathode et oxydation du plomb à l'électrode négative qui est l'anode. Ces

transformations s'opèrent suivant les réactions d'oxydo-réduction selon les équations VI.4 et VI.5 respectives.



En charge, les électrodes négatives et positives deviennent respectivement cathode et anode. Il en résulte la réaction-bilan réversible, appelée « réaction de double sulfatation », au cours de la décharge, et la réaction opposée au cours de la recharge (Eq. VI.6).



En général, la réaction de charge de l'accumulateur n'est pas totale. Ceci est principalement dû à deux raisons :

Premièrement : le PbO_2 est un semi-conducteur ($\sigma [PbO_2] = 6 \times 10^3 \text{ S/cm}$) contrairement au $PbSO_4$ qui est un isolant électrique ($\sigma \leq 10^{-8} \text{ S/cm}$) ; alors que le plomb est un conducteur métallique ($\sigma [Pb] = 4,5 \times 10^6 \text{ S/cm}$). La seconde cause de cette mauvaise réversibilité est liée à l'agglomération des particules de PbO_2 au cours des réactions de charge et de décharge. En effet le volume d'une maille de sulfate de plomb ($V [PbSO_4] = 79,64 \text{ \AA}^3$) est le double de ceux des mailles associées aux deux variétés allotropiques de PbO_2 ($V [\alpha\text{-}PbO_2] = 40,55 \text{ \AA}^3$; $V [\beta\text{-}PbO_2] = 41,63 \text{ \AA}^3$).

En conséquence, lors de la décharge de l'accumulateur au plomb-acide, les grains de sulfate de plomb formés à la surface des électrodes positives et négatives entrent en contact entre eux, ce qui conduit d'accroître la taille des grains des matériaux actifs des électrodes au cours des cycles charge/décharge. Plus les grains de matériaux actifs sont volumineux et plus il est difficile d'atteindre le centre des particules et de faire réagir la totalité du matériau actif. La proportion croissante de sulfate de plomb formé au cours des cycles de charge et de décharge de la batterie entraîne la sulfatation dure des électrodes et réduit les performances du dispositif. Ceux-ci dépendent du type de collecteur utilisé, la matière active de la borne positive n'est utilisée qu'à 25-40 % dans le meilleur des cas.

VI.2.3.2. Réactions secondaires

a- Inversion de polarité

Lors de décharge profonde ou prolongée, le sulfate de plomb formé à l'électrode positive peut se réduire en plomb métallique et le sulfate de plomb formé à l'électrode négative peut s'oxyder en dioxyde de plomb. Ainsi, un changement de polarité des bornes est observé après un passage du courant où la tension de la batterie diminue jusqu'à 0 V puis augmente de nouveau.

b-Phénomène d'autodécharge

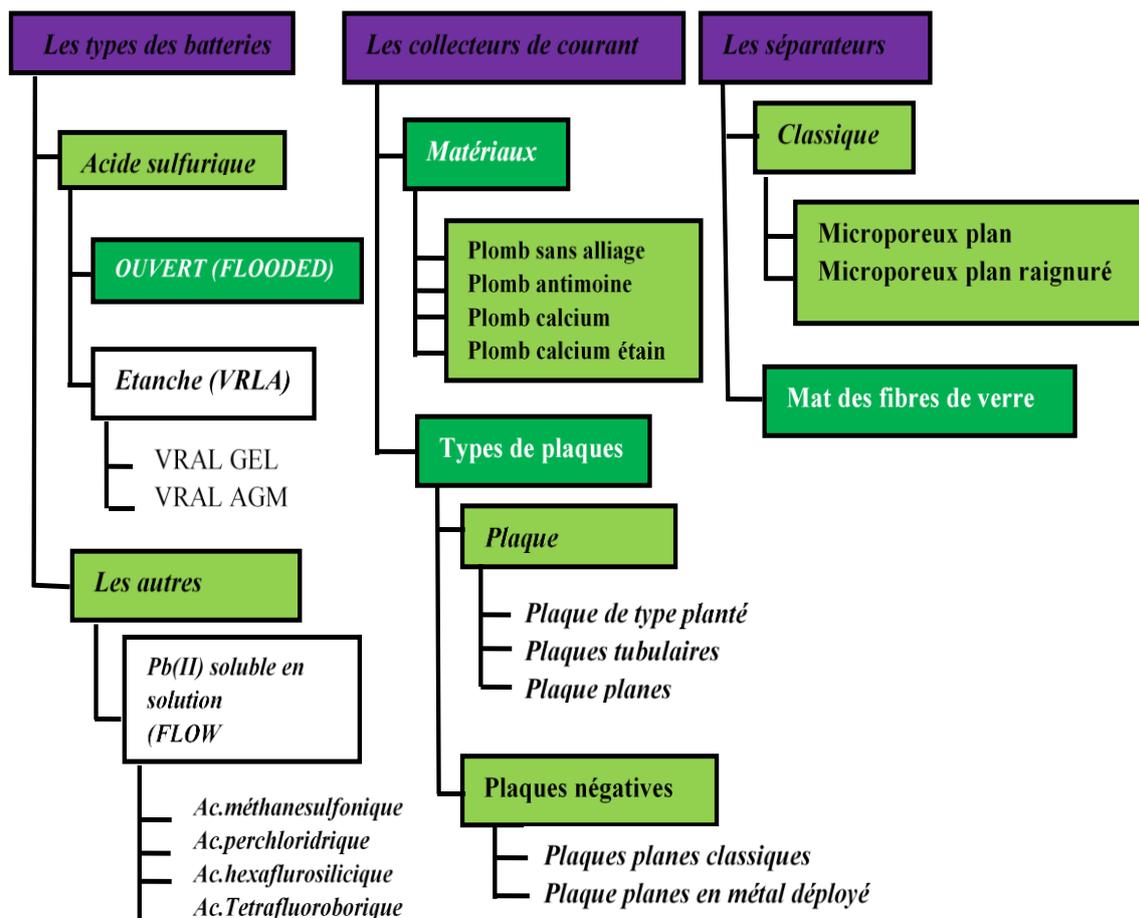
Le plomb et le dioxyde de plomb ne sont pas stables dans l'acide sulfurique. Pour atteindre leur état d'équilibre, le dioxyde de plomb se réduit naturellement en PbSO₄ tandis que le plomb de l'électrode négative s'oxyde en sulfate de plomb. Ces réactions spontanées d'oxydo-réduction de l'eau de la batterie aux dégagements importants d'O₂ sur l'électrode positive et d'H₂ sur l'électrode négative suivant les équations VI.6 et VI.7.



Le dopage des éléments comme le germanium et l'étain conduit à une diminution des phénomènes d'autodécharge du α-PbO₂ et du β-PbO₂.

VI.2.4. Les différentes technologies d'accumulateur au plomb-acide

Il existe différentes technologies de batteries au plomb suivant les applications visées : démarrage, traction pour véhicule, industriels, secours électriques, énergie renouvelable...etc. Les différentes technologies plomb-acide utilisées dans le secteur industriel sont représentées dans l'organigramme de la figure VI.8.



. **Figure VI.8.** Organigramme des technologies industrielles : batterie plomb-acide

Aujourd'hui plus d'une quarantaine de marques de batteries plomb-acide sont commercialisées dans le monde. De plus, il existe de nombreuses améliorations concernant l'architecture de la batterie, les additifs d'électrolyte, la formulation de matière active et l'élaboration de collecteur de courant effectuées à l'échelle du laboratoire. Actuellement, deux grandes familles sont commercialisées : les batteries ouvertes et les batteries à recombinaison de gaz.

VI.2.5. Technologie de fabrication de l'accumulateur au plomb

Les produits de base pour fabriquer la matière active de la batterie au plomb sont le plomb et l'acide sulfurique. Le protocole de fabrication est le même pour les électrode positives et les

électrodes négatives. Plusieurs étapes sont nécessaires à l'élaboration des électrodes d'accumulateur au plomb-acide (figure VI.9).

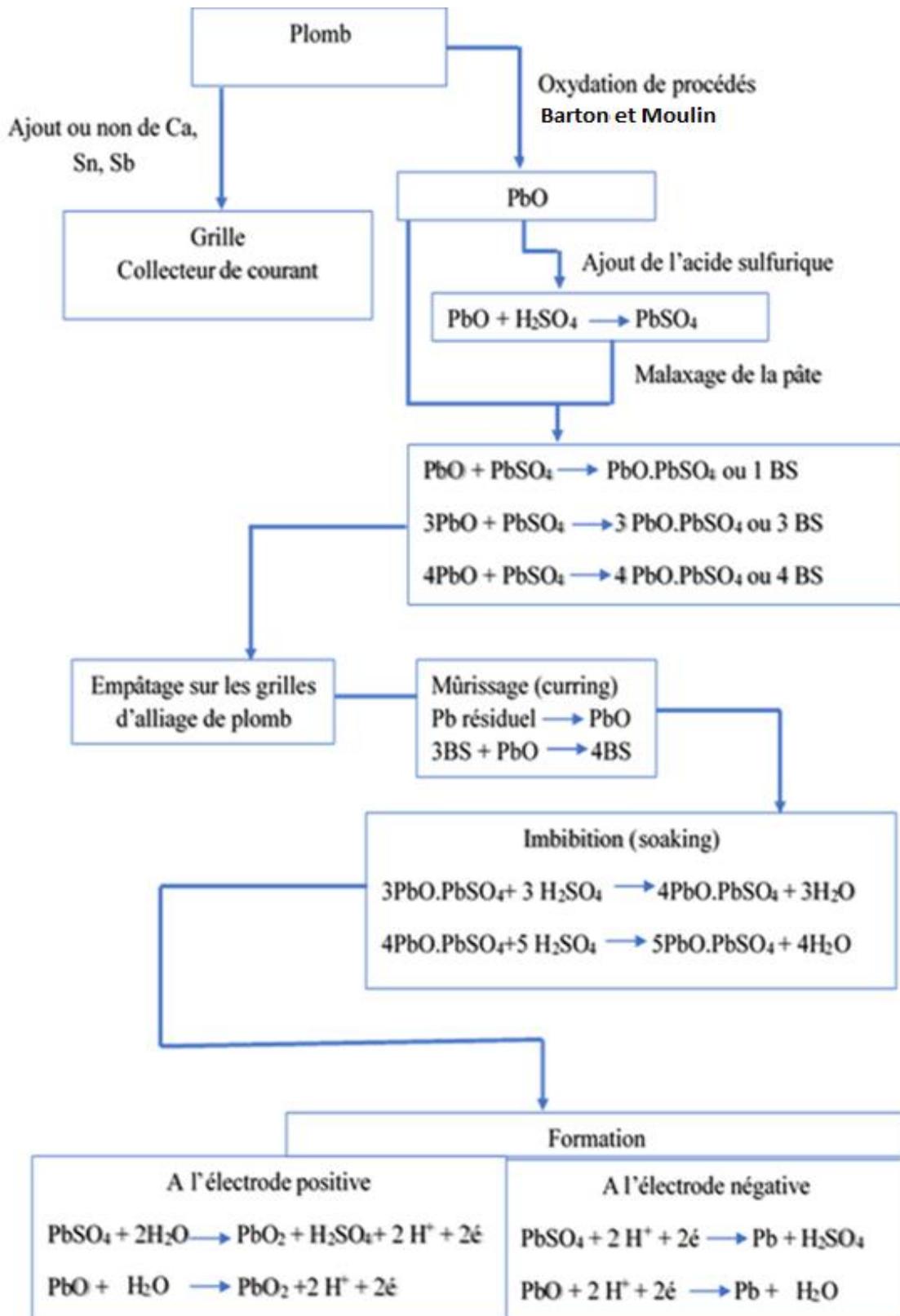


Figure VI.9. Organigramme du procédé de fabrication d'une batterie au plomb-acide selon le procédé Faure

VI.2.6. Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur au plomb

Les paramètres de la batterie plomb acide peuvent se classer en deux groupes :

Les accessibles représentés par les données physiques visibles et mesurables depuis l'extérieur de la batterie (température du bac, tension, courant et impédance, quantité d'énergie stockée). Ce sont des grandeurs qui intéressent l'utilisateur et qui servent à définir les caractéristiques des accumulateurs.

Les inaccessibles qui sont des grandeurs internes qui touchent la chimie et représentent l'état de l'accumulateur (quantité de matière active, densité de l'électrolyte, pression interne, porosité de l'électrode). Ces derniers sont généralement non mesurables en fonctionnement.

De façon schématique, les grandeurs électriques d'une batterie sont indicatrices de son énergie stockée, c'est-à-dire de son état de charge, et les grandeurs physico-chimiques de son état de santé.

VI.2.7. Les caractéristiques électriques d'une cellule électrochimique

- *La capacité* : charge électrique (exprimée en Ah) délivrée par un accumulateur au cours d'une décharge complète. Elle est donnée par l'équation VI.8.

$$Q = \int_0^t I(t).dt \quad \text{Eq.VI.8}$$

Avec :

t : durée de passage de courant en seconde,

I : intensité de courant en Ampère traversant la batterie,

Q : quantité de charges exprimée en Coulomb ou Ampère-heure (1Ah = 3600 C).

Pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définie. La capacité est donnée par la loi de Faraday (Eq. VI.9) :

$$C = zF = I.t \quad \text{Eq. VI.9}$$

Avec :

z : nombre de charges électriques échangées, F: constante de Faraday (96500 C. mol⁻¹),

Les capacités les plus fréquemment rencontrées sont :

La capacité théorique C_{th} : régie par la loi de Faraday et par la supposition d'une matière active utilisée à 100 %, elle donne la quantité d'électricité maximale disponible. En tenant compte des couples chimiques en présence, chaque cellule possède ainsi une capacité théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant et limitant la réaction de décharge. Elle s'exprime généralement en Ah. Kg⁻¹ et elle est déterminée par la loi de Faraday (Eq. VI.10) :

$$C_{th} = (z \cdot F) / M_{Ma} = (z \cdot 26,8) / M_{Ma} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec :

F: la constante de Faraday (26,8 Ah.mol⁻¹),

M_{Ma}: masse molaire de la matière active limitant la réaction en Kg. mol⁻¹.

La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de PbO₂, la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est exprimée par l'équation VI.11.

$$C_{th} = (2 \cdot 26,8 \cdot 1000) / 239,2 \text{ Ah} \cdot \text{Kg}^{-1} \quad \text{Eq. VI. 11}$$

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière active est réellement active. On définit alors une capacité effective notée C_{eff}, (Eq. VI.12) comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constante.

$$C_{eff} = I t \quad \text{Eq. VI.12}$$

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, de courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective.

On définit aussi C_n, la capacité nominale. C'est la capacité effective qui apparaît aux catalogues des constructeurs. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de références est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide.

5h pour les batteries de traction de capacité définie au « régime C₅ ».

10h pour les batteries stationnaires de capacité définie au « régime C₁₀ ».

20h pour les batteries de démarrage de capacité définie au « régime C₂₀ ».

En pratique, la capacité dépend des nombreux paramètres de fabrication et des conditions d'utilisation ; elle augmente, par exemple, avec une élévation de la température de la décharge

(augmentation de la mobilité des ions HSO_4^- , diffusion améliorée au sein de la matière active...etc.).

- **Le rendement d'un accumulateur**

Le rendement d'un accumulateur est le rapport de la quantité d'électricité ou de l'énergie obtenue pendant la décharge à la quantité d'électricité ou à l'énergie dépensée pendant la charge. Il faut distinguer le rendement en quantité qui est un rapport d'Ampère-heures (Eq.VI.13) et le rendement en énergie qui est un rapport en Watt heures (Eq.24).

$$\frac{Ah \text{ décharge}}{Ah \text{ charge}} \quad \text{Eq.VI.13}$$

$$\frac{Wh \text{ décharge}}{Wh \text{ charge}} \quad \text{Eq.VI.14}$$

Le rendement en énergie s'obtient en multipliant le rendement en quantité par rapport des tensions moyennes de décharge et de charge.

- **La tension nominale**

La tension nominale, exprimée en volt, est fixée par le potentiel de la réaction chimique de chaque élément du couple d'oxydo-réduction utilisé. Par exemple, dans le cas d'un accumulateur au plomb, la tension nominale (tension opérationnelle) par cellule est de 2,1 volts.

- **Tension en circuit ouvert**

Tension électrique aux bornes d'un élément ou d'une batterie quand le courant de décharge est nul, et elle est presque égale à la tension théorique quand l'accumulateur est complètement chargé.

- **Tension de fin de décharge**

A cette tension, l'accumulateur est considéré comme étant déchargé. Généralement, on ne doit pas descendre en dessous de cette tension pour éviter la détérioration de l'accumulateur.

Si on prend le cas d'une cellule au plomb (2,1 volt) la tension de fin de décharge est environ 1,75 volt.

- **La résistance interne**

L'impédance interne de l'accumulateur est reliée à l'ensemble des éléments qui constituent l'accumulateur, elle comprend alors :

La résistance de l'électrolyte,

La résistance des matériaux actifs de chaque électrode,

La résistance de contact entre les électrodes et les cellules.

- **Le taux C**

Le courant de charge ou de décharge de la batterie d'accumulateurs est mesuré à un taux noté « C », c'est-à-dire, une batterie d'accumulateurs de capacité 1 Ah peut fournir un courant de 1A pendant une heure de décharge à un taux 1 C. La même batterie d'accumulateurs déchargée à un taux de 0.5 C fournira un courant de 0.5 A pour deux heures.

- **Effet mémoire**

L'effet mémoire se définit comme étant la perte de capacité après un certain nombre de cycles de charge et décharge. En réalité, pour remédier à ce problème, il faut décharger la batterie d'accumulateurs complètement avant de la recharger [86].

- **Cyclabilité ou durée de vie**

C'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la mobilité de sa capacité initiale. Cette grandeur est intimement liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue des applications.

- **Profondeur de décharge (Depth of Discharge – DOD)**

Rapport entre la quantité d'électricité déjà extraite d'un accumulateur et sa capacité.

- **État de charge (State of Charge – SOC)**

La quantité de charge, en pourcentage de la capacité initiale, qui reste accumulée dans la batterie. Ce facteur est donné par l'équation VI.15.

$$SOC = \frac{C_{nominale} - C_{utilisé}}{C_{nominale}} = 1 - DOD \quad \text{Eq. VI.15}$$

$$\text{Avec : } DOD = \frac{C_{utilisé}}{C_{nominale}}$$

- **État de santé (SOH)**

Facteur entre la capacité de charge actuelle d'une batterie par rapport à sa capacité initiale de charge. On reconnaît qu'une batterie a atteint sa durée de vie lorsque ce rapport est plus faible que 80 %. Ce facteur est donné par l'équation VI.16.

$$SOH = \frac{C_{charge}}{C_{nominale}} \quad \text{Eq. VI.26}$$

VI.2.8. Stratification de l'électrolyte

Dans le cas de batteries à électrolyte liquide, l'acide est souvent plus dense en bas de la batterie qu'en haut. Ceci est dû aux forces de gravité et aussi à une recharge insuffisante n'assurant pas le dégagement gazeux qui permet l'homogénéisation de l'électrolyte. La stratification n'est pas en elle-même une dégradation mais elle influe sur le comportement de la batterie en cyclage et provoque d'autres processus de vieillissement. En effet, elle conduit à une inhomogénéité de la décharge des électrodes qui sont plus déchargées en bas. Elle diminue aussi la capacité disponible et change les caractéristiques tension-courant [108]. La Figure I.17 est une représentation schématique de ce phénomène. On peut constater qu'en fin de charge ou en fin de décharge, l'électrolyte est stratifié. Toutefois, si l'accumulateur au plomb est surchargé de manière plus importante, le dégagement gazeux peut entraîner une meilleure homogénéisation de l'électrolyte qui annule les effets de la stratification.

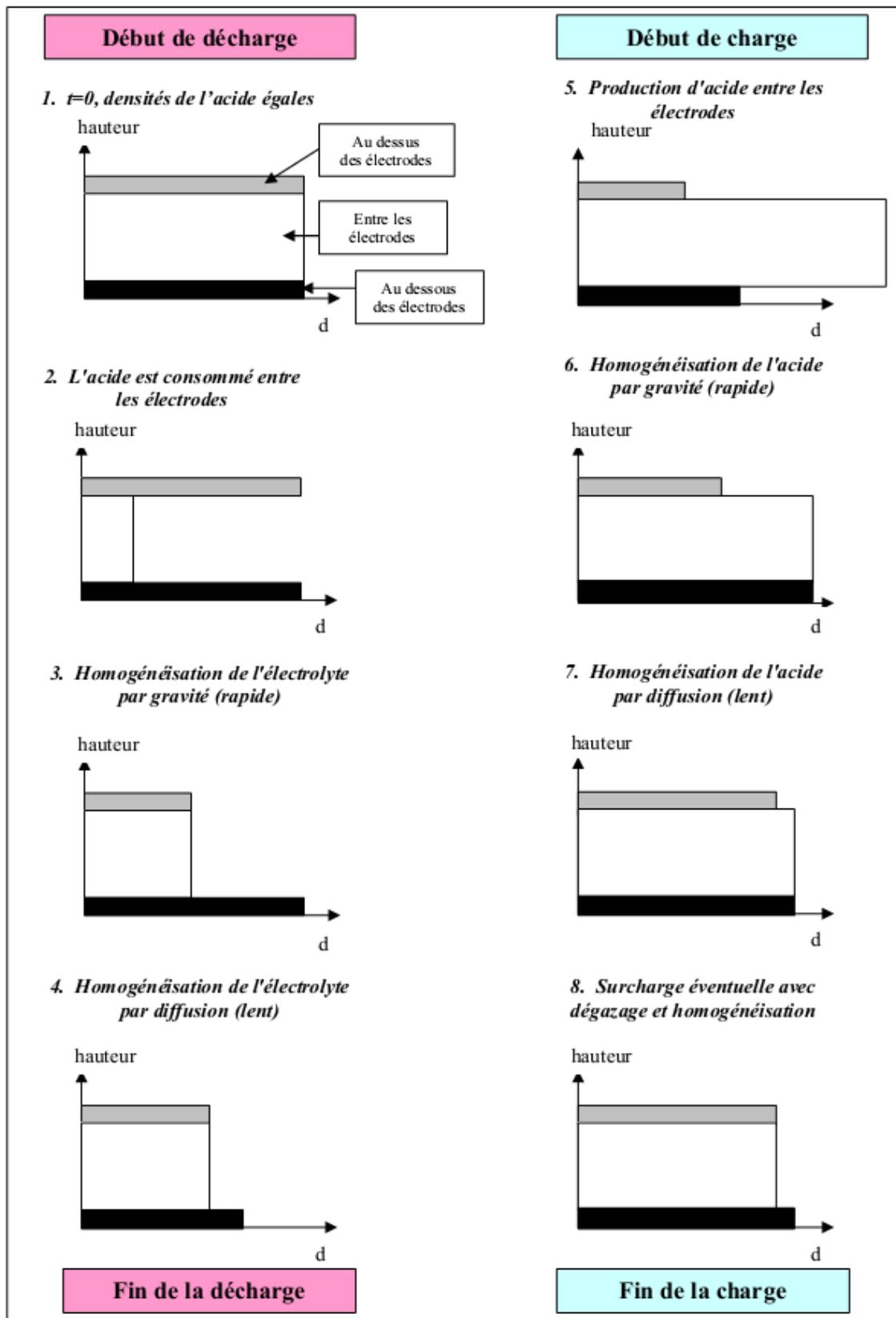


Figure I.17. Représentation schématique de la stratification de l'acide selon l'état de charge [26]

- 1- Joseph Wang, Analytical Electrochemistry, seconde Edition. Copyright © 2000 Wiley-VCH, ISBNs:0-471-28272-3(Harsback); 0-471-22823-0(Electronic).
- 2- Nestor Perez, electrochemistry and corrosion science, Department of Mechanical Engineering University of Puerto Rico, ©2004 Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow ISBN: 1-4020-7860-9
- 3- C.H. Dale Nevison, “ Corrosion of Zinc” Corrosion, Vol. 13, Ninth edition, ASM international, (1987)756.
- 4- J.C. Bailey, F.C. Porter,A.W. Pearson and R.A. Jarman, “Aluminum and Aluminum Alloys,” in Corrosion: Metal /Environment Reactions, third edition, Edited by L.L. Shreir,R.A. Jarman, and G.T. Burstein, ButterworthHeinemann, (1994) 4.15.
- 5- M.G. Fontana, “ Corrosion Engineering,” McGraw-Hill Book Company, (1986) 282,41. [6] “Corrosion in Batteries and Fuel-cell Power Sources,” in Corrosion, Vol. 13, Ninth edition, ASM International, (1987)1317.
- 6- P. Gabano, “Lithium Battery Systems: An overview,” in Lithium Batteries, edited by J.P. Gabano, Academic Press, (1983)1-12.
- 7- S.L. Pohlman, “General Corrosion,” in Corrosion, Vol. 13, Ninth edition, ASM International,(1987) 80
- 8-
- 9- S.C. Dexter, “Localized Corrosion,” in Corrosion, Vol. 13, ASM International, (1987)104.
- 10- W.G. Moffat, G.W. Pearsall and J. Wulff, “ The Structure and Properties of Materials,” Vol. I, Structure, (1984) 51 as reported by W.D. Callister, “Materials Science and Engineering: An Introduction,” Six Edition, John Wiley & Sons, Inc., (2002) 33.
- 11- I.N. Levine, “ Physical Chemistry,” McGraw-Hill Book Company, New York, (1978) 350-396.
- 12- R.T. Dehoff, “Thermodynamics in Materials Science,” McGraw-Hill Inc., New York, (1993) 458-484.
- 13- [18] M. Pourbaix, “Enthalpies Libres de Formations Standards, ” Cebelcor Report Technique, 87 (1960).
- 14- [19] “Corrosion” Vol. 2, Corrosion Control, Edited by L.L. Sheir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, Boston, (1994) 21:12- 21:24.
- 15- M.G. Fontana, “ Corrosion Engineering,” third edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1986).

- 16- [2] T.N. Andersen and H. Eyring, "Principles of Electrode Kinetics" in Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Vol. IXA/Electrochemistry, Edited by Henry Eyring, Academic Press, Inc., (1970).
- 17- [3] D.W. Shoesmith, "Kinetics of Aqueous Corrosion," in Corrosion, ASM Handbook, Vol. 13, American Society for Metals, Ninth edition, (1987).
- 18- [4] D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion," Macmillan Publishing Company, New York, (1992).
- 19- [5] I.N. Levine, "Physical Chemistry" McGraw-Hill Book Company, New York, (1978) 454-459, 498-500. [6] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods," John Wiley & Sons, New York, (1980) 316.
- 20- L.L. Shreir, "Outline of Electrochemistry," in Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, Boston, (1994).
- 21- [11] M. Stern, J. Corrosion, 13 (1957) 755.
- 22- [12] L.L. Shreir, "Corrosion in Aqueous Solutions" in Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, Boston, (1994). [13] J.R. Scully, "Electrochemical Methods of Corrosion Testing," in Corrosion, Vol. 13, Laboratory Testing, ninth edition, ASM Inter. (1987) 213.
- 23- [14] H.P. Hack, "Evaluation of Galvanic Corrosion," in Corrosion, Vol. 13, Ninth edition, ASM Inter., (1987) 236. [15] J.R. Maloy, J. Chem. Educ., 60 (1983) 285.
- 24- [16] J. Wang, "Analytical Electrochemistry," Second edition, Wiley-VCH, Inc., (2000) 4-7
- [39] A.G. Guy and J.J. Hren, "Physical Metallurgy" Third edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, (1974) 367-399.
- [40] C.A. Wert and R.M. Thompson, "Physics of Solids," Second edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1970) 54-73.
- [45] G.H. Geiger and D.R. Poirier, "Transport Phenomena in Metallurgy" Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, (1973) 434, 443, 449-451. [46] M. Pourbaix, "Lectures of Electrochemical Corrosion," Plenum Press, New York, (1973) 239-252.
- [12] L.L. Shreir, "Corrosion in Aqueous Corrosion," in Corrosion Vol. 1, Metal/Environment Reactions, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, Boston, USA, (1994).
- [20] D.R. Gaskell, "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering," Macmillan Publishing Company, New York, (1992) 373-379, 483- 89, 505.
- [21] G.H. Geiger and D.R. Poirier, "Transport Phenomena in Metallurgy," Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, (1973) 449-459.

- [22] A. F. Mills, "Basic Heat and Mass Transport," second edition, PrenticeHall Inc., (1999) 330, 758, 820-823.
- [23] J. Crank, "The Mathematics of Diffusion," second edition, Oxford University Press, (1975).
- [24] P.J. Boden, "Effect of Concentration, Velocity and Temperature," in Corrosion: Metal/Environment Reactions, third edition, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, (1998) 2:3-2:30.
- [7] L.L. Shreir, "Outline of Electrochemistry," in Corrosion, Vol. 2, Corrosion Control, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, ButterworthHeinemann, Boston, (1994).
- [18] T. Erdey-Cruz, "Kinetics of Electrode Processes," Wiley-Interscience, New York, (1972) 442.
- [12] J.R. Scully, "Electrochemical Methods of Corrosion Testing" in Corrosion, Vol. 13, Laboratory Testing, ASM Inter., ASM Handbook, Ninth edition, (1987) 213.
- [13] G.T. Burstein, "Passivity and Localized Corrosion," in Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, third edition, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, New York, USA, (1994) 1:119-1:147.
- [12] J.R. Scully, "Electrochemical Methods of Corrosion Testing" in Corrosion, Vol. 13, Laboratory Testing, ASM Inter., ASM Handbook, Ninth edition, (1987) 213.
- [13] G.T. Burstein, "Passivity and Localized Corrosion," in Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Reactions, third edition, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, New York, USA, (1994) 1:119-1:147.
- [31] S. Campbell, V. Jovancicevic, M. Law, and S. Ramachandran, NACE inter., Sponsored by Baker Petrolite Corporation (a Baker Hughes Company), www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/newsbytes/NACE/New.htm, (2002).
- [35] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering," Third edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1986). 398.
- [39] M.S. Walker and L.C. Rowe, "The Use of Electrochemical Techniques for Corrosion Research in the Automobile Industry," Electrochemical Techniques for Corrosion, A Symposium sponsored by the NACE Technical Committee T-3L, Edited by R. Baboian, AN Official NACE Publication, (1977) 89.
- [1] "Electrolytic and Electrothermal Reduction and Refining, " in Metals Handbook, Desk edition, Edited by H.E. Boyer and T.L. Gall, ASM Metals, Metals Park, Ohio 44073, (1985) 21·20 – 21 · 22.
- [7] D.R. Gaskell, "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering " Macmillan Publishing Company, New York, (1992).

[18] P. Ardelan, K.J. Cathro, E.J. Frazer, J.F. Kubachi, T. Lwin, R.H. Newham, and L.J. Rogers, *Electrometallurgical Plant Practice*, Edited by P.L. Claessens and G.B. Harris, Pergamon Press, (1990) 115-127.

[33] “New Materials Improve Energy Efficiency and Reduce Electricity Use in Aluminum Production,” DOE/CH-10093-140, www.es.eps.gov, (Sept. 1992).

[62] A.J. Bard and L.R. Faulkner, “*Electrochemical Methods*,” John Wiley Inc., (1980) 283.