

# Chapitre 1

## Cinétique électrochimique

Objectifs du chapitre :

- ▶ définir la vitesse d'une réaction électrochimique ;
- ▶ caractériser le comportement cinétique d'un couple par sa courbe intensité–potentiel ;
- ▶ prévoir l'avancement de réactions d'oxydoréduction en considérant les deux points de vue thermodynamique et cinétique.

L'électrochimie est le domaine à l'interface entre l'électricité et la chimie. Ses applications sont d'importance cruciale : piles, batteries (production et stockage d'énergie électrique) mais aussi électrolyse (métallurgie), corrosion, ...

### I Réaction électrochimique

#### I.1 Définition

On appelle réaction électrochimique un transfert d'électrons entre un métal appelé **électrode** 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 entre l'électrode et l'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**.

---

**Activité 1** : La figure 1.1 présente trois exemples de réactions électrochimiques.

1. Indiquer, pour chacun de ces exemples, les espèces qui réagissent, et si la réaction est une oxydation ou une réduction.
  2. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- 

Attention : les équations de réaction électrochimiques **ne sont pas des demi-équations d'oxydoréduction**. En effet, dans une demi-équation d'oxydoréduction, les électrons sont formels et ne sont là que pour indiquer des variations de nombre d'oxydation. Dans une réaction électrochimique, les électrons sont réels et circulent à travers l'électrode métallique sous forme d'un courant électrique.

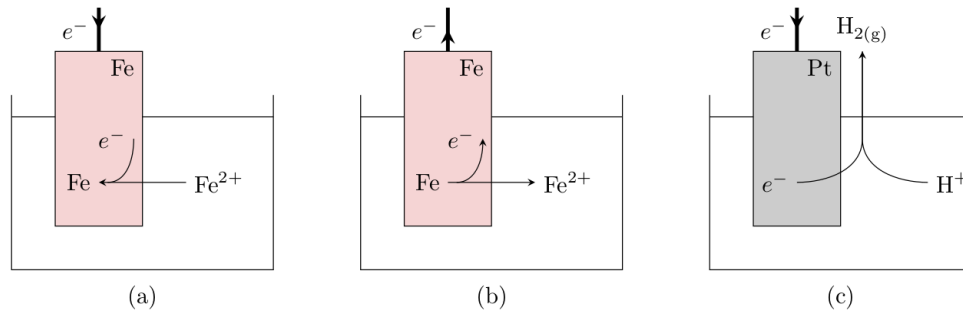


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de trois réactions électrochimiques

## I.2 Vitesse d'une réaction électrochimique

Une réaction a lieu, dont l'avancement chimique est noté  $\xi$ . La vitesse de la réaction est par définition :

$$\frac{d\xi}{dt}. \quad (1.1)$$

Mais  $\xi$  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.

### I.2.a Vitesse surfacique de réaction

Rappelons tout d'abord le cas d'une réaction en volume<sup>1</sup>. 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  $v$  comme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.2)$$

avec  $\xi$  l'avancement chimique (en mol) et  $V$  le volume de la solution. On peut alors relier  $\xi$  aux quantités de matière des différentes espèces impliquées dans la transformation via un bilan de matière. La réaction est notée sous la forme :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (1.3)$$

avec  $A_i$  les espèces impliquées dans la réaction,  $\nu_i$  le coefficient stoechiométrique (grandeur algébrique) associé à l'espèce  $A_i$ , et  $N$  le nombre d'espèces impliqués. Rappelons que :

- ▶  $\nu_i > 0$  si  $A_i$  est un produit ;
- ▶  $\nu_i < 0$  si  $A_i$  est un réactif.

A partir du bilan de matière de la réaction, on peut montrer que la vitesse  $v$  de la réaction (définie par la formule 1.1) a pour expression :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (1.4)$$

Venons-en au cas de la réaction électrochimique, qui se produit à la surface de l'électrode. Ce n'est alors pas par le volume de la solution qu'il faut normaliser pour obtenir une vitesse intensive pertinente mais par la surface de l'électrode.

<sup>1</sup>. cas déjà vu en première année

On appelle **vitesse spécifique** d'une réaction électrochimique la grandeur :

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.5)$$

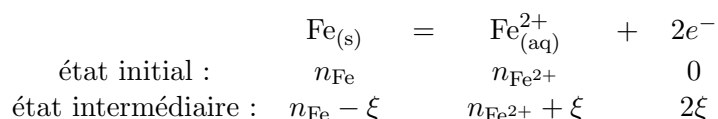
où  $S$  est la **surface active** de l'électrode impliquée dans la réaction, c'est-à-dire la surface en contact avec la solution.

La surface active correspond à la surface mouillée de l'électrode.

### I.2.b Lien avec l'intensité

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons. Le but de ce paragraphe 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.

Prenons l'exemple de l'oxydation du fer et procédons au bilan de matière de la réaction électrochimique. L'équation bilan de cette réaction est :



La quantité  $2\xi$  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  $\xi$  et le nombre de moles  $n_e$  d'électrons libérés dans l'électrode :

$$n_e = 2\xi \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_e}{2}. \quad (1.6)$$

Généralisons. Notons  $\nu_e$  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 :

$$n_e = \nu_e \xi \quad \text{soit} \quad \xi = \frac{n_e}{\nu_e}. \quad (1.7)$$

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  $i < 0$ .

---

**Activité 2 :** La figure 1.2 présente les deux cas de fonctionnement de l'électrode. Le couple d'oxydoréduction considéré est noté Ox/Red.

1. Faire figurer le sens conventionnel du courant sur les deux montages de la figure, et indiquer à chaque fois le signe de l'intensité.
2. Écrire, sous une forme symbolique, l'équation bilan de la réaction électrochimique dans chacun des cas.

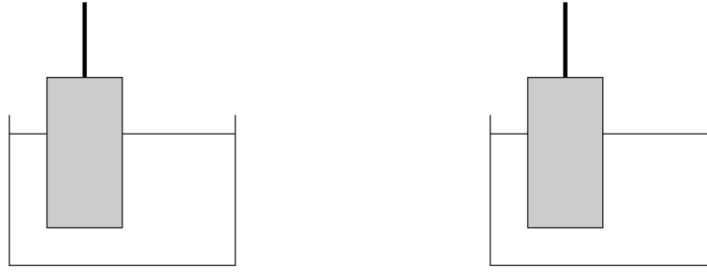


FIGURE 1.2 – Gauche : l'électrode est une anode. Droite : l'électrode est une cathode.

Considérons une électrode, et procédons au bilan de charge électrique pour cette électrode entre deux instants  $t$  et  $t + dt$ .

Charge entrant via l'interface avec la solution :

$$-eN_A dn_e = -eN_A \nu_e d\xi \quad (1.8)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\nu_e$  le nombre stœchiométrique (algébrique).

Charge entrant par le circuit extérieur :

$$idt. \quad (1.9)$$

L'électrode est un conducteur ohmique, elle donc constamment neutre. On en déduit que la somme des quantités données par les formules 1.8 et 1.9 est nulle :  $idt - eN_A \nu_e d\xi = 0$ , d'où :

$$i = eN_A \nu_e \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.10)$$

En introduisant dans le résultat précédent la vitesse surfacique de réaction (relation 1.5), il vient :

$$i = eN_A \nu_e S v_s. \quad (1.11)$$

avec  $S$  la surface active de l'électrode. Pour se ramener à une grandeur intensive, on peut utiliser l'intensité par unité de surface de l'électrode, nommée **densité volumique de courant** par analogie avec l'électromagnétisme :

$$j = i/S = eN_A \nu_e v_s. \quad (1.12)$$

La vitesse d'une réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité  $i$  traversant l'électrode,

ou de façon équivalente à la densité surfacique de courant  $j$  à l'interface métal/solution.

L'intensité  $i$  est une grandeur extensive, mais elle est aisée à mesurer. La densité de courant  $j$  est une grandeur intensive mais sa mesure est compliquée car la surface active de l'électrode n'est en général pas connue avec précision.

### I.2.c Facteurs cinétiques

Outre la température et la pression, la vitesse d'une réaction électrochimique est fortement affectée par l'état de surface de l'électrode (composition chimique, polissage, porosité, impuretés en surface, etc.). Le potentiel d'électrode  $E$  joue également un rôle prépondérant.

### I.3 Étude expérimentale : montage à trois électrodes

Rappelons tout d'abord que le potentiel d'électrode  $E$  est la **différence** entre le potentiel électrique de l'électrode, et le potentiel électrique de la solution dans laquelle trempe l'électrode :

$$E = V_{\text{électrode}} - V_{\text{solution}}. \quad (1.13)$$

Nous souhaitons étudier expérimentalement la cinétique d'une réaction électrochimique à une électrode d'intérêt, appelée **électrode de travail**, en particulier l'influence du potentiel  $E$ . L'objectif est de mesurer l'intensité  $i$  qui traverse l'électrode en fonction du potentiel d'électrode  $E$ .

L'électrode de travail doit rester globalement neutre, et on admet qu'il en est de même pour la solution : il ne peut pas y avoir formation ni consommation d'ions à une électrode s'il n'y pas apport d'autres ions dans la solution pour compenser. Ces ions doivent être formés en surface d'une deuxième électrode. En plus de l'électrode de travail, on ajoute donc dans le montage une **contre-électrode**, qui est là pour garantir l'électroneutralité et « fermer le circuit ». Ces deux électrodes sont reliées par un générateur de fém réglable, et par un ampèremètre pour mesurer l'intensité : voir figure 1.3.

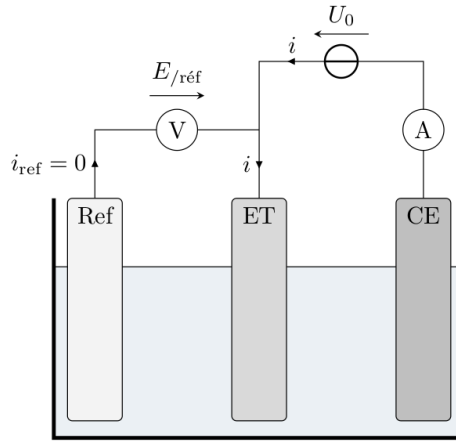


FIGURE 1.3 – Montage à trois électrodes. ET : électrode de travail. CE : contre-électrode. Ref : électrode de référence

La conservation de l'électroneutralité de la solution impose que l'électrode de travail et la contre-électrode soient parcourues par des courants  $i$  opposés : il y a donc une deuxième réaction électrochimique qui a lieu à la surface de la contre-électrode. Celle-ci ne doit pas affecter le comportement du système : on ne veut étudier que l'électrode de travail. On admet que c'est l'électrode pour laquelle la densité volumique de courant  $j$  est la plus élevée qui impose son comportement à l'ensemble.

Les valeurs de  $j$  sont reliées aux surfaces actives comme suit :

$$j_{\text{ET}} S_{\text{ET}} = j_{\text{CE}} S_{\text{CE}} \quad (1.14)$$

puisque la même intensité traverse les deux électrodes. Par suite :

$$j_{\text{ET}} = j_{\text{CE}} \frac{S_{\text{CE}}}{S_{\text{ET}}}. \quad (1.15)$$

On choisit donc une contre-électrode de grande surface, par exemple en forme de demi-cylindre alors que l'électrode de travail est un fil.

Le générateur impose une tension  $U_0$  entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Mais cette tension n'est pas facilement reliable aux caractéristiques du couple redox. Pour accéder au potentiel

redox du couple, il faut mesurer la tension entre l'électrode de travail et, théoriquement, l'ESH (électrode standard à hydrogène, électrode fictive), ou en pratique entre l'électrode de travail et une électrode de référence, dont le potentiel est connu. Pour que la valeur de son potentiel reste constante au cours de l'expérience, l'électrode de référence ne doit être parcourue par aucun courant : on place donc un voltmètre (impédance d'entrée infinie donc aucun courant ne le traverse) entre les deux.

En pratique, la mesure de courbes intensité-potentiel se fait grâce à un potentiostat : l'utilisateur indique un potentiel  $E$ , et l'appareil ajuste la tension  $U_0$  jusqu'à ce que ce potentiel soit atteint grâce à un circuit électronique fait de comparateurs et de rétroactions. Il mesure et affiche alors l'intensité. On dit alors que le potentiel est « imposé » et l'intensité « mesurée ».

## II Courbe intensité-potentiel d'un couple redox

Une courbe intensité-potentiel représente l'intensité  $i$  d'une réaction électrochimique en fonction du potentiel  $E$  du couple qui réagit à l'électrode de travail. On utilise selon les cas des courbes  $i - E$  ou des courbes  $j - E$ . Ces courbes sont d'origine expérimentales, et il est difficile de les prédire théoriquement. Conformément au programme de la filière PT, on se contentera de prévoir les allures ou d'interpréter des courbes fournies.

Une courbe  $i - E$  n'a de pertinence que dans un contexte donné, qui tient compte notamment de toutes les autres espèces présentes (ou absentes) de la solution.

### II.1 Oxydation, réduction et potentiel

#### II.1.a Rappel : loi de Nernst

La loi de Nernst donne le potentiel redox d'un couple lorsque l'équilibre chimique est atteint. Elle ne s'applique pas lorsqu'une réaction est en cours, et n'est donc plus valable dès lors que l'électrode est parcourue par un courant non nul.

Attention. Par convention, les potentiels standard sont tabulés à  $\text{pH} = 0$  :

la loi de Nernst doit être écrite à partir d'une équation équilibrée avec les ions  $\text{H}^+$ ,  
et non avec les ions  $\text{HO}^-$ .

Remarque : 0,059 V est une approximation numérique à 298 K de la grandeur  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10$ , avec  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday :  $\mathcal{F} = N_A e$  avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

---

**Activité 3 :** Écrire la loi de Nernst relative aux couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ;  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .  
On donne :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}. \quad (1.16)$$


---

#### II.1.b Conséquences pour les courbes intensité potentiel

Considérons tout d'abord l'exemple du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

$$E_{\text{Nernst}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}. \quad (1.17)$$

On suppose partir d'un état initial d'équilibre, puis à l'aide d'un montage à trois électrodes, on impose à l'électrode de travail un potentiel d'électrode  $E = E_1$ . Comment le couple redox réagit-il ?

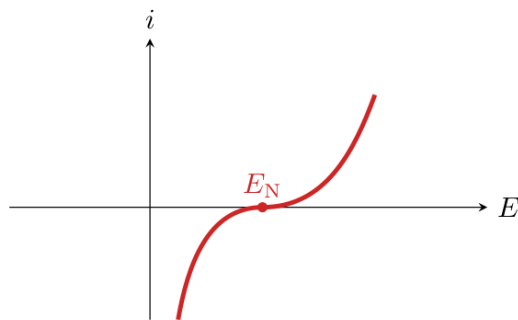
État initial : état d'équilibre, donc  $E = E_{\text{Nernst},i}$ .

État final : le système évolue vers le nouvel état d'équilibre tel que  $E = E_1 = E_{\text{Nernst},f} \neq E_{\text{Nernst},i}$ .

Le sens de la transformation dépend de la valeur de  $E_1$  :

- ▶ si  $E_1 > E_{\text{Nernst},i}$  alors au cours de la transformation le rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  doit augmenter, il y a donc une oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  c'est-à-dire que l'électrode est parcourue par le courant  $i > 0$  ;
- ▶ si  $E_1 < E_{\text{Nernst},i}$  alors la transformation est une réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ .

Généralisons. La courbe intensité-potential d'un couple redox est toujours telle que :



- ▶ si  $E_1 = E_{\text{Nernst},i}$  alors  $i = 0$ , l'équilibre thermodynamique est atteint ;
- ▶ si  $E_1 > E_{\text{Nernst},i}$  alors  $i \geq 0$ , le couple agit dans le sens de l'oxydation ;
- ▶ si  $E_1 < E_{\text{Nernst},i}$  alors  $i \leq 0$ , le couple agit dans le sens de la réduction.

## II.2 Limite des faible courant : couples rapides et lents

Plusieurs mécanismes peuvent impacter la vitesse d'une réaction électrochimique. Tant que le courant est faible, la réaction électrochimique est limitée par le **transfert de charge** entre la solution et le métal. Deux comportements sont possibles :

- ▶ pour certains couples, le transfert de charge se fait facilement et l'intensité devient non négligeable pour des très faibles écarts de potentiel par rapport au potentiel de Nernst : le couple est dit **rapide** ;
- ▶ pour d'autres couples, le transfert de charge est plus difficile et l'intensité ne devient importante que lorsque le potentiel est nettement éloigné du potentiel de Nernst : le couple est dit **lent**. Dans ce cas, on appelle **surtension anodique**  $\eta_a$  (resp. **cathodique**  $\eta_c$ ) la différence de potentiel à imposer par rapport au potentiel de Nernst pour que l'intensité devienne non nulle en oxydation (resp. réduction) : voir figure 1.4.

On dit qu'un couple rapide « ne présente pas de surtension ».

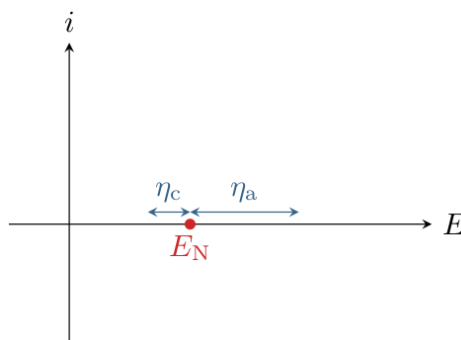


FIGURE 1.4 – Surtensions dans le cas d'un couple lent

Remarque. Le critère «  $i$  devient non négligeable » devrait être précisé, ne serait-ce que parce qu'il dépend de la sensibilité des appareils utilisés. Il existe, selon les systèmes étudiés et le contexte de l'étude, des définitions plus rigoureuses, mais on se contentera de ce critère qualitatif.

Autre remarque. Les surtensions peuvent être différentes en oxydation et en réduction, en revanche un couple lent dans un sens ne peut pas être rapide dans l'autre.

Autre remarque. Dans le cas où aucune des deux espèces du couple n'est l'électrode, les surtensions dépendent en général de la nature chimique de l'électrode utilisée : il est alors nécessaire de la préciser. Par exemple, le couple  $H^+/H_2$  en réduction présente une surtension de 100 mV sur platine, 400 mV sur fer et 800 mV sur zinc.

### II.3 Allure à courant plus élevé : palier de diffusion

Lorsque le courant est plus élevé, c'est-à-dire lorsque le transfert de charge est rapide, un autre facteur peut intervenir : si l'espèce consommée à l'électrode est un ion alors la vitesse de la réaction électrochimique peut être limitée par le temps mis par cet ion pour atteindre l'électrode. On dit que la réaction est alors limitée par le **transfert de matière**.

Ce temps de transport de matière est contrôlé par les caractéristiques de la solution (interactions intermoléculaires dans la phase liquide), et il est indépendant du potentiel de l'électrode. Lorsque la cinétique électrochimique est dominée par le transfert de matière, le courant prend une valeur indépendante du potentiel appelée **courant limite de diffusion**. La courbe intensité-potentiel atteint alors un **palier de diffusion** : voir figure 1.5.

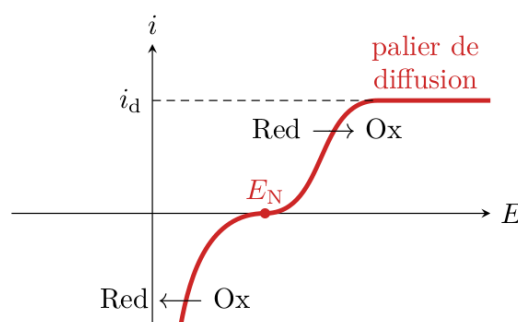


FIGURE 1.5 – Courbe  $i - E$  montrant un palier de diffusion anodique

Attention. Un palier de diffusion n'est atteint que si l'espèce consommée est un soluté. En particulier, les courbes  $i - E$  ne présentent pas de palier de diffusion dans les cas suivants :

- ▶ lorsque le métal de l'électrode est consommé ;
- ▶ lorsque le solvant réagit.

La valeur du courant limite de diffusion dépend de plusieurs facteurs :

- ▶ Lorsque la solution n'est pas agitée, le transfert de matière est purement **diffusif** et le courant limite de diffusion est proportionnel à la concentration du soluté. Agiter la solution permet d'accélérer le transfert de matière et donc d'augmenter le courant limite de diffusion.
- ▶ La densité de courant limite de diffusion est indépendante de la surface active de l'électrode, mais l'intensité limite lui est proportionnelle :  $i_d = j_d S$ .
- ▶ Le courant limite de diffusion est proportionnel au nombre d'électrons échangés.

---

**Activité 4** : Le couple  $Cu^{2+}/Cu$  est un couple rapide.

Représenter l'allure qualitative de sa courbe intensité-potentiel pour une concentration  $[Cu^{2+}] = C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis pour  $[Cu^{2+}] = 2C_0$ , en supposant la solution non agitée.



Donnée :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

---

### III Courbes intensité-potentiel en présence de plusieurs couples

#### III.1 Vagues

Lorsque plusieurs couples peuvent réagir à une même électrode, alors les intensités de chaque réaction électrochimique s'ajoutent.

Graphiquement, cela signifie que le courant qui traverse l'électrode est obtenu par une superposition des courbes  $i - E$  de chaque couple : voir figure 1.6.

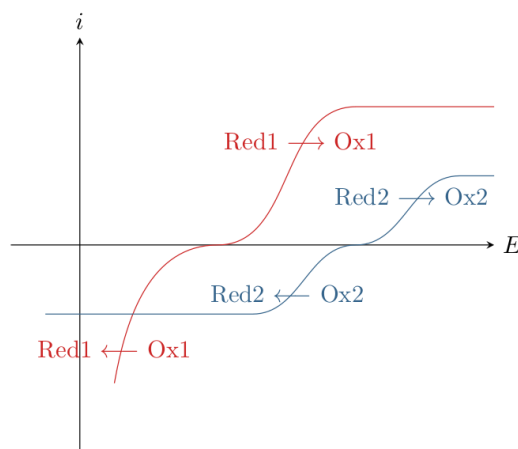
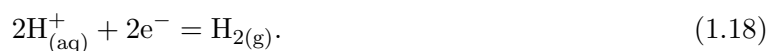


FIGURE 1.6 – Vagues dues à la présence de plusieurs couples

#### III.2 Mur du solvant

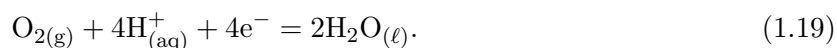
L'eau est un ampholyte redox : elle peut réagir aussi bien en tant qu'oxydant qu'en tant que réducteur. Il est indispensable de prendre en compte ces propriétés pour le tracé de courbes intensité-potentiel en solution aqueuse.

L'eau comme oxydant : couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  :



Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est exactement équivalent au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient dans l'ESH.

L'eau comme réducteur : couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :



Potentiel standard :  $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ .

Les couples de l'eau sont lents sur la plupart des électrodes : ils présentent généralement des surtensions cathodiques de l'ordre de plusieurs centaines de millivolt. Comme l'eau est le solvant, il n'y a pas de palier de diffusion.

Le domaine de potentiel compris entre les deux vagues en réduction et en oxydation de l'eau est appelé **domaine d'inertie électrochimique de l'eau**. Les deux vagues forment les **murs du solvant**. Les courbes  $i - E$  de l'eau sont représentées sur la figure 1.7.

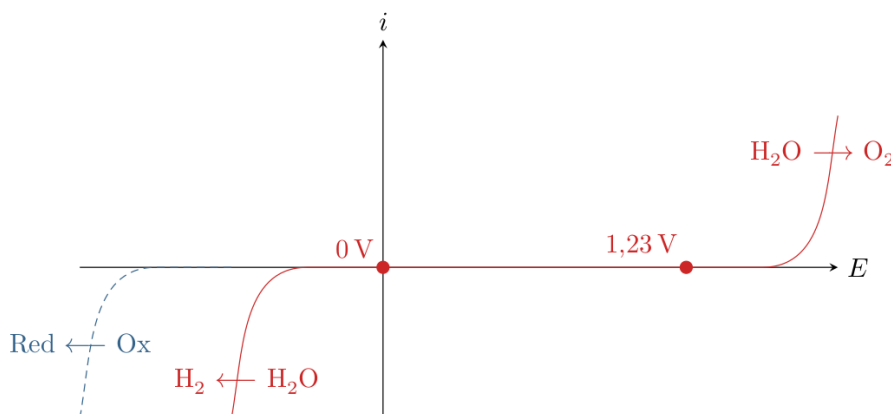


FIGURE 1.7 – Courbe intensité potentiel de l'eau. L'eau est électrochimiquement inerte entre la vague de réduction en  $H_2$  et la vague d'oxydation en  $O_2$

Sur la figure 1.7, on a indiqué la vague de réduction d'un oxydant Ox située à une valeur de potentiel  $E$  inférieure à celle où se produit la vague de réduction de l'eau en  $H_2$ . Le solvant étant présent en quantités « illimitées », dès que sa réaction est possible au potentiel imposé, il réagit de manière prépondérante. Par suite, l'oxydant de la courbe en pointillé ne pourra jamais être réduit dans l'eau.

Il est impossible de réaliser des transformations  
à un potentiel situé en dehors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau.

Conséquence importante : tous les paliers de diffusion se terminent sur le mur du solvant.

## IV Transformations d'oxydoréduction spontanées

On s'est jusqu'à présent limité aux réactions électrochimiques, c'est-à-dire ayant lieu à la surface d'une électrode. En fait, les courbes intensité-potentiel apportent davantage d'information sur la faisabilité de transformations d'oxydoréduction au sens le plus général.

Considérons une réaction d'oxydoréduction ayant lieu en solution aqueuses. Dans une cellule électrochimique (demi-pile ou électrolyseur) le potentiel d'oxydoréduction  $E$  prend une unique valeur, identique pour tous les couples.

Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, la valeur de  $E$  est celle des potentiels de Nernst relatifs à chaque couple, qui sont donc tous égaux.

Lorsque la réaction est en cours, c'est-à-dire que l'équilibre n'est pas encore atteint, la valeur de  $E$  est déterminée par les courbes intensité-potentiel.

### IV.1 Approche thermodynamique

Cette partie est un rappel de résultats déjà vus en première année.

Le critère thermodynamique de possibilité d'une transformation d'oxydoréduction se traduit par la comparaison des potentiels standard des couples en présence. Cette comparaison se fait graphiquement via l'utilisation de diagrammes de prédominance ou de la règle du gamma.

Un diagramme de prédominance est un axe horizontal représentant le potentiel redox  $E$  de la solution, le long duquel sont indiquées les espèces qui prédominent à l'équilibre.

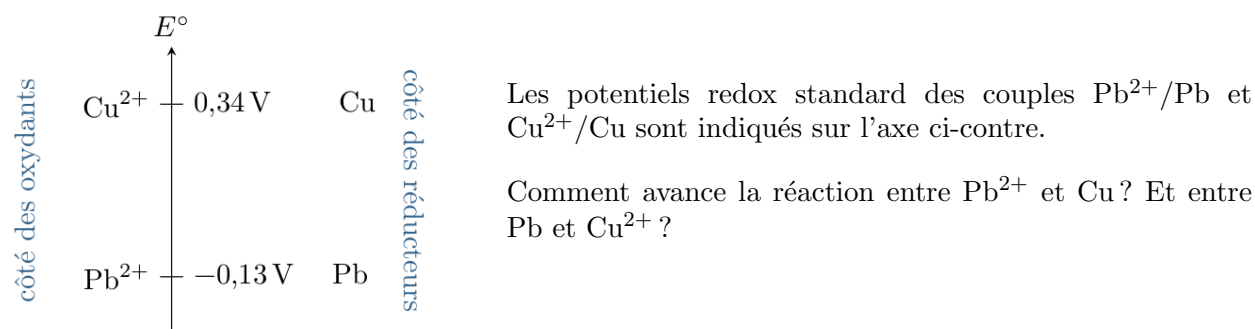
Remarque : il est parfois nécessaire de choisir des conventions de tracé, en particulier quand le réducteur est un métal, mais le potentiel frontière est toujours de l'ordre du potentiel standard.

#### Activité 5 :

Tracer le diagramme de prédominance du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Le potentiel d'oxydoréduction standard vaut  $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ .

La règle du gamma utilise un axe en général vertical orienté vers le haut, qui représente le potentiel redox standard des couples d'oxydoréduction. Côté gauche : côté des oxydants. Côté droit : côté des réducteurs. Selon la position relative de deux espèces resp. oxydante et réductrice, la réaction avance beaucoup ou très peu.

#### Activité 6 :



**Activité 7 :** On donne les potentiels redox standard des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}. \quad (1.20)$$

1. Construire les diagrammes de prédominance relatifs aux couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .
2. Par étude de ces diagrammes, indiquer si un fil de fer et un fil d'argent sont stables dans une solution acide.
3. Retrouver ce résultat par la « règle du gamma ».

La constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction peut être exprimée en fonction des potentiels standards d'oxydoréduction des couples impliqués dans la réaction. Prenons tout d'abord un exemple pour illustrer cette possibilité.

**Activité 8 :** On donne les potentiels redox standard à 298 K des couples  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}. \quad (1.21)$$

1. Écrire l'équation bilan de la réaction et la loi d'action de masse associée.
2. En raisonnant sur l'unicité du potentiel de Nernst à l'équilibre, exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des potentiels standard.

---

Généralisons.

La constante d'équilibre de la réaction entre un oxydant Ox et un réducteur Red s'écrit :

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,059}[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]} \quad (1.22)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

On rappelle que 0,059 V est une approximation numérique de la grandeur :

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 \quad (1.23)$$

avec  $\mathcal{F}$  un Faraday.

Plus les potentiels standard sont différents plus la réaction (entre espèces incompatibles) est avancée à l'équilibre thermodynamique. Ordre de grandeur : quelques dixièmes de volt d'écart dans les potentiels standard suffit à donner une réaction quantitative.

La relation 1.22 est à mémoriser, et doit aussi pouvoir être montrée dans des cas particuliers. Le seul piège de cette formule est la position des potentiels standard de part et d'autre du signe  $-$ . Mais ce piège est facilement évitable en contrôlant par superposition des diagrammes de prédominance, ou par la règle du gamma : si les espèces sont incompatibles, alors  $K^\circ > 1$ .

## IV.2 Approche cinétique

Considérons une réaction se produisant spontanément en solution. Cette réaction se produit donc sans circuit extérieur. La charge électrique ne pouvant s'accumuler, les électrons doivent être produits et consommés à la même vitesse. Conséquence :

dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction spontanée,  
les courants d'oxydation (anodique) et de réduction (cathodique) sont opposés.

Cette contrainte s'ajoute à celle de l'unicité du potentiel.

On appelle **potentiel mixte**  $E_m$  la valeur du potentiel redox du système pour laquelle les courants anodique et cathodique sont opposés.

---

**Activité 9** : Blocage cinétique. On étudie la stabilité du magnésium et du plomb en milieu aqueux acide. On donne les potentiels redox standard à 298 K des couples  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  :

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}. \quad (1.24)$$

La figure 1.8 montre les courbes  $i - E$  des couples concernés. La surtension cathodique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est nettement plus élevée sur le plomb que sur le magnésium.

1. Montrer que ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles.
2. Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le magnésium. Conclure.
3. Déterminer graphiquement le potentiel mixte dans le cas de la réaction sur le plomb. Conclure.

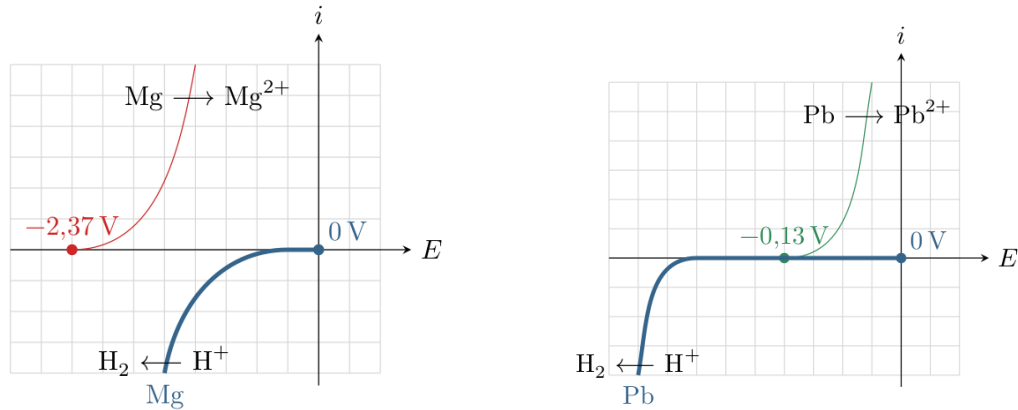


FIGURE 1.8 – Courbes intensité–potentiel des couples  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$

Une réaction permise par la thermodynamique n'a lieu que s'il existe un potentiel mixte pour lequel les courants anodique et cathodique sont non nuls.

Dans le cas contraire, on dit qu'il y a **blocage cinétique**.

Remarque. La cinétique peut empêcher des réactions permises par la thermodynamique, mais la réciproque n'est pas vraie : une réaction thermodynamiquement impossible n'aura jamais lieu grâce à la cinétique.



## Chapitre 2

# Conversion d'énergie électro-chimique

Objectifs du chapitre :

- ▶ interpréter le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur à l'aide des courbes intensité–potentiel ;
- ▶ évaluer la capacité d'une pile et l'énergie électrique qu'elle peut fournir.

Avec l'essor des énergies renouvelables, l'enjeu du stockage de l'énergie prend une importance considérable : celles-ci étant par nature intermittentes et non-pilotables, elles ne pourront assurer l'essentiel de l'approvisionnement énergétique que s'il existe des solutions techniques permettant de stocker l'énergie et de la redistribuer à la demande. Des solutions très diverses peuvent être envisagées : stockage par pompage d'eau, à air comprimé, volant d'inertie, etc. mais à l'heure actuelle aucune n'est pleinement satisfaisante.

Ce chapitre aborde le stockage électrochimique d'énergie, utilisé dans les batteries électriques.

Une **pile** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique. L'énergie libérée par une transformation chimique spontanée est récupérée sous forme électrique en forçant les électrons à passer dans un circuit extérieur.

Un **électrolyseur** est un dispositif permettant de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique. On apporte de l'énergie électrique au système chimique pour forcer une transformation à avoir lieu en imposant l'échange d'électrons.

Remarque. En pratique, ce n'est pas la conversion d'énergie qui est recherchée lors d'une électrolyse mais plutôt l'obtention de certains produits de réaction, en particulier en métallurgie.

Un **accumulateur** est un dispositif permettant d'assurer la conversion dans les deux sens, appelés respectivement phases de charge et de décharge. C'est la même réaction qui a lieu lors des phases de charge et de décharge, mais en sens opposés : dans un sens pour produire de l'énergie électrique, dans l'autre pour régénérer les réactifs.

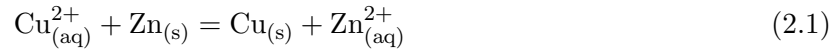
## I Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

### I.1 Structure et fonctionnement d'une pile

La pile Daniell est un exemple historique, plus du tout utilisé de nos jours, mais qui a le mérite de la simplicité. Les couples impliqués sont  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$ ) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$ ).

La réaction qui permet le fonctionnement de la pile, est une réaction spontanée, que l'on peut identifier à l'aide de diagrammes de prédominance ou de la règle du gamma. Son équation bilan,

dans le sens où elle se produit spontanément, est :



Si le zinc métallique est directement plongé dans une solution contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , la transformation chimique (c'est-à-dire l'échange d'électrons) a lieu en surface de la plaque de zinc et il ne sera pas possible de récupérer les électrons.

Dans une pile, les couples sont spatialement séparés dans deux demi-piles, qui contiennent resp. l'oxydant et le réducteur d'un même couple.

Ces demi-piles sont reliées d'une part par un circuit électrique, permettant le transport des électrons d'une demi-pile à l'autre ; et d'autre part par un pont salin qui permet d'assurer l'électroneutralité des solutions par migration d'ions inertes : voir figure 2.1.

Le pont salin peut être par exemple constitué d'une solution électrolytique gélifiée.

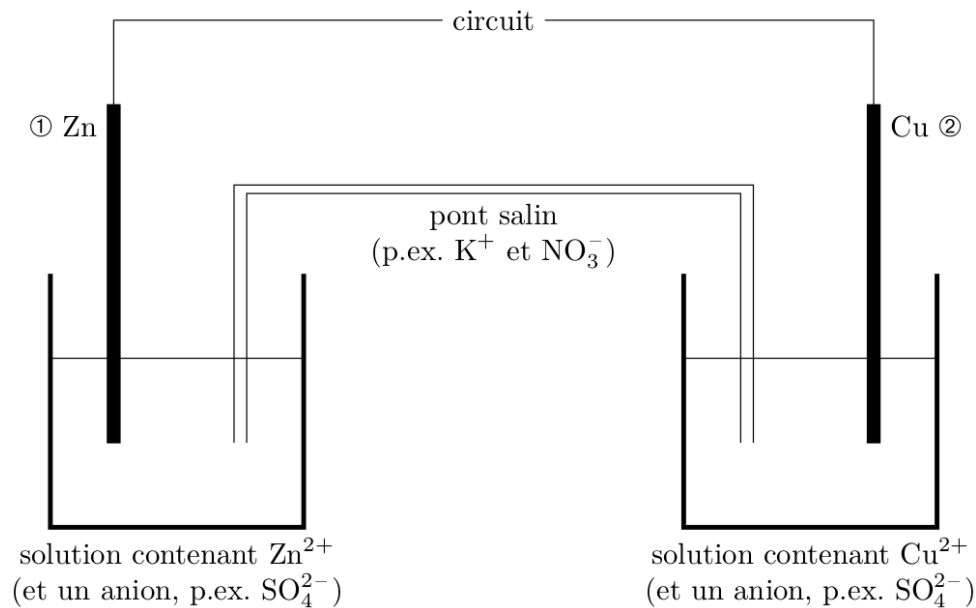
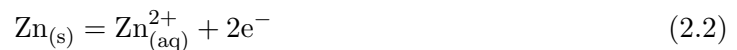


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la pile Daniell

La réaction au sein de la pile est par définition spontanée, donc son sens est connu. Cela permet d'en déduire d'abord les réactions électrochimiques, puis le mouvement de tous les porteurs de charge au sein de la pile et le sens du courant.

Dans le cas de la pile Daniell :

► électrode de zinc ① :



il y a oxydation, l'électrode agit en anode.

► électrode de cuivre ② :



il y a réduction, l'électrode agit en cathode.

Dans le circuit extérieur, les électrons vont du zinc vers le cuivre.

Dans le pont salin, les ions du pont salin migrent pour compenser l'excès de charge généré par les réactions électrochimiques qui ont lieu dans les demi-piles.



Attention. Les électrons libres n'existent que dans les métaux. En particulier, il n'y a pas d'électrons dans le pont salin. Les porteurs de charge dans le pont, de même que dans la solution, sont des ions.

## I.2 Force électromotrice

### I.2.a Définitions

On appelle **force électromotrice**, ou tension à vide d'une pile la tension à ses bornes lorsqu'elle ne débite aucun courant, définie dans le sens

$$e = E_{\text{cath}} - E_{\text{an}} \quad (2.4)$$

Ordre de grandeur : les fém des piles du commerce sont de l'ordre de quelques volts.

Nous admettons<sup>1</sup> que la fém de pile est toujours positive : dans une pile, la cathode est le pôle de potentiel le plus élevé.

La pile « ne débite aucun courant » signifie que la réaction est arrêtée, chacune des demi-piles se trouve donc dans un état d'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, leur potentiel est donné par la loi de Nernst.

---

#### Activité 10 : Force électromotrice d'une pile Daniell

On réalise une pile Daniell cuivre-zinc. Les deux demi-piles sont réalisées à partir d'un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  de deux solutions de concentrations toutes deux égales à  $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$ .

Calculer la force électromotrice de la pile.

---

Nous allons maintenant relier la fém aux caractéristiques thermodynamiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

### I.2.b Rappels

Rappelons l'expression de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ} \right) \quad (2.5)$$

où la grandeur

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (2.6)$$

est déterminée à partir des tables thermodynamiques, et  $Q$  est le quotient de réaction qui implique les activités des espèces présentes.

Le signe de  $\Delta_r G$  renseigne sur le sens d'évolution du système :

- ▶ si  $\Delta_r G > 0$ , c'est-à-dire  $Q > K^\circ$  : évolution en sens inverse ;
- ▶ si  $\Delta_r G < 0$ , c'est-à-dire  $Q < K^\circ$  : évolution en sens direct.

---

1. Ce résultat est établi plus loin dans le présent chapitre

### I.2.c Enthalpie libre standard et potentiels standard

A l'aide de la formule de Nernst, on a montré au chapitre 1 que la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction impliquant l'échange de  $n$  électrons est donnée par

$$K^\circ = 10^{\frac{n}{0,059}[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]} = \exp\left(\frac{n\mathcal{F}}{RT}[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]\right) \quad (2.7)$$

où  $\mathcal{F} = N_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , appelée constante de Faraday, est la charge d'une mole d'électrons.

Les expressions 2.6 et 2.7 conduisent à :

$$\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}[E^\circ(\text{Ox}) - E^\circ(\text{Red})]. \quad (2.8)$$

L'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  d'une réaction d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence des potentiels standard des couples impliqués.

### I.2.d Enthalpie libre de réaction et fém

Les demi-piles sont à l'équilibre, donc la formule de Nernst peut être appliquée dans chacune d'elles.

Prenons l'exemple de la pile Daniell. Le potentiel d'électrode de la cathode s'écrit grâce à la formule de Nernst sous la forme

$$E_{\text{cath}} = E_2^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}]. \quad (2.9)$$

Le potentiel de l'anode se met sous la forme :

$$E_{\text{an}} = E_1^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Zn}^{2+}]. \quad (2.10)$$

On en déduit l'expression de la fém  $e$  de la pile :

$$e = E_2^\circ - E_1^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln Q. \quad (2.11)$$

D'après 2.8, on a :

$$e = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln Q. \quad (2.12)$$

D'après 2.5, il vient finalement :

$$e = -\frac{\Delta_r G}{2\mathcal{F}}. \quad (2.13)$$

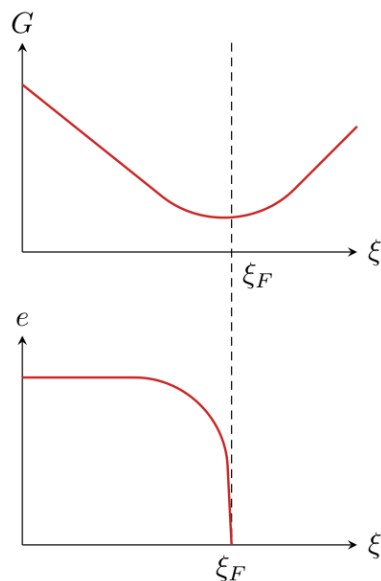
Ce résultat peut être généralisé.

La force électromotrice  $e$  d'une pile est proportionnelle à l'enthalpie libre de réaction :

$$e = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}}. \quad (2.14)$$

avec  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday et  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Par définition, la réaction de fonctionnement d'une pile est spontanée et a lieu en sens direct :  $\Delta_r G < 0$ , ce qui entraîne d'après la relation 2.14 que  $e > 0$ . On démontre ainsi que la fém d'une pile est toujours positive.



L'enthalpie libre de réaction augmente jusqu'à s'annuler lorsque l'équilibre est atteint : la relation 2.14 entraîne alors que la fém diminue au cours de la vie de la pile et s'annule lorsque la pile est usée.

En pratique, il est fréquent que la fém soit quasi-constante sur une large gamme d'avancements, et chute brutalement à la fin de la vie de la pile : voir figure 2.2.

FIGURE 2.2 – En haut : variation de l'enthalpie du mélange réactionnel  $G$  en fonction de l'avancement  $\xi$ . En bas : variation de la fém  $e$  en fonction de l'avancement  $\xi$

### I.3 Performances d'une pile : capacité et travail récupérable

#### I.3.a Capacité

On appelle **capacité** d'une pile la charge électrique pouvant être transférée d'une demi-pile à l'autre sur la totalité de sa durée de vie. Elle s'exprime en Coulomb ou en Ampère-heure (Ah).

Les capacités des piles du commerce sont usuellement exprimées en mAh et ont des valeurs de quelques centaines à quelques milliers de mAh, soit de l'ordre de 0,1 à quelques Ah.

La capacité s'obtient par un bilan de matière de la réaction de fonctionnement.

---

**Activité 11 :** On considère la même pile Daniell que précédemment, dont les deux demi-piles sont réalisées à partir d'un volume  $V_0 = 200 \text{ mL}$  de solutions de concentration  $C_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Calculer la capacité de la pile, en coulomb puis en ampère-heure. Compte tenu de l'écart entre potentiels standard, on peut supposer la transformation quasi-totale.

---

#### I.3.b Travail électrique récupérable

Par analogie avec un moteur thermique, l'énergie électrique que peut fournir une pile est appelée travail électrique, et exactement comme le rendement d'un moteur il est borné par le second principe de la thermodynamique.

Nous prenons comme système la pile, c'est-à-dire l'ensemble des solutions, du pont salin et de la connectique électrique.

La transformation est supposée isobare et isotherme. Au cours de la transformation, la pile reçoit le transfert thermique  $\delta Q$ , et le travail électrique  $-\delta W_e$ . Le travail  $\delta W_e$  est donc le travail électrique reçu par le circuit électrique extérieur à la pile.

La transformation est isobare. Outre les forces de pression, les seules forces qui travaillent sont les forces électriques. Dans ces conditions, le premier principe prend la forme :

$$dH = \delta Q - \delta W_e \quad (2.15)$$

Appliquons le second principe :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{cr}}. \quad (2.16)$$

Les relations 2.15 et 2.16 conduisent à :

$$TdS - dH - \delta W_e = T\delta S_{\text{cr}}. \quad (2.17)$$

La transformation étant isotherme, la température  $T$  est une constante, et l'équation précédente s'écrit aussi bien :

$$-dG - \delta W_e = T\delta S_{\text{cr}}. \quad (2.18)$$

avec  $G = H - TS$  l'enthalpie libre du système. Le deuxième principe affirme que l'entropie créée est positive. On en déduit :

$$\delta W_e \leq -dG. \quad (2.19)$$

La grandeur  $-dG$  représente donc la valeur maximale du travail récupérable par le circuit électrique extérieur au cours de la transformation infinitésimale considérée.

Pour obtenir le travail maximal récupérable au cours de la durée de vie de la pile, on intègre le résultat précédent sur l'ensemble de la durée de vie de la pile.

Le travail électrique fourni par la pile au circuit au cours de sa durée de vie  
est borné par la variation d'enthalpie libre du système :

$$W_e \leq |\Delta G|. \quad (2.20)$$

Il est maximal lorsque l'évolution est réversible.

Remarque. Comme pour tout système, éliminer les sources d'irréversibilité implique de rendre les transformations quasi-statiques et donc de ne fournir aucune puissance. Lorsque le dispositif utilisant la pile est très lent (par exemple dans une horloge alimentée par la pile) l'énergie récupérée est proche de la limite réversible.

Autre remarque. Au cours d'une transformation irréversible, l'énergie électrique est en partie « mal utilisée » c'est-à-dire convertie en chaleur.

Nous allons enfin proposer un ordre de grandeur du travail maximal récupérable. Par définition de l'enthalpie libre de réaction, on a :

$$|\Delta G| = - \int_0^{\xi_F} \Delta_r G d\xi = n\mathcal{F} \int_0^{\xi_F} e(\xi) d\xi. \quad (2.21)$$

La chute de fém n'intervenant qu'en fin de vie de la pile (voir figure 2.2, en bas), l'intégrale peut être estimée en approximant la courbe  $e = f(\xi)$  par une fonction de Heaviside, avec pendant le fonctionnement de la pile une valeur constante  $e_0$  de  $e$  :

$$|\Delta G| = n\mathcal{F}e_0\xi_F. \quad (2.22)$$

On reconnaît enfin l'expression de la capacité  $C = n\mathcal{F}\xi_F$  de la pile. D'où finalement :

$$|\Delta G| = Ce_0. \quad (2.23)$$

En ordre de grandeur, le travail électrique maximal récupérable d'une pile est donné par le produit de sa capacité et de sa force électromotrice :

$$W_e \leq \text{capacité} \times \text{fém}. \quad (2.24)$$

## I.4 Pile en fonctionnement : caractéristique courant-tension

La tension aux bornes d'une pile résulte de trois contributions : thermodynamique, cinétique et ohmique :

$$U = e - \Delta u_{\text{cin}} - \Delta u_{\text{ohm}} \quad (2.25)$$

avec  $e$  la fém,  $\Delta u_{\text{cin}}$  la chute de tension due à la cinétique électrochimique, et  $\Delta u_{\text{ohm}}$  la chute de tension ohmique.

### I.4.a Contribution électrochimique

Nous étudions le terme  $\Delta u_{\text{cin}}$  à travers un exemple.

---

#### Activité 12 : Tension aux bornes d'une pile Daniell en fonctionnement

On considère une pile Daniell dont les deux demi-piles sont réalisées à l'identique à partir d'un volume  $V_0 = 200$  mL d'une solution de concentration  $C_0 = 1 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>. L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit :



Nous allons interpréter son fonctionnement à partir des courbes intensité-potentiel de la figure 2.3.

Données :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E_1^\circ = -0,76$  V ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_2^\circ = 0,34$  V.

1. Affecter chaque branche des courbes intensité potentiel à leur réaction électrochimique. Quelles sont les branches utiles pour interpréter le fonctionnement de la pile ? Déterminer les valeurs numériques de  $E_{\text{N,Zn}}$  et  $E_{\text{N,Cu}}$ .
  2. Comment lire graphiquement la force électromotrice de la pile ?
  3. On suppose que la pile débite un courant  $I_0$ . Déterminer graphiquement la tension entre ses bornes. La comparer à la fém.
-

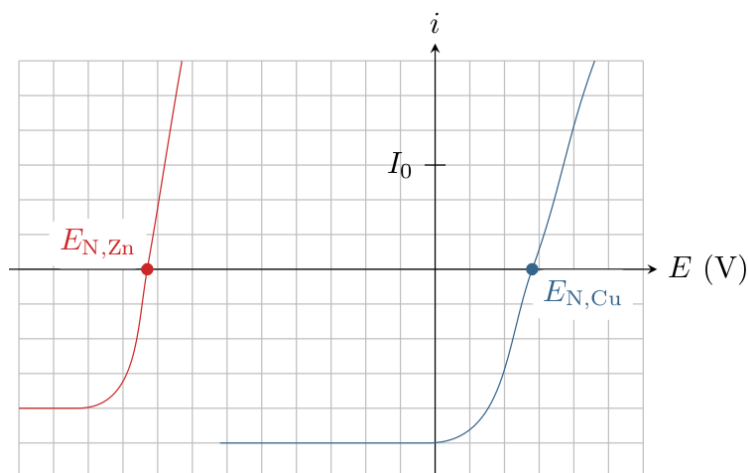


FIGURE 2.3 – Courbes intensité–potentiel utiles pour la pile Daniell. Échelle en abscisse : 1 carreau = 100 mV

#### I.4.b Contribution ohmique

Les courbes  $i - E$  étudiées précédemment ne suffisent pas à prévoir complètement la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement. En effet, elles sont réalisées avec un montage à trois électrodes, c'est-à-dire demi-pile par demi-pile, avant d'être superposées. Elles ne tiennent donc pas compte du pont salin, qui est responsable d'une baisse de tension appelée **chute ohmique** proportionnelle à l'intensité.

La chute ohmique est quantifiée par la **résistance interne**  $r$  de la pile, définie par :

$$\Delta u_{\text{ohm}} = ri \quad (2.27)$$

avec  $i$  l'intensité débitée par la pile, qui est une valeur positive.

La résistance interne est principalement affectée par la nature du pont salin et la concentration des électrolytes.

Remarque. Augmenter la concentration des électrolytes diminue la résistance interne.

#### I.4.c Comparaison entre fém et tension en fonctionnement

Le résultat obtenu dans l'exemple de la pile Daniell est général : les effets de cinétique électrochimique tendent à diminuer la valeur de la tension aux bornes de la pile. Il en est de même de la chute ohmique. Concluons :

la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à la fém.

## II Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

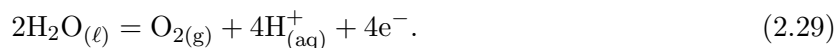
Une pile est basée sur une réaction électrochimique qui se produit spontanément. Un électrolyseur est basé sur une réaction électrochimique qui se produit dans le sens opposé à celui de l'évolution spontanée. En apportant de l'énergie électrique, on peut forcer une réaction interdite par la thermodynamique à se produire.

## II.1 Structure et fonctionnement d'un électrolyseur

Pour illustrer ce paragraphe, on raisonne sur l'exemple de la production de dihydrogène par électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les couples impliqués sont ceux de l'eau, à savoir  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E_1^\circ = 0 \text{ V}$ ) et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$ ). Les demi-équations se produisant aux électrodes sont :



et



L'électrolyseur est basé sur la réaction :



La règle du gamma montre que la réaction est thermodynamiquement limitée. Pour forcer la réaction à avoir lieu, on ajoute un générateur et deux électrodes de platine : voir figure 2.4. Si la tension imposée par le générateur est suffisante, alors les réactions électrochimiques auront lieu.

Remarque. Le platine entraîne des mécanismes chimiques simples, mais il est très cher : on utilise industriellement d'autres électrodes. Mais alors d'autres réactions sont à prendre en compte.

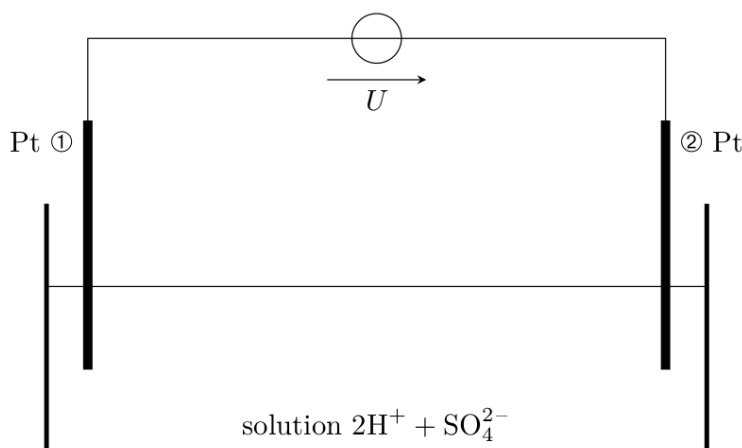


FIGURE 2.4 – Schéma de principe d'un électrolyseur

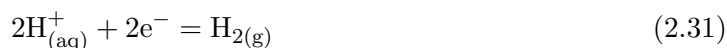
Dans un électrolyseur, les réactifs sont dans la même solution. Le pont salin n'est pas nécessaire.

En revanche il faut séparer les produits car la réaction en sens inverse est thermodynamiquement favorisée. En pratique, cette contrainte n'est rarement une : ou bien un produit est solide et il reste sur l'électrode où il a été produit, ou bien un produit est gazeux et il se dégage au niveau de l'électrode.

Le sens de la tension imposée par le générateur étant connu, il donne le sens du courant. On en déduit le mouvement des électrons, puis les réactions électrochimiques.

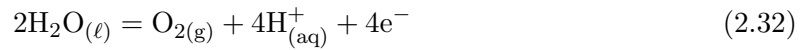
Le courant électrique va du pôle  $\oplus$  du générateur vers le pôle  $\ominus$ , donc les électrons se déplacent en sens inverse :

► électrode ① :



il y a réduction, l'électrode agit en cathode.

► électrode ② :



il y a oxydation, l'électrode agit en anode.

Dans un électrolyseur, l'anode est l'électrode de potentiel le plus élevé.

## II.2 Tension d'électrolyse

Pour que la réaction ait effectivement lieu, il faut que la tension imposée par le générateur soit suffisamment élevée : il existe un seuil en tension. On appelle **tension seuil d'électrolyse** la tension minimale entre les deux électrodes permettant de démarrer l'électrolyse.

### Activité 13 : électrolyse de l'eau

On étudie l'électrolyse de l'eau sur deux électrodes de platine, selon l'équation bilan



1. À partir des courbes de la figure 2.5, déterminer la tension seuil à imposer pour que l'électrolyse de l'eau ait lieu.
2. On souhaite contrôler la cinétique de la réaction en imposant un courant  $i = I_0$ . Déterminer graphiquement la tension d'électrolyse à imposer. La comparer à la tension seuil.

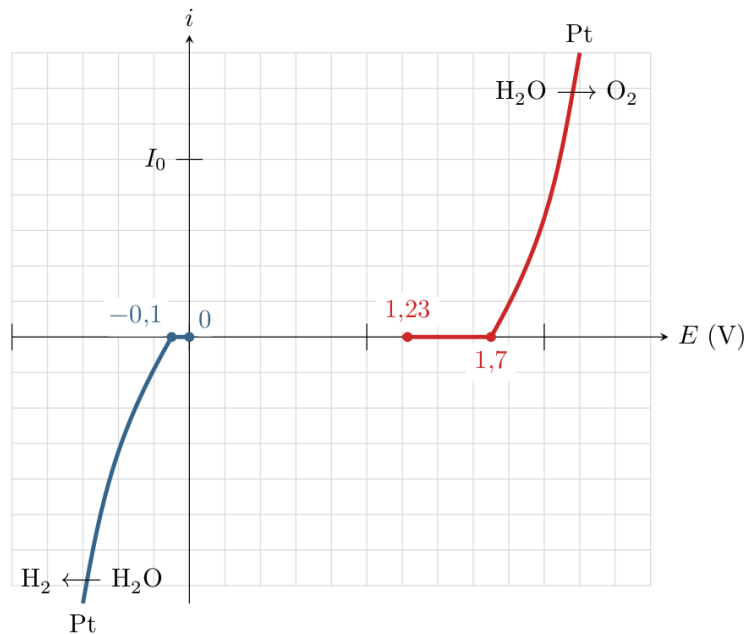


FIGURE 2.5 – Courbes intensité–potentiel des couples de l'eau

Le résultat illustré dans l'activité qui précède, est général :

Dans un électrolyseur en fonctionnement,  
la tension d'électrolyse choisie est supérieure à la tension seuil.



La tension d'électrolyse est le paramètre sur lequel jouer pour contrôler la cinétique de l'électrolyse. De façon générale, plus le courant  $i$  recherché est élevé, plus la tension d'électrolyse doit être importante. Tant qu'il n'y a pas de palier de diffusion, augmenter la tension d'électrolyse permet d'augmenter la cinétique. En pratique, le choix de la tension d'électrolyse est limité par les paliers de diffusion et les murs du solvant : voir figure 2.6.

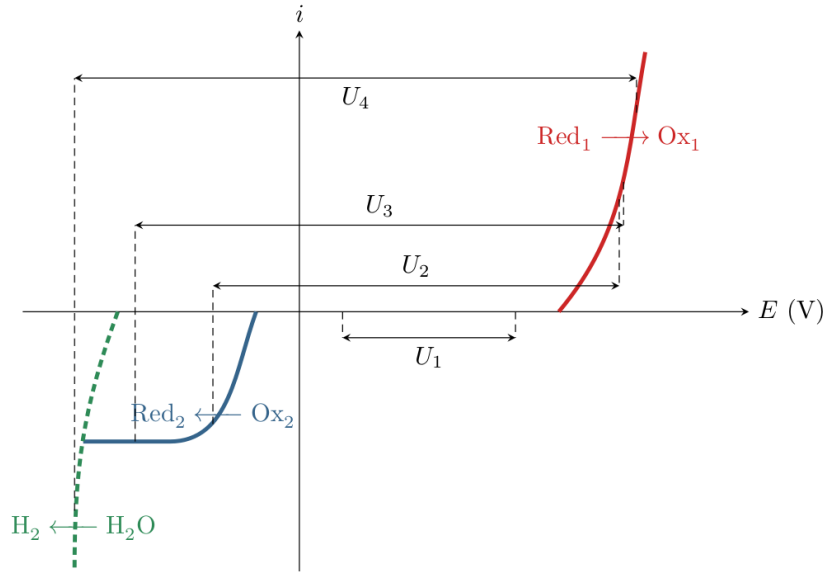


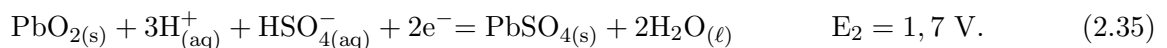
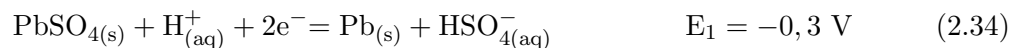
FIGURE 2.6 – Choix de la tension d'électrolyse

- ▶ Si  $U = U_1$  : la réaction n'a pas lieu car  $U < U_s$ .
- ▶ Si  $U = U_2$  : la réaction a lieu.
- ▶ Si  $U = U_3$  : le point de fonctionnement cathodique est dans un palier de diffusion. Augmenter la valeur de la tension entraîne une augmentation de la puissance électrique fournie, sans augmenter la cinétique puisque  $i$  est inchangée : ce point de fonctionnement n'est donc pas optimal.
- ▶ Si  $U = U_4$  : le point de fonctionnement cathodique est dans le mur du solvant : une partie de l'énergie électrique fournie sert à réaliser une réaction non souhaitée, en l'occurrence la réduction de l'eau liquide en dihydrogène gazeux. Ce fonctionnement est donc à éviter.

### III Charge et décharge d'un accumulateur

Prenons l'exemple d'un accumulateur au plomb.

**Activité 14** : Un accumulateur au plomb est constitué de deux électrodes, l'une de plomb Pb (pôle  $\ominus$ ) et l'autre d'oxyde de plomb PbO<sub>2</sub> (pôle  $\oplus$ ) plongeant dans une solution d'acide sulfurique concentré. Les réactions électrochimiques aux électrodes font intervenir le sulfate de plomb PbSO<sub>4(s)</sub> qui se dépose en surface des électrodes. On donne le potentiel de Nernst associé en présence de l'électrolyte.



Les couples de l'eau présentent de fortes surtensions dans les conditions utilisées.

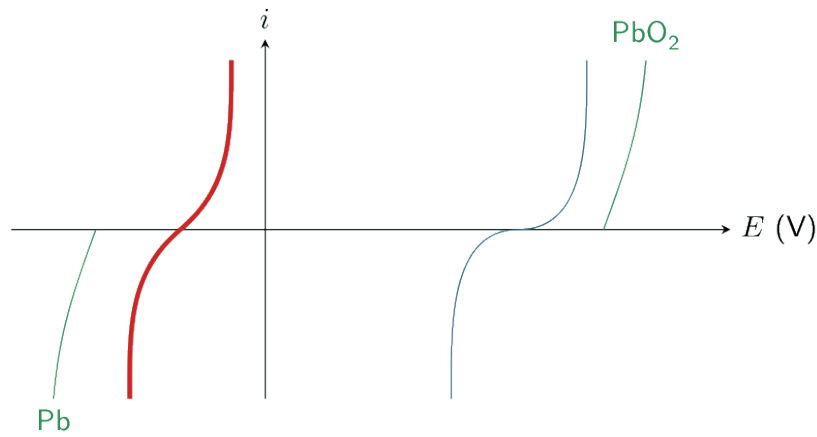


FIGURE 2.7 – Couples intervenant dans l'accumulateur au plomb

1. Identifier les couples correspondant à chaque courbe intensité-potentiel de la figure 2.7 parmi les couples du plomb et ceux du solvant.
2. **Phase de décharge.** Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et repérer les courbes intensité-potentiel correspondantes. Déterminer la fém de l'accumulateur chargé, et représenter graphiquement la tension à ses bornes lorsqu'il débite un courant  $I$ .
3. **Phase de recharge.** Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et repérer les courbes intensité-potentiel correspondantes. Déterminer la tension minimale à imposer aux bornes de l'accumulateur pour que la charge ait lieu. Représenter graphiquement la tension à ses bornes lorsque la charge se fait sous le même courant  $I$  que précédemment.
4. Comparer les deux tensions et conclure sur le rendement de l'accumulateur.
5. Pour des raisons de sécurité, la tension de charge de l'accumulateur doit être limitée. Expliquer.

# Chapitre 3

## Corrosion

Objectifs du chapitre :

- ▶ interpréter le phénomène de corrosion à l'aide des courbes intensité–potentiel ;
- ▶ comprendre le principe des méthodes de protection contre la corrosion.

On appelle corrosion l'oxydation d'un métal en cations métalliques par réaction avec des espèces chimiques naturellement présentes dans l'environnement. Il s'agit principalement de réactions avec l'eau (couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ) ou le dioxygène (couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). On se limitera dans ce chapitre à la corrosion humide, c'est-à-dire ayant lieu à température ambiante en présence d'eau liquide. En pratique, cela concerne tous les métaux à l'air libre car on peut montrer qu'ils sont fréquemment recouverts d'une fine pellicule d'eau (due par exemple à la rosée matinale, à la pluie ou à la brume). La corrosion d'un métal est aggravée par certains facteurs, que l'on peut classer en deux catégories :

- ▶ Facteurs liés à l'environnement :
  - contact avec l'air, la pluie, l'eau de mer ;
  - pH du milieu ;
  - hétérogénéité du milieu environnant en contact avec le matériau.
- ▶ Facteurs liés au matériau :
  - hétérogénéité de composition : soudure, alliage, impuretés ;
  - hétérogénéité de surface : défauts, rayures.

La corrosion est un enjeu économique majeur : il est estimé qu'elle coûte entre 2% et 4% du PIB mondial, ce qui correspond à la moitié des dépenses de santé. Un tiers de la production mondiale de fer sert à remplacer du fer corrodé.

### I Corrosion uniforme

La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon.

La corrosion uniforme nécessite que le métal ait une surface parfaitement homogène et que l'environnement à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. Elle joue en pratique un rôle minoritaire, mais elle constitue un cadre simple permettant de bien comprendre les mécanismes fondamentaux à l'œuvre dans le phénomène de corrosion.

#### I.1 Domaine de corrosion

Il est bien connu que certains métaux sont très sensibles à la corrosion, à commencer par le fer, alors que d'autres le sont moins, par exemple le zinc, voire pas du tout, comme l'or ou le platine. Ces observations peuvent être expliquées en partie par la thermodynamique.

Prenons l'exemple de l'or. Le potentiel standard du couple  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  vaut 1,52 V. Étant donné les valeurs des potentiels standard des couples de l'eau, et d'après la règle du gamma, les réactions de l'or avec  $\text{H}_2\text{O}$  et avec  $\text{O}_2$  sont impossibles. Donc l'or ne sera pas corrodé.

Un métal est dit **noble** s'il résiste naturellement à la corrosion par l'eau et le dioxygène. La noblesse d'un métal est due à la valeur élevée du potentiel standard du couple cation/métal, souvent renforcé par un blocage cinétique de la réaction d'oxydation.

En pratique, seuls huit métaux sont considérés comme nobles : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt).

On appelle **diagramme de corrosion** d'un élément chimique son diagramme potentiel-pH tracé dans les conditions de corrosion :

- ▶ faibles concentrations (souvent  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ;
- ▶ prise en compte des espèces de plus longue durée de vie (souvent oxydes déshydratés plutôt qu'hydroxydes).

Le **domaine d'immunité** du métal est la zone du diagramme de corrosion où le métal est stable. Dans cette zone, il ne peut pas être oxydé.

Le **domaine de corrosion** est la zone où l'élément est stable sous forme de cations solubles.

Le **domaine de passivation** est la zone où l'élément est stable sous forme d'oxyde non métallique.

Pourquoi distinguer domaine de passivation et de corrosion ? S'il a de bonnes propriétés mécaniques, l'oxyde peut former une couche à la surface du métal. Cette couche peut isoler le métal de son environnement extérieur, et ainsi stopper la corrosion.

Rappel. Deux espèces sont dites compatibles lorsqu'il existe une zone de potentiel et de pH pour laquelle elles sont toutes deux prédominantes. Dans ce cas, elles ne réagissent pas (ou peu) lorsqu'elles sont mises en présence : elles sont stables en présence l'une de l'autre.

Le diagramme de corrosion indique donc si un métal est « naturellement » stable en présence d'eau.

Remarque. On considère toujours la stabilité du métal en présence d'eau, et pas la stabilité de l'eau en présence de métal car celle-ci est toujours renouvelée par l'environnement.

La figure 3.1 montre un exemple d'un métal très corrodable, en l'occurrence le fer. Le domaine d'immunité n'est pas accessible en présence d'eau, donc le fer est toujours sensible à la corrosion. Il y a un domaine de passivation, mais l'oxyde de fer n'adhère pas du tout au métal et ne le protège pas.

La figure 3.2 montre un exemple d'un métal résistant à la corrosion : le zinc. Le domaine d'immunité n'est pas accessible en présence d'eau, donc le zinc est toujours sensible à la corrosion. Il a un domaine de passivation assez efficace, mais dans une zone de pH restreinte.

---

**Activité 15** : Indiquer sur les figures 3.1 et 3.2 les domaines d'immunité, de corrosion, de passivation du métal. On donne :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} \quad ; \quad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}. \quad (3.1)$$

---

La thermodynamique ne peut expliquer seule la différence de résistance à la corrosion du zinc et du fer : il faut aller chercher des éléments d'explication du côté de la cinétique.

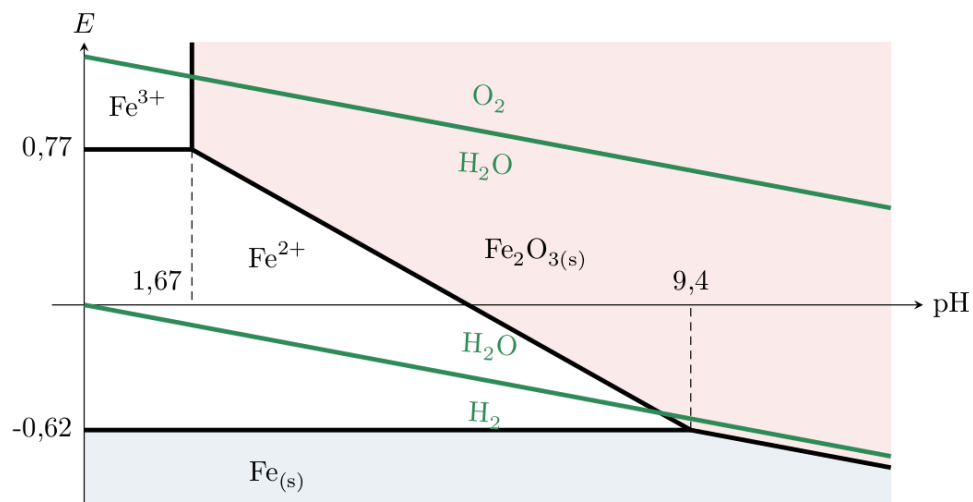


FIGURE 3.1 – Diagramme de corrosion du fer. Les pressions partielles de dioxygène et de dihydrogène sont prises égales à 1 bar. Comme les précipités d'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_2$  et  $Fe(OH)_3$  se déshydratent rapidement, ils n'apparaissent pas dans le diagramme de corrosion : on indique l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$ , qui est plus stable dans l'eau. Cet oxyde est l'une des formes de la rouille

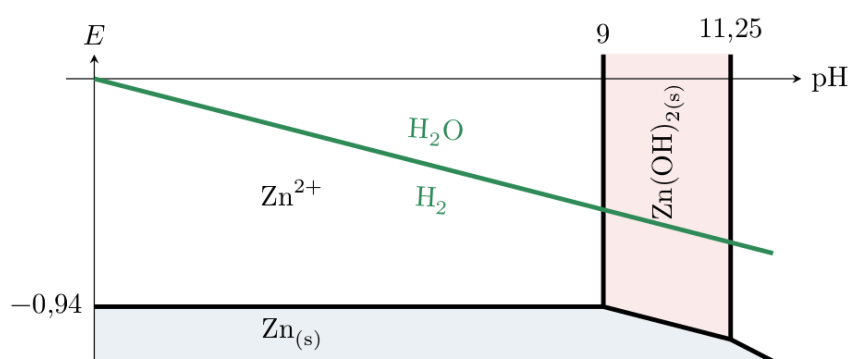


FIGURE 3.2 – Diagramme de corrosion du zinc. La pression partielle de dihydrogène est prise égale à 1 bar. L'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$  étant suffisamment stable, c'est lui qui est considéré dans ce diagramme

## I.2 Potentiel et courant de corrosion

### I.2.a Influence de la passivation sur l'allure des courbes intensité-potentiel

On suppose que le pH est maintenu à la valeur  $\text{pH} = 4$ . A l'aide d'un montage à trois électrodes, on mesure l'intensité dans une anode de fer en fonction du potentiel qui lui est imposé : voir figure 3.3.

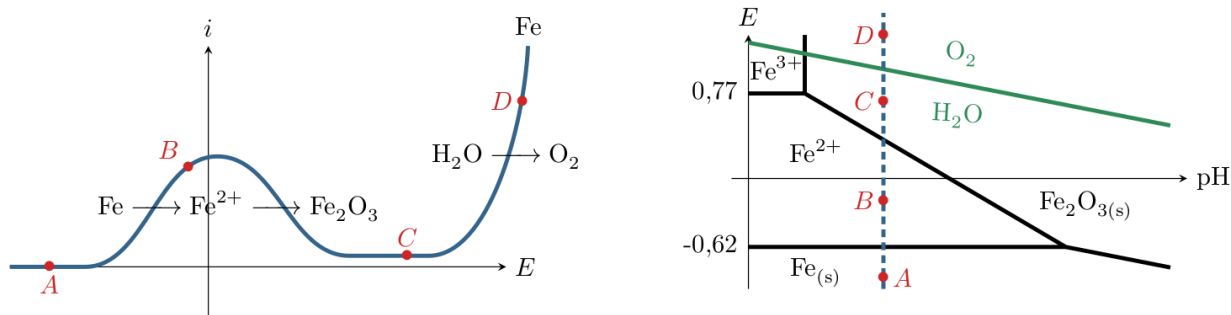


FIGURE 3.3 – Allure de la courbe intensité-potentiel anodique du fer à  $\text{pH} = 4$

- ▶ Lorsque le potentiel imposé  $E$  se trouve dans le domaine d'immunité du fer (point  $A$ ) le fer ne s'oxyde pas, le courant mesuré à l'électrode est nul.
- ▶ Lorsque le potentiel imposé  $E$  se trouve dans le domaine de corrosion (point  $B$ ) le courant est non nul.
- ▶ Lorsque le potentiel imposé  $E$  se trouve dans le domaine de passivation (point  $C$ ) le courant est très faible, et dans certains cas peut s'annuler : le film passivant ralentit fortement le transfert de charge et donc la vitesse de réaction.
- ▶ Lorsque le potentiel imposé  $E$  atteint le mur du solvant (point  $D$ ) l'intensité augmente très rapidement avec  $E$ . Mais alors ce n'est pas le fer qui est oxydé, mais l'eau.

Remarque. Il faut également prendre en compte les éventuelles surtensions pour interpréter quantitativement les valeurs de potentiel pour lesquelles on observe les changements de comportement.

### I.2.b Potentiel de corrosion

Rappel. Lors d'une réaction chimique ayant lieu « localement » par transfert direct d'électrons, c'est-à-dire sans déplacement de charge macroscopique à l'échelle du matériau (piles et électrolyses sont donc exclues), deux conditions doivent être vérifiées :

- ▶ la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont « produits et consommés à la même vitesse », ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique ;
- ▶ le potentiel en un point donné étant défini, sa valeur est la même pour les deux couples : on parle alors de potentiel mixte ou, dans le présent contexte, de **potentiel de corrosion**.

S'il existe un potentiel mixte donnant des courants non nuls (**courant de corrosion**), alors la réaction a lieu.

S'il n'existe pas de potentiel mixte, alors la réaction est impossible même si elle serait thermodynamiquement possible : il y a blocage cinétique.

---

**Activité 16** : La figure 3.4 montre les espèces intervenant dans la corrosion du fer.

Indiquer sur la figure le potentiel mixte et le courant de corrosion.

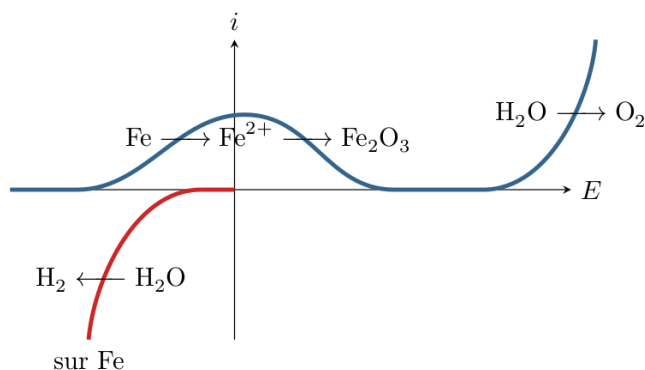


FIGURE 3.4 – Espèces intervenant dans la corrosion du fer

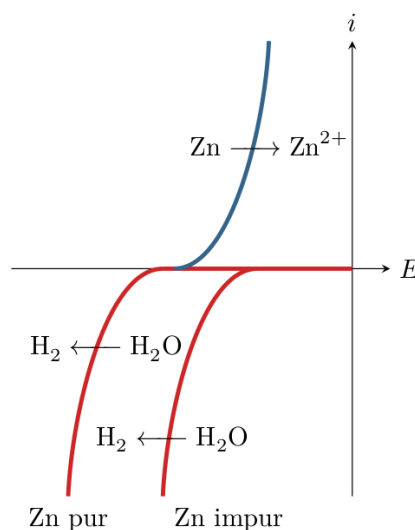


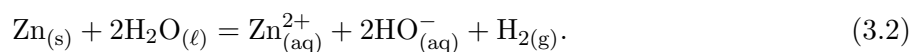
FIGURE 3.5 – Espèces intervenant dans la corrosion du zinc

**Activité 17 :** La figure 3.5 montre les espèces intervenant dans l’oxydation du zinc en solution aqueuse.

1. Y a-t-il corrosion ?
2. Si oui, indiquer sur la figure le potentiel mixte et le courant de corrosion.

L’environnement naturel est approximativement neutre :  
une équation bilan de corrosion ne fait jamais apparaître  $H^+$  ni  $HO^-$  parmi les réactifs.

Il est fréquent que  $HO^-$  apparaisse parmi les produits : la corrosion a pour effet de rendre le milieu basique. Considérons par exemple la corrosion du zinc :



Le milieu devient donc basique au voisinage du zinc, et un deuxième phénomène chimique intervient : la précipitation de  $Zn(OH)_2$ . Si l’environnement est tel qu’on se trouve dans son domaine de stabilité, le zinc est alors passivé et la réaction s’arrête.

Un mécanisme analogue a lieu lors de la corrosion du fer, mais l’hydroxyde de fer  $Fe(OH)_2$  se transforme assez rapidement en oxyde de fer  $Fe_2O_3$ . Et ce dernier ne permet pas une passivation efficace, parce qu’il est poreux et laisse passer l’eau liquide, qui continue à être en contact avec le métal. L’ensemble du fer est finalement transformé en rouille.

## II Corrosion différentielle

On appelle **corrosion différentielle** l’oxydation non uniforme d’un métal. La corrosion différentielle se fait par un transfert d’électrons à l’échelle macroscopique au sein du métal.

Deux cas typiques sont distingués : le cas où le support solide est inhomogène, et le cas où la teneur en dioxygène dissout dans la solution est inhomogène.

## II.1 Hétérogénéité du support : jonction entre métaux

Nous considérons une jonction entre deux métaux différents. Les mêmes phénomènes peuvent apparaître au sein d'un alliage ou en présence d'impuretés.

### II.1.a Modélisation

Prenons l'exemple d'une installation de chauffage domestique : la corrosion se manifeste au niveau des jonctions entre les tuyaux de chauffage et les radiateurs.

Le fer (pour modéliser le radiateur) et le cuivre (pour modéliser le tuyau) sont en contact en présence d'eau. Les deux métaux étant en contact, ils sont au même potentiel : on peut les modéliser par deux électrodes reliées par un fil.

Par analogie de schématisation (au pont salin près !), on dit parfois qu'ils forment une **micro-pile de corrosion** : voir figure 3.6.

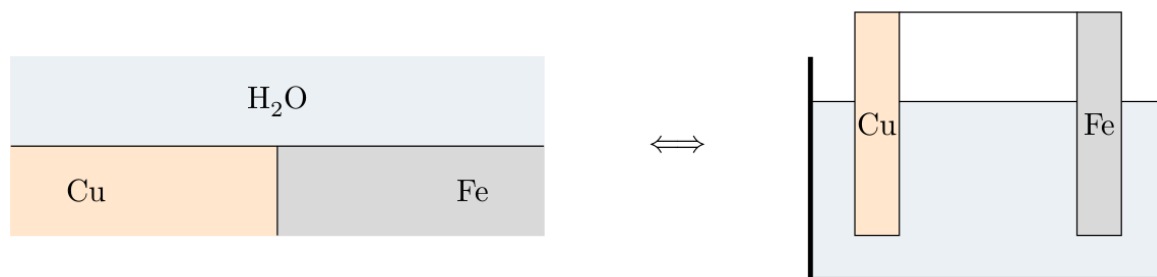
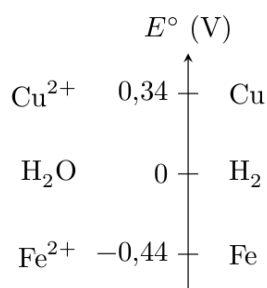


FIGURE 3.6 – Micro-pile de corrosion formée par la jonction de deux métaux

### II.1.b Aspect thermodynamique



Ici, seul l'un des deux métaux peut être oxydé par l'eau. Hors blocage cinétique, c'est la réaction la plus favorable du point de vue thermodynamique qui a lieu :

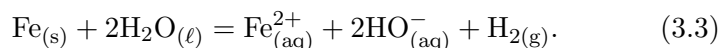
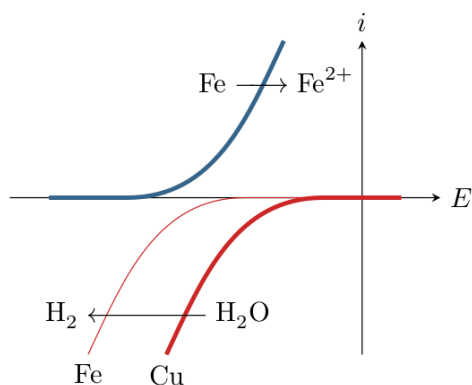


FIGURE 3.7 – Axe des potentiels d'oxydoréduction standard

### II.1.c Aspect cinétique

En toute rigueur, la réduction de l'eau pourrait avoir lieu sur les deux électrodes. En pratique, il s'avère qu'elle n'a toujours lieu qu'à une seule électrode : on représente donc les courbes intensité-potentiel séparées, et on ne tient compte que de celle qui donne le courant le plus élevé.





La réduction de l'eau peut avoir lieu sur les deux électrodes, mais elle est plus rapide sur l'électrode de cuivre car la surtension y est nettement inférieure par rapport à l'électrode de fer.

FIGURE 3.8 – Courbes  $i - E$  de la micro-pile de corrosion

### II.1.d Interprétation microscopique

C'est le fer qui est oxydé mais la réduction de l'eau se fait au niveau du cuivre : il y a un déplacement des électrons au sein de la jonction.

---

**Activité 18 :** Indiquer, sur la figure 3.9, le sens de déplacement des électrons.

---

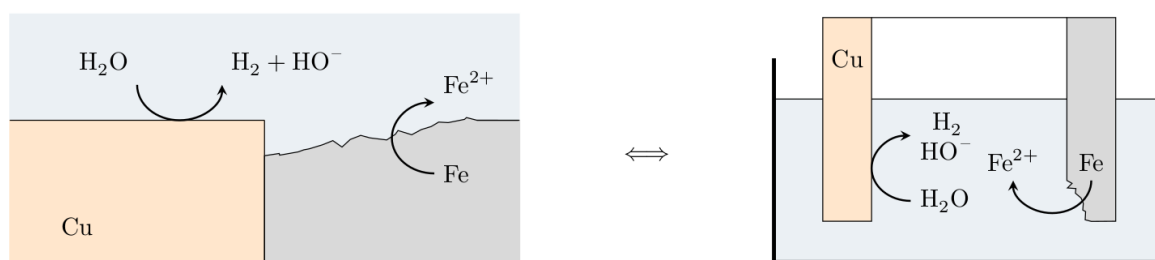


FIGURE 3.9 – Mécanisme schématique de la corrosion différentielle par hétérogénéité du support

## II.2 Hétérogénéité du milieu : aération différentielle

### II.2.a Pile de concentration

Une pile de concentration est formée de deux demi-piles pour lesquelles l'électrode est identique et l'électrolyte est de même nature mais de concentration différente.

---

#### Activité 19 : Pile de concentration

Les deux demi-piles (figure 3.10) ne diffèrent que par la concentration de l'électrolyte.

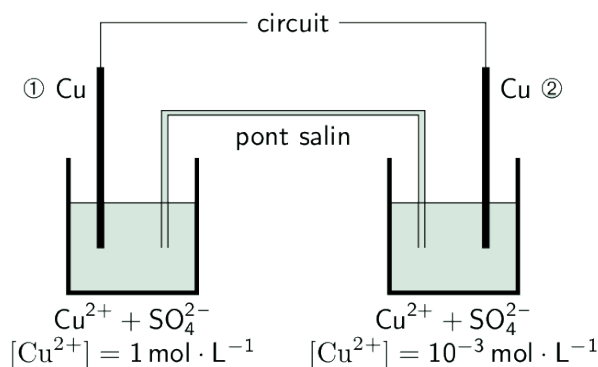


FIGURE 3.10 – Pile de concentration basée sur le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Donnée :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

1. Justifier qu'un tel système ne peut pas être à l'équilibre thermodynamique. Prévoir le sens de circulation des électrons dans le circuit et identifier l'anode et la cathode.
2. En déduire l'équation de fonctionnement de la pile.
3. En admettant que le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est rapide, représenter les courbes intensité–potentiel pour les deux demi-piles. Retrouver le fonctionnement du système en supposant la pile court-circuitée.

---

Cet exemple illustre des principes généraux :

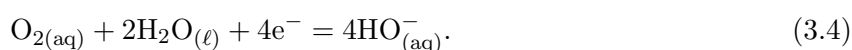
- ▶ une inhomogénéité de concentration suffit à elle seule à induire un transfert macroscopique d'électrons dans le système et une transformation chimique ;
- ▶ l'oxydant (ici  $\text{Cu}^{2+}$ ) est consommé dans la demi-pile où il est le plus concentré.

### II.2.b Aération différentielle

Lorsqu'une goutte d'eau est posée en surface d'un métal ou dans une fissure, la concentration en dioxygène dissous dans l'eau est plus élevée sur la partie de la goutte en contact avec l'air plutôt qu'en contact avec le métal.

Cette situation est analogue à celle d'une pile de concentration.

Dans la zone riche en dioxygène (schématisée en bleu foncé sur la figure 3.11), il y a réduction du dioxygène en eau selon la réaction électrochimique :



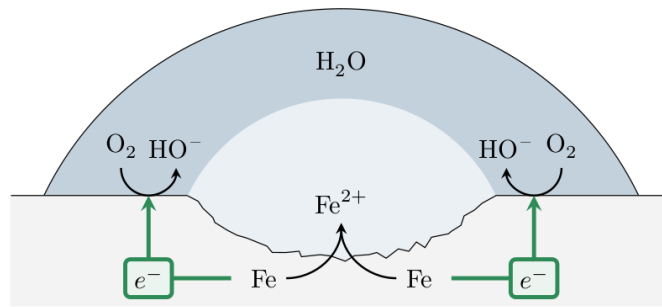


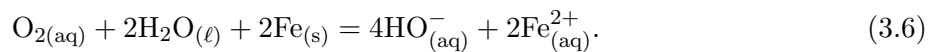
FIGURE 3.11 – Mécanisme de corrosion différentielle dans une goutte d'eau

Dans la zone pauvre en dioxygène (en bleu clair sur la figure 3.11), il y a oxydation, les deux réducteurs présents étant l'eau (oxydable en  $O_2$ ) et le fer (oxydable en  $Fe^{2+}$ ). Compte tenu des potentiels standard ( $-0,44$  V pour le fer et  $1,23$  V pour l'eau) c'est l'oxydation du fer qui a lieu :



Remarque. Une étude purement thermodynamique indiquerait que le fer devrait s'oxyder en  $Fe^{3+}$  plutôt qu'en  $Fe^{2+}$ , mais il se trouve que cette dernière réaction est cinétiquement bloquée.

L'équation bilan s'écrit :



### III Protection contre la corrosion

Cette dernière partie s'intéresse aux différents moyens de protection d'un échantillon de fer contre la corrosion. Il n'existe pas de méthode universelle, chaque méthode convient plus ou moins à différents milieux corrodants : un robot d'usinage n'évolue pas dans le même milieu qu'un navire porte-container ou une conduite enterrée, et doit donc être protégé différemment.

#### III.1 Revêtement

La protection la plus simple consiste à recouvrir le métal corrodable par un revêtement étanche à l'air et à l'eau. Les peintures anti-rouille ou les couches plastiques déposées sur les grillages entrent dans ce cadre. La durabilité de la protection tient à la qualité du revêtement : si celui-ci s'écaille, est entaillé ou éraflé, le métal se retrouve en contact avec le milieu atmosphérique et peut être attaqué.

Un revêtement métallique peut constituer une solution plus efficace, si le métal constituant le revêtement ne s'oxyde pas lui-même. Le milieu doit permettre au métal du revêtement d'atteindre son domaine d'immunité ou de passivation, ce qui restreint les usages.

En particulier, le **zingage** est une méthode très utilisée. Il consiste à recouvrir la pièce de fer à protéger par une fine couche de zinc. Cette couche est déposée par **galvanisation** (la pièce est plongée dans un bain de zinc fondu) ou par **électrozingage** (dépôt par électrolyse). En cas d'éraflure du revêtement de zinc, on se retrouve dans une situation de type anode sacrificielle (voir dans la suite de la présente partie) et le fer demeure protégé ... mais le revêtement risque de se dégrader rapidement.

### III.2 Protection par courant imposé

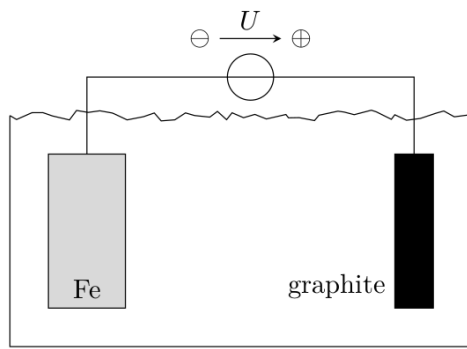


FIGURE 3.12 – Principe de la protection par courant imposé

Une première méthode consiste à relier l'échantillon à protéger au pôle  $\ominus$  d'un générateur de tension, le pôle  $\oplus$  étant relié à une anode inerte et peu coûteuse, par exemple en graphite. Le générateur impose le sens du courant : à l'extérieur du générateur, les électrons se déplacent du pôle  $\oplus$  vers le pôle  $\ominus$  du générateur. Ainsi, les électrons arrivent sur la pièce de fer, et celle-ci ne peut qu'être le lieu d'une réduction. Et comme le fer est un réducteur il est protégé. Cette méthode est ainsi nommée **protection par courant imposé**. Pour que la méthode soit efficace, la tension du générateur doit être choisie telle que le potentiel de la pièce de fer se trouve dans son domaine d'immunité.

Cette méthode est utilisée pour protéger des systèmes de petite taille ou des structures qui ne peuvent pas être démontées facilement : plates-formes offshore, réservoirs d'eau, etc. Elle est très efficace, mais a l'inconvénient d'utiliser un générateur en continu et donc de consommer de l'énergie électrique.

### III.3 Anode sacrificielle

La protection par anode sacrificielle consiste à relier électriquement l'échantillon à protéger à un autre métal qui s'oxyde plus facilement. On retrouve alors une situation analogue à la corrosion par hétérogénéité du support : le métal le plus facilement corrodable est attaqué et l'autre est protégé. Le métal corrodé forme une anode, qui est consommée pour assurer la protection du métal d'intérêt, d'où le nom d'**anode sacrificielle**.

Cette méthode est très utilisée par exemple pour la protection contre la rouille des navires, et plus généralement de toute pièce métallique immergée en milieu marin. Les anodes sacrificielles sont directement vissées à la coque à protéger.

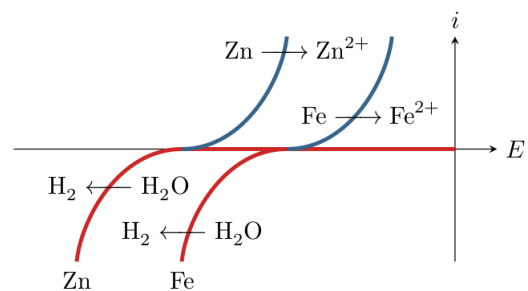
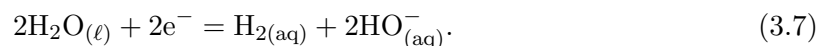


FIGURE 3.13 – Protection par anode sacrificielle

Les métaux sont électriquement reliés, donc ils sont au même potentiel. Mettons en évidence l'existence d'un potentiel mixte.

- Du côté de l'électrode de fer, il y a réduction de l'eau :



C'est une cathode.

► Du côté de l'électrode de zinc, il y a oxydation du zinc :



C'est une anode (sacrificielle).

Remarque. Comme l'eau est réduite au voisinage direct du fer plutôt que du zinc, la précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ne peut avoir lieu. De plus, en milieu marin on est hors du domaine de passivation.

Autre remarque. La réduction de l'eau se fait sur toute la surface de fer, qui peut être très grande. La réaction est donc rapide, et les anodes sacrificielles doivent être fréquemment remplacées.