

Chapitre 4

Cinétique électrochimique I

MSE 311
Corrosion

1. Cinétiques cathodique et anodique
2. La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:

Méthode galvanostatique (courant imposé)

Méthode potentiostatique (potentiel imposé)

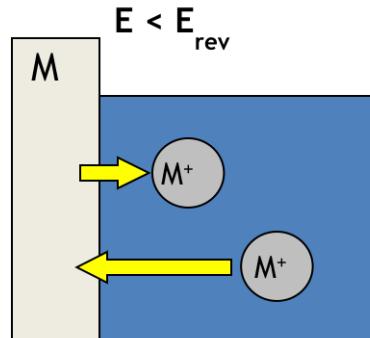
3. L'équation de Volmer-Butler
4. Le diagramme d'Evans
5. Electrodes mixtes
6. Mesure de la vitesse de corrosion

Perte de masse

Extrapolation de droites de Tafel

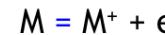
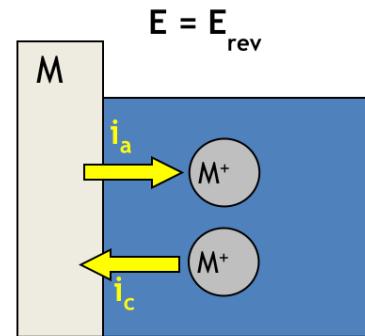
Résistance de polarisation

Courant partiels anodique (i_a) et cathodique (i_c) et potentiel d'électrode E



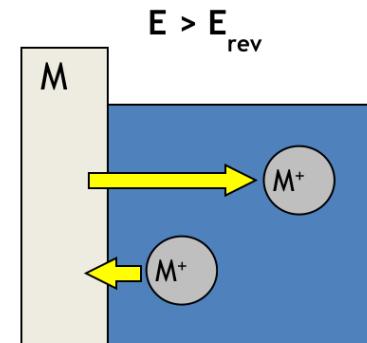
Hors équilibre

$$i_a < -i_c$$



Équilibre

$$i_a = -i_c$$



Hors équilibre

$$i_a > -i_c$$

- Dans un système métal-milieu, si une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on parle d'**électrode simple**.
- Pour une électrode simple, le potentiel au repos correspond au potentiel E_{rev} que prend spontanément une électrode, en l'absence de courante externe.
- Si le potentiel E d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface. On parle de **surtension $\eta = E - E_{rev}$** .
- Pour $E > E_{rev}$ la surtension est positive et un courant anodique traverse l'interface.
- Pour $E < E_{rev}$ la surtension est négative et un courant cathodique traverse l'interface.

1. Cinétiques cathodique et anodique
2. **La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:**

Méthode galvanostatique (courant imposé)

Méthode potentiostatique (potentiel imposé)

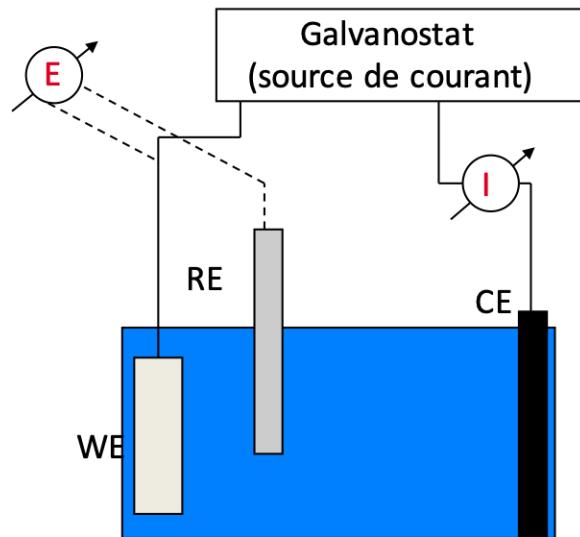
3. L'équation de Volmer-Butler
4. Le diagramme d'Evans
5. Electrodes mixtes
6. Mesure de la vitesse de corrosion

Perte de masse

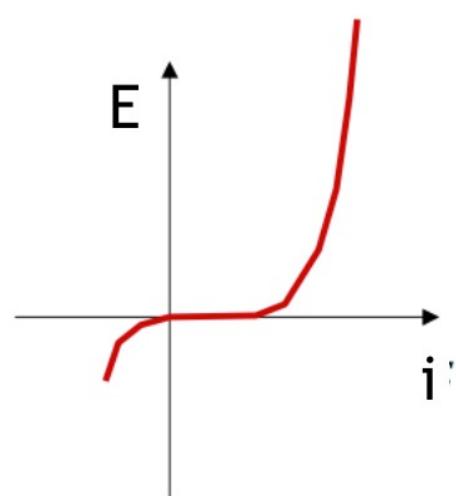
Extrapolation de droites de Tafel

Résistance de polarisation

Méthode galvanostatique pour la mesure de courbes de polarisation



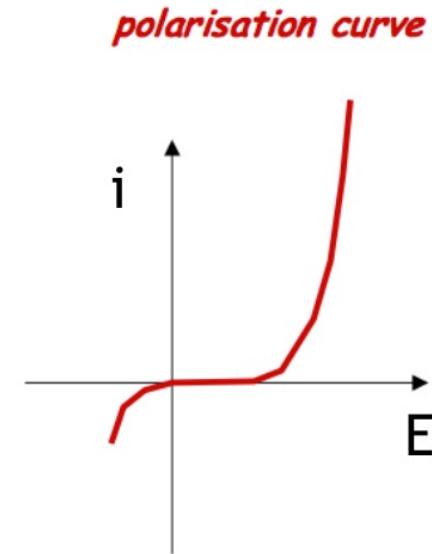
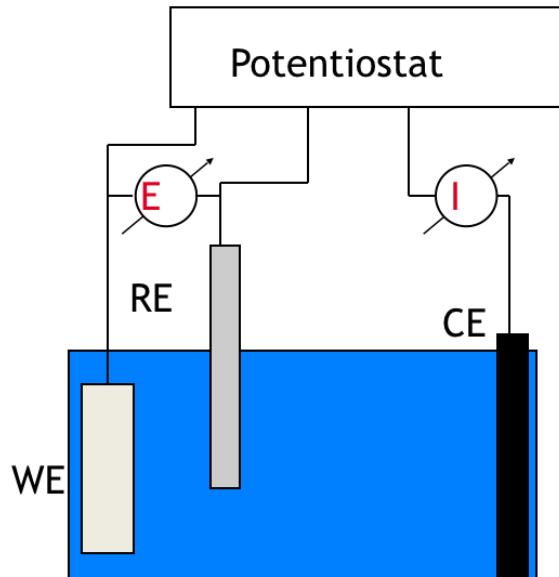
polarisation curve



- La courbe de polarisation galvanostatique représente la fonction $E=f(i)$.

GALVANOSTAT: source de courant qui maintient un courant I imposé entre l'électrode de travail (l'électrode analysée, working electrode WE) et la contre électrode CE (matériau inerte). Le potentiel E établi est mesuré à l'aide d'un électromètre et d'une électrode de référence (RE).

Méthode potentiostatique pour la mesure de courbes de polarisation

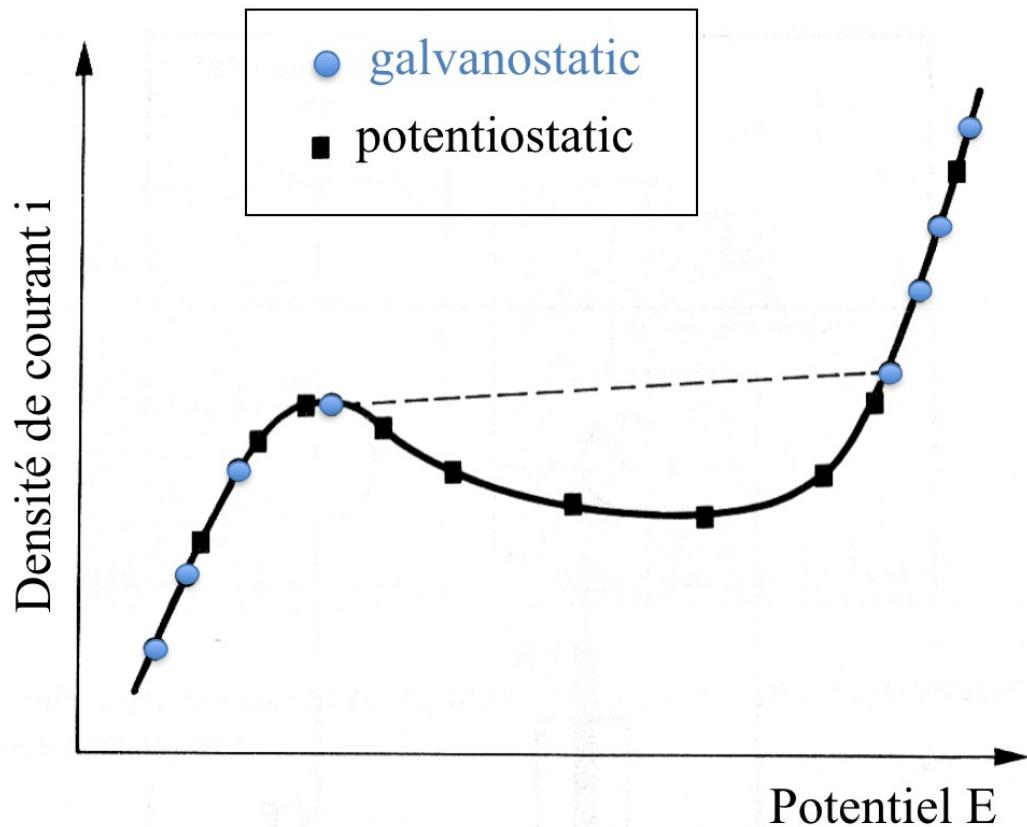


- La courbe de polarisation potentiostatique représente la fonction $i=f(E)$.

POTENTIOSTAT: dispositif électronique qui maintient un potentiel E donné entre ET et ER en ajustant le courant I circulant entre ET et CE.



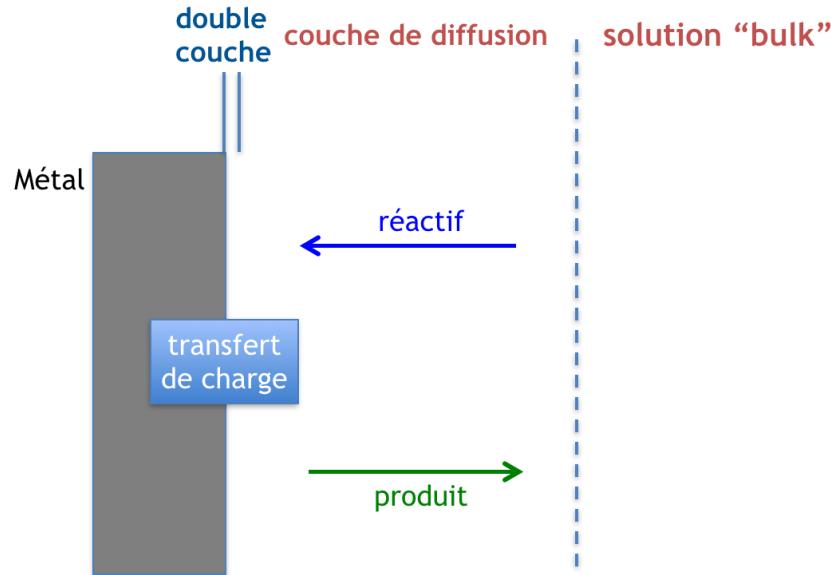
Courbes de polarisation galvanostatique et potentiostatique



- Lorsqu'une courbe de polarisation potentiostatique comporte un maximum ou des plateaux, elle donne d'avantage d'informations que la courbe de polarisation galvanostatique.

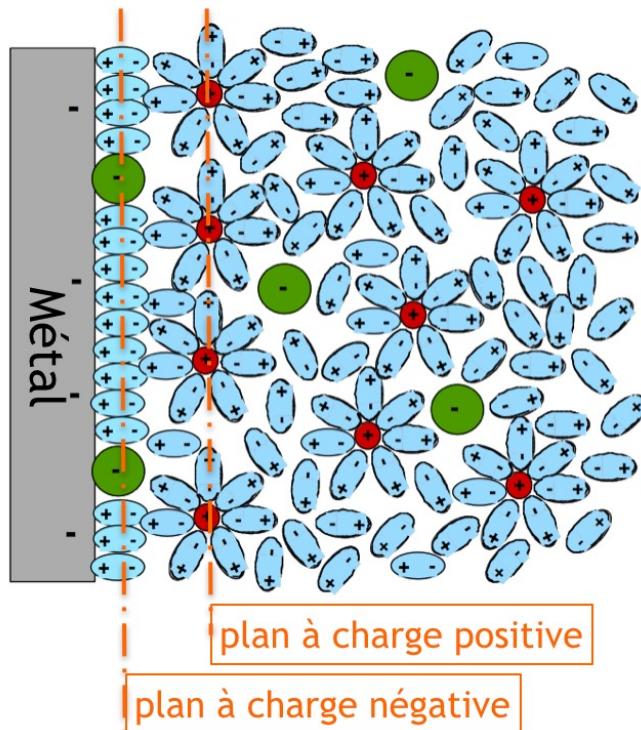
1. Cinétiques cathodique et anodique
2. La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:
 - Méthode galvanostatique (courant imposé)
 - Méthode potentiostatique (potentiel imposé)
- 3. L'équation de Volmer-Butler**
4. Le diagramme d'Evans
5. Electrodes mixtes
6. Mesure de la vitesse de corrosion
 - Perte de masse
 - Extrapolation de droites de Tafel
 - Résistance de polarisation

Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide



- Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique. Leur vitesse est limitée par l'étape réactionnelle la plus lente (diffusion ou transfert de charges).
- La **couche de diffusion** désigne une zone contiguë à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte, ce dû à des phénomènes de transport de masse.

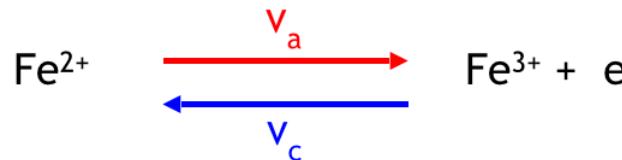
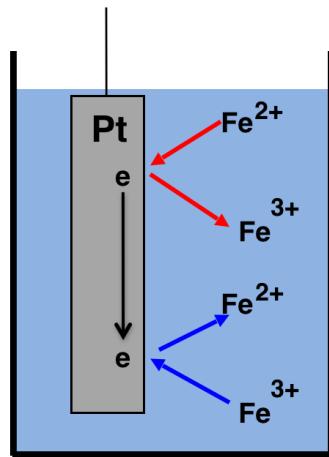
Double couche à l'interface métal-solution



1. Etablissement d'une charge négative sur le métal par:
 - Potentiel d'électrode
 - Adsorption d'anions
2. Adsorption d'eau
3. Attraction électrostatique de protons solvatés

- Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation de charges.
- La charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents.

Equation de Butler Volmer pour des réactions limitées par le transfert de charge



v_a : vitesse de réaction anodique

v_c : vitesse de réaction cathodique

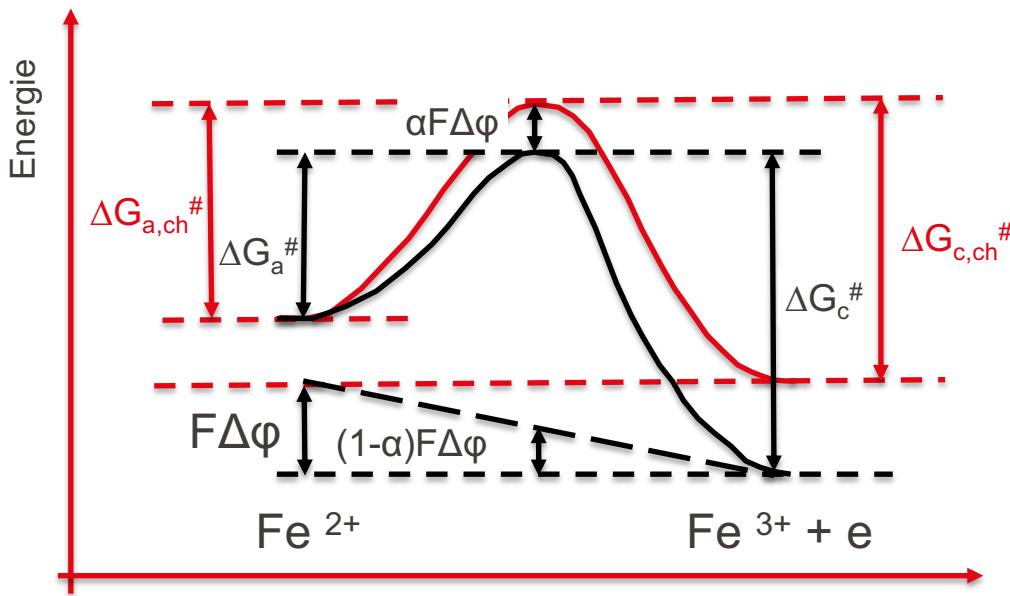
Hypothèses:

- Cinétique du 1^{er} ordre ($v \propto$ concentration)
- Loi d'Arrhenius

$$V_a = k_a' c_{\text{Fe}^{2+,s}} \exp(-\Delta G_a^\# / RT)$$

$$V_c = k_c' c_{\text{Fe}^{3+,s}} \exp(-\Delta G_c^\# / RT)$$

Energie d'activation pour le transfert de charge à l'interface métal-electrolyte



- Les enthalpies libres d'activation dépendent de la différence de potentiel à travers la double couche $\Delta\phi$. Les enthalpies libres d'activation « chimiques », elles, ne dépendent pas du potentiel appliqué.
- α correspond au coefficient de transfert de charges.
- Pour $\Delta\phi=0$, l'énergie d'activation correspond à l'enthalpie libre d'activation chimique.
- Pour $\Delta\phi>0$, l'énergie de l'électron dans le métal diminue de $F\Delta\phi$, de même l'énergie d'activation de l'oxydation décroît. Celle de la réaction de réduction augmente.

Equation de Volmer Butler pour une électrode simple

Hypothèse: concentration de surface c_s = concentration bulk c_b

On a:

$$i_a = i_0 \exp(\eta / \beta_a)$$

densité de courant anodique

$$i_c = -i_0 \exp(-\eta / \beta_c)$$

densité de courant cathodique

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \exp(-\eta / \beta_c)$$

Avec:

$$\eta \text{ surtension} = E - E_{rev}$$

i_0 : densité de courant d'échange

$$\beta_a = RT / a n F$$

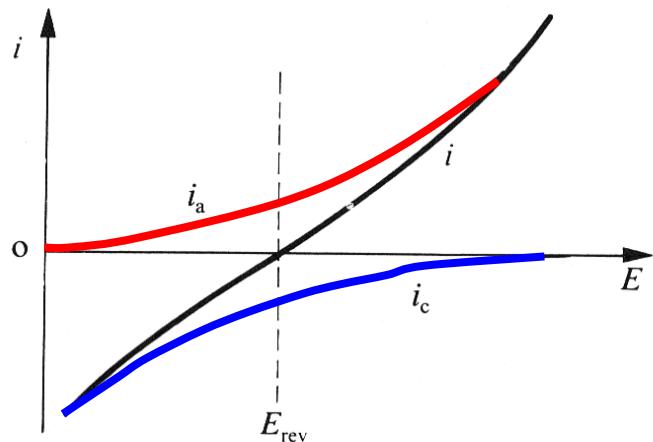
$$\beta_c = RT / (1-a) n F$$

$$\text{et } i_0 = nFk_a c_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{rev}\right) = nFk_c c_{ox,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{rev}\right)$$

- L'équation BV donne une relation entre le potentiel et la densité de courant.
- L'équation est valable pour les réactions d'électrode du premier ordre, dont la vitesse est proportionnelle à la concentration des réactifs.

Courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion

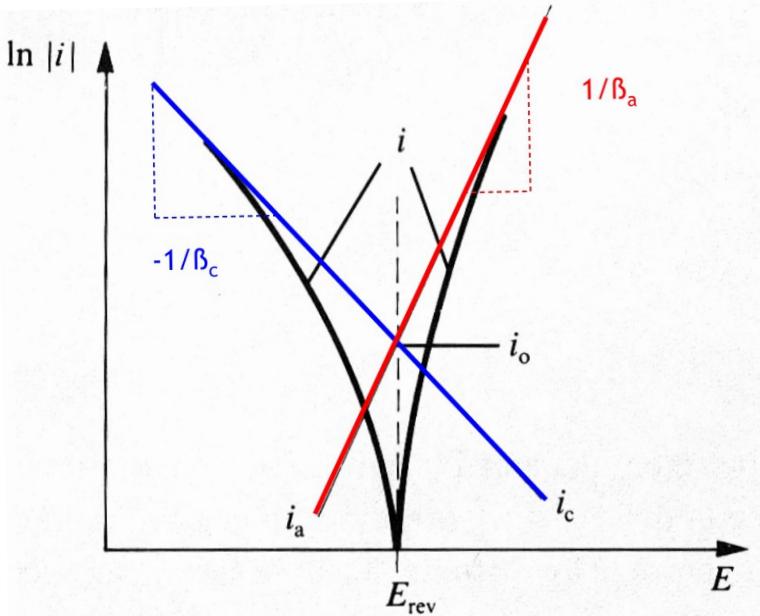
$$i = i_a + i_c = i_0 \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \exp(-\eta / \beta_c)$$



- On définit $\beta_a = dE/d\ln(i_a)$ et $\beta_c = dE/d\ln(i_c)$ les coefficients de Tafel anodique et cathodique.
- La figure présente la densité de courant i en fonction du potentiel en noir, ainsi que les densités de courants partiels anodique et cathodique, en rouge et bleue respectivement.
- La densité de courant au potentiel réversible est nulle.

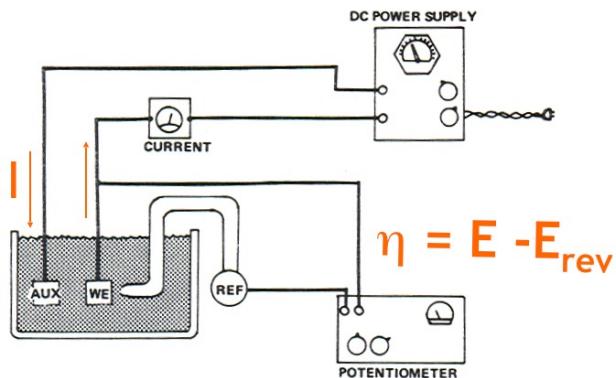
1. Cinétiques cathodique et anodique
2. La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:
 - Méthode galvanostatique (courant imposé)
 - Méthode potentiostatique (potentiel imposé)
3. L'équation de Volmer-Butler
- 4. Le diagramme d'Evans**
5. Electrodes mixtes
6. Mesure de la vitesse de corrosion
 - Perte de masse
 - Extrapolation de droites de Tafel
 - Résistance de polarisation

Diagramme d'Evans montrant les densités de courant partielles et totale



- Une présentation logarithmique de la densité de courant est préférable pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c .
- L'extrapolation des courbes anodique et cathodique à E_{rev} donne i_0 .
- L'inverse de la pente des deux droites de Tafel donne β_a et β_c .

Expérience de Tafel (polarisation galvanostatique)



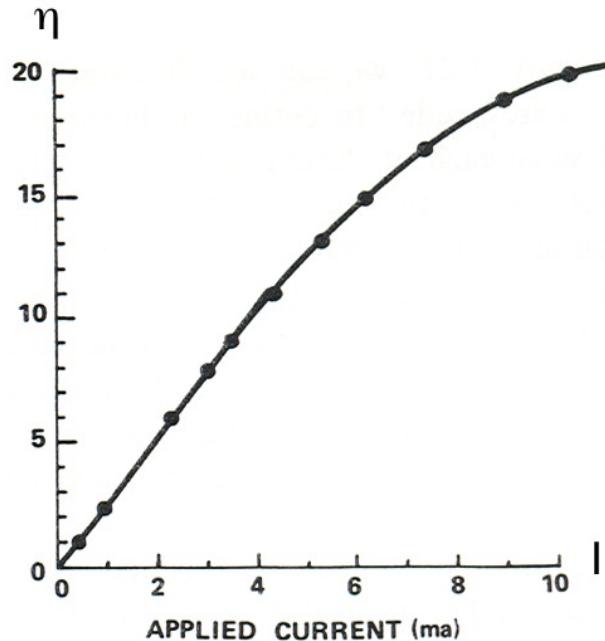
$$\eta = E - E_{\text{rev}}$$

Avec:

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad \text{anodique}$$

$$\eta = a_c - b_c \log |i| \quad \text{cathodique}$$

a, b : constantes de Tafel



- L'expérience de Tafel donne une relation empirique entre la surtension et le courant appliqué. Cette relation correspond bien à l'équation de BV, mais les constantes de Tafel a et b diffèrent des coefficients β_a et β_c .

Conversion des constantes de Tafel (a,b) en coefficients de Tafel (β_c, β_a)

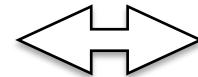
$$\eta = a_a + b_a \log i$$

anodique

$$\eta = a_c - b_c \log |i|$$

cathodique

a, b : constantes de Tafel



*Conversion de
Tafel vers
Butler-Volmer*

$$a_a = -2.303 \beta_a \log i_0$$
$$a_c = 2.303 \beta_c \log i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$
$$b_c = 2.303 \beta_c$$

La densité de courant d'échange de la réaction

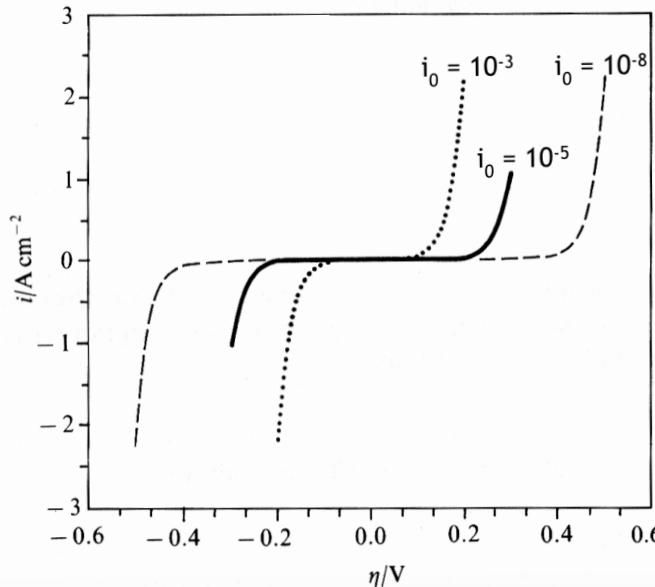


sur une électrode métallique, immergée dans une solution acide de pH 3, vaut $i_0 = 10^{-4} \text{ A/ cm}^2$ (25 °C).

Le coefficient de Tafel cathodique vaut $\beta_c = 55 \text{ mV}$.

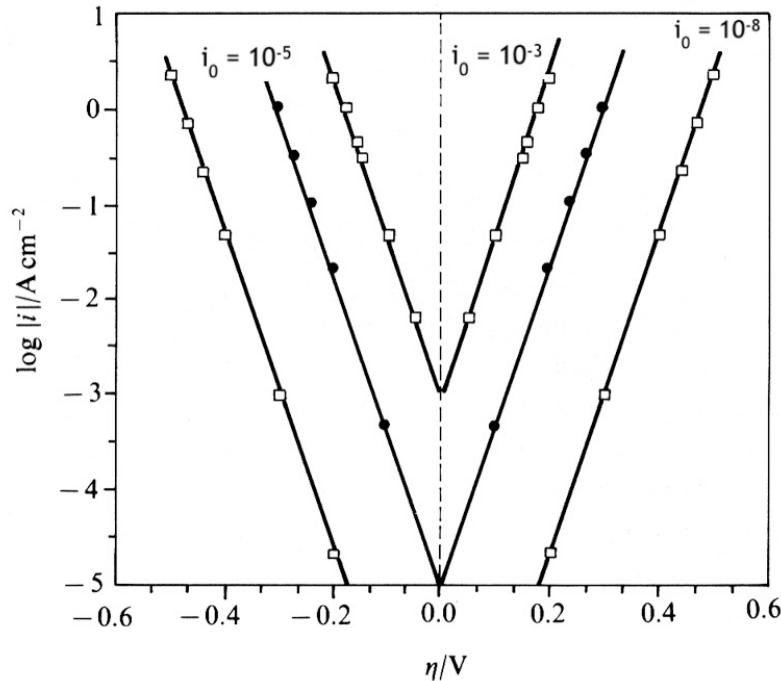
Calculer la densité de courant cathodique pour un potentiel appliqué de $E = -600 \text{ mV}$, mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Effet du courant d'échange i_0 sur la polarisation (échelle linéaire)



- Si i_0 tend vers zéro, la densité de courant dans cette région devient très faible, ce qui correspond au comportement d'une électrode **idéalement polarisable**, dont la résistance de transfert est très élevée.
- En revanche, la courbe de polarisation n'a pas d'infexion au potentiel réversible lorsque i_0 atteint une valeur élevée. L'électrode est dite **non polarisable**, la surtension reste faible malgré une forte densité de courant.

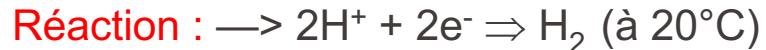
Effet du courant d'échange i_0 sur la polarisation (échelle logarithmique)



- Dans le diagramme d'Evans (représentant le logarithme de la valeur absolue du courant en fonction de la surtension), une augmentation du courant d'échange déplace les courbes anodiques vers des valeurs plus élevées mais ne change pas leur pente.

Paramètres influençants la densité de courant d'échange (i_0)

- Exemple:



Métal	Solution	i_0 [A/cm ²]
Pt	1M HCl	1.10 ⁻³
Pb	1M HCl	2.10 ⁻¹³
Cu	0,14M HCl	2.10 ⁻⁷
Cu	0,15M NaOH	1.10 ⁻⁶

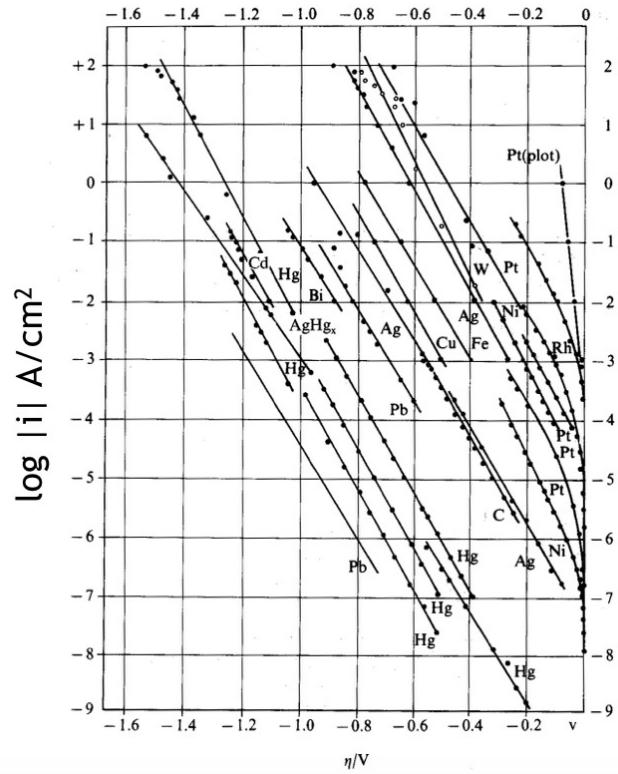
- La densité de courant d'échange varie de plusieurs ordres de grandeur entre différentes réactions.
- Pour une même réaction d'électrode, sa valeur peut être très différente suivant la composition de l'électrolyte ou l'état de surface du métal.

Coefficients de Tafel :

$$\beta_a \approx 30 \text{ mV}$$

$$\beta_c \approx 60 \text{ mV}$$

Diagramme d'Evans pour la réduction du proton en hydrogène sur des cathodes en différents métaux



- La réaction étudiée est:



- Les courbes ont, à quelques exceptions près, la même pente. Cependant, le courant pour une surtension donnée peut varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction du métal de l'électrode.

1. Cinétiques cathodique et anodique
2. La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:
 - Méthode galvanostatique (courant imposé)
 - Méthode potentiostatique (potentiel imposé)
3. L'équation de Volmer-Butler
4. Le diagramme d'Evans
- 5. Electrodes mixtes**
6. Mesure de la vitesse de corrosion
 - Perte de masse
 - Extrapolation de droites de Tafel
 - Résistance de polarisation

Diagramme d'Evans pour une électrode mixte

- Exemple:

Cas de la corrosion du fer en milieu acide: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

Deux réactions d'électrode:



et

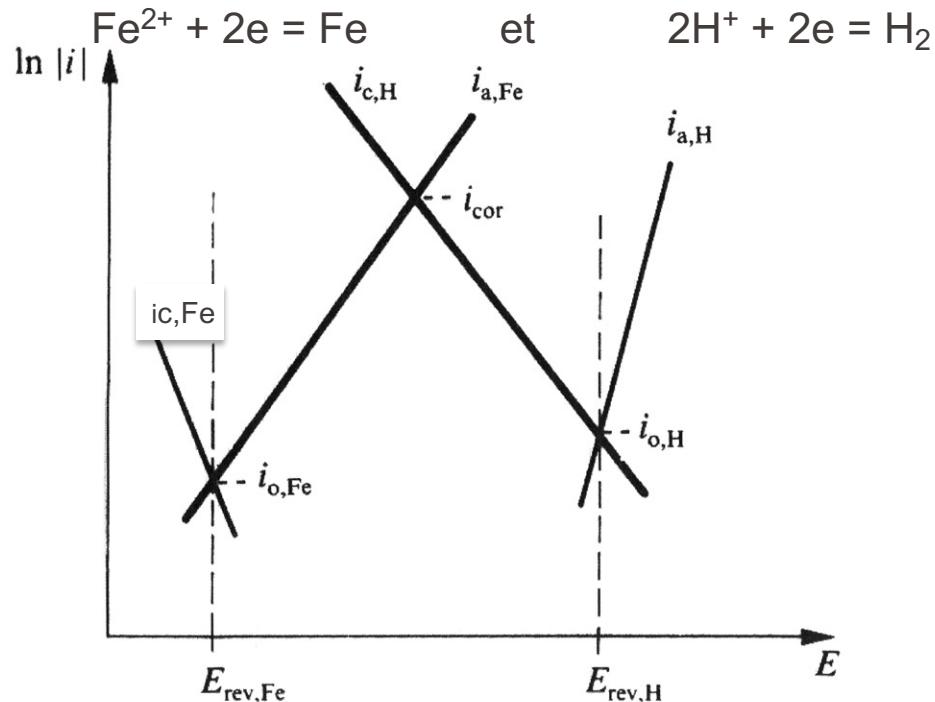


- Dans un système métal-milieu, si plusieurs réactions d'électrode se produisent à la surface, on parle d'**électrode mixte**.
- On développe l'équation de BV applicable à une électrode mixte à partir du cas concret de la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradient de concentration.
- Il y a réaction anodique du fer et cathodique de l'hydrogène.

Diagramme d'Evans pour une électrode mixte

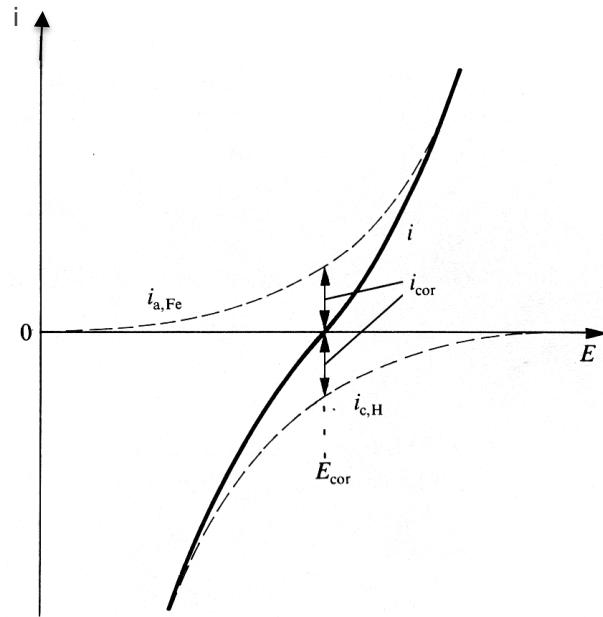
- Cas de la corrosion du fer en milieu acide: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

Deux réactions d'électrode:



Courant partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion

$$i_a = i_{\text{cor}} \exp (\zeta / \beta_a)$$
$$i_c = - i_{\text{cor}} \exp (-\zeta / \beta_c)$$
$$\zeta = E - E_{\text{cor}}$$



- i_{cor} définit la densité de courant de corrosion et ζ la polarisation.
- La figure montre, à l'échelle linéaire, la variation du courant en fonction du potentiel près du potentiel de corrosion.
- Elle met en évidence l'importance relative des densités de courants partiels anodiques et cathodiques.

1. Cinétiques cathodique et anodique
2. La mesure des vitesses de réaction électrochimiques:
 - Méthode galvanostatique (courant imposé)
 - Méthode potentiostatique (potentiel imposé)
3. L'équation de Volmer-Butler
4. Le diagramme d'Evans
5. Electrodes mixtes
- 6. Mesure de la vitesse de corrosion**
 - Perte de masse**
 - Extrapolation de droites de Tafel**
 - Résistance de polarisation**

Mesure de la vitesse de corrosion

- Trois types d'essais servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide:
 - ✓ les essais par immersion (perte de masse)
 - ✓ les tests de corrosion atmosphérique
 - ✓ les essais par électrochimie (extrapolation des droites de Tafel ou mesure de la résistance de polarisation)
- Les essais par immersion et les essais de corrosion atmosphériques ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels et sont très longs (et coûteux) dans des milieux peu corrosifs.
- Les essais électrochimiques sont plus rapides, ils permettent de déterminer la **vitesse de corrosion**, et d'étudier les mécanismes réactionnels impliqués.

Simple test d'immersion

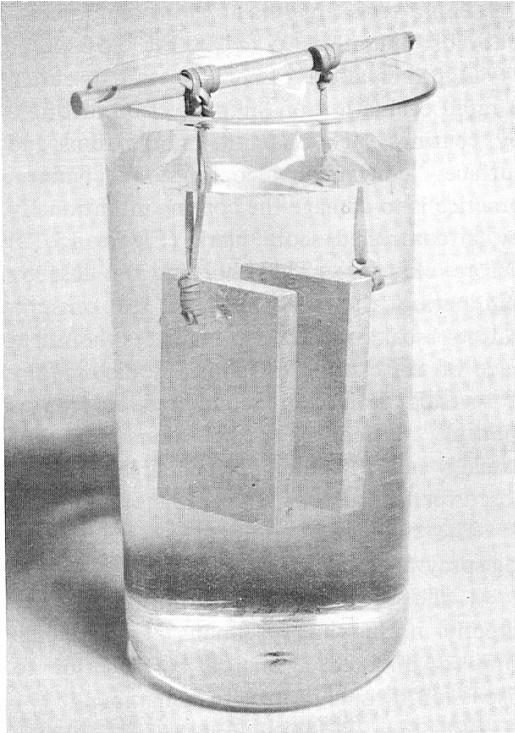
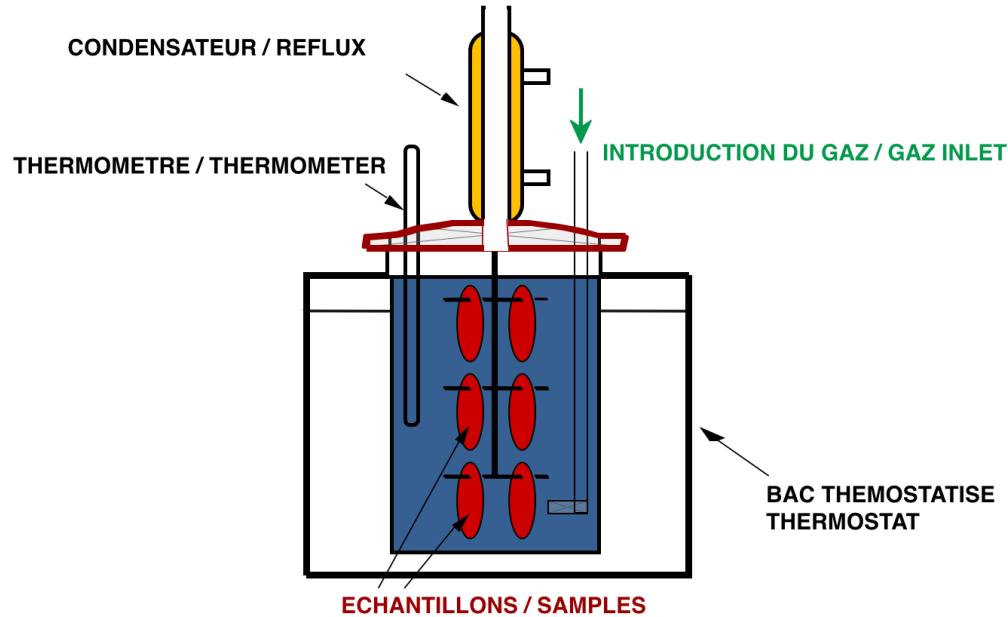


FIGURE 15-10 — Beaker test exposing two specimens. Note specimens are electrically insulated from each other and that supporting rod is suspended from a nonconductor.

- Plusieurs échantillons sont placés sur un support non métallique, puis plongés dans une solution corrosive maintenue à température constante.
- On mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini.
- L'échantillon doit être débarrassé des produits de corrosion solides.

Dispositif expérimental pour essais de corrosion par immersion



- Le condenseur évite les pertes de liquide par évaporation.
- Les fluctuations de la vitesse de corrosion nécessitent parfois plusieurs pesées durant l'essai.

Essai par immersion à 4 éprouvettes

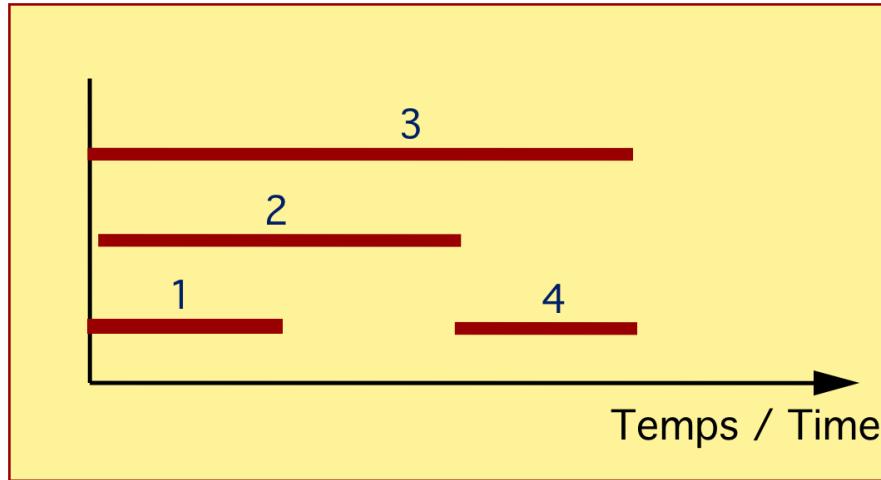


Fig.4.15

- Ce plan d'expérience présente 4 échantillons identiques.
- Les échantillons 1 à 3 servent à déterminer l'évolution de la vitesse de corrosion qui donne, entre autres, des indications sur la formation de couches superficielles.
- La comparaison des échantillons 1 à 4 met en évidence une éventuelle modification des propriétés de la solution durant l'essai.

Test de corrosion atmosphérique



<http://www.swerea.se/en/areas-of-expertise/corrosion-surfacing-technology/corrosion/atmospheric-corrosion> (2016)

- La corrosion atmosphérique est générée par l'atmosphère et ses conditions, et a lieu à des températures dites naturelles.
- La résistance des matériaux peut être évaluée en exposant des échantillons à l'environnement réel.
- Ce type de test est long, et il dépend des variations temporelles de l'atmosphère. La mesure par perte de poids peut être affectée par des phénomènes non liés à la corrosion.

Banc d'essai pour corrosion atmosphérique

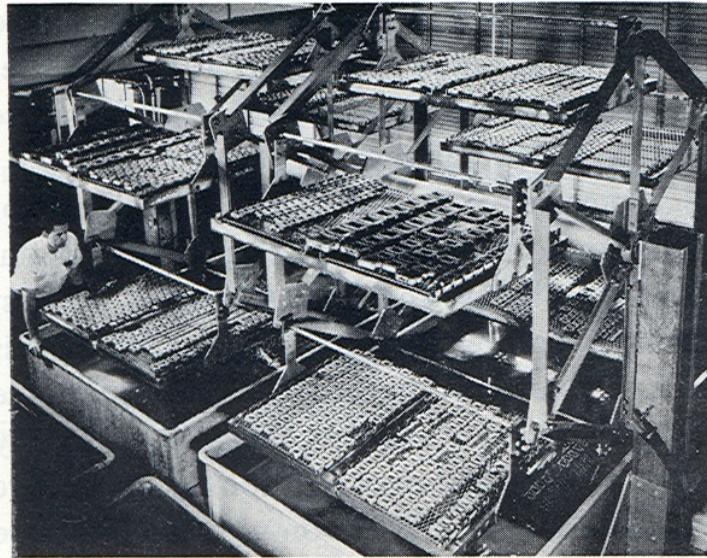
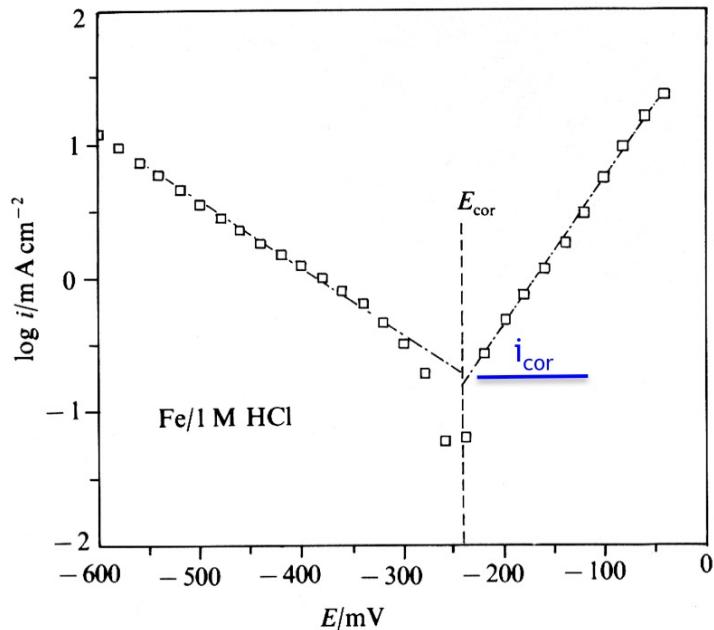


FIGURE 15-14 – This large alternate immersion testing machine is timed to rotate the racks 60 degrees every 10 minutes thus immersing specimens for 10 minutes every hour and exposing them to air for 50 minutes.

- Les essais en laboratoires consistent à reproduire les changements climatiques (variation de température, taux d'humidité) de façon cyclique (alternance chaud-froid, humide-sec ...) dans des chambres climatiques.

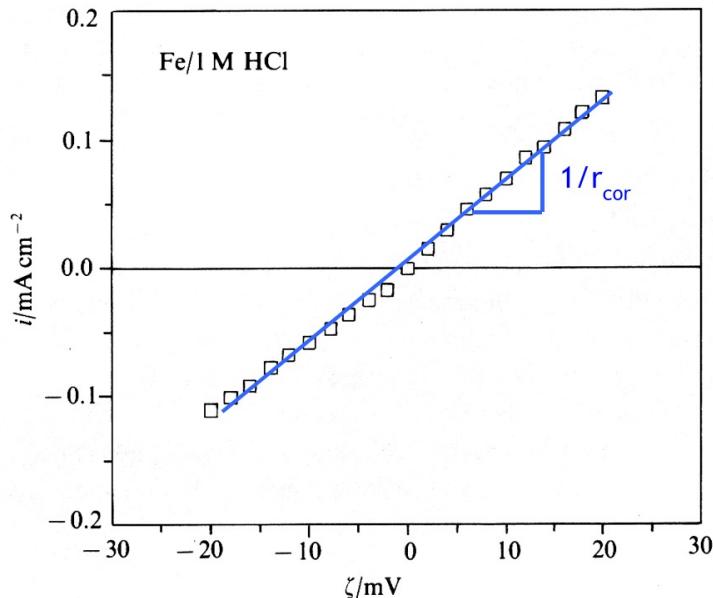
Courbe de polarisation du fer dans 1M HCl



- Pour une polarisation dépassant 50 à 100 mV en valeur absolue, le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique.
- L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel de corrosion fournit alors la valeur de i_{cor} .
- Au potentiel de corrosion, la polarisation est nulle et le courant vaut $i = i_{\text{cor}}$.

i_{cor} est déterminé par l'extrapolation des droites de Tafel

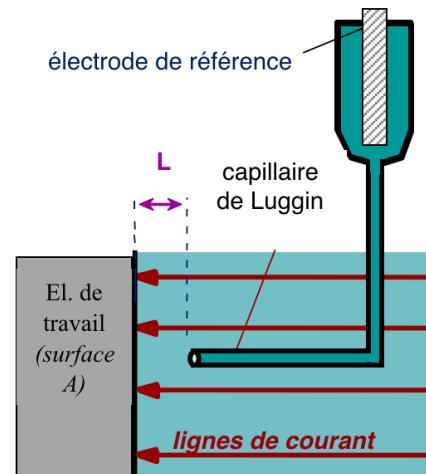
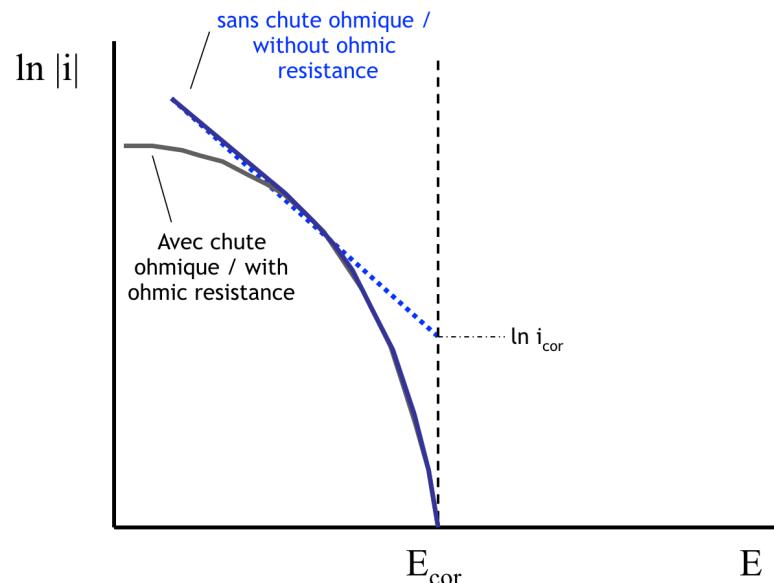
Courbe de polarisation du fer mesurée près du potentiel de corrosion



$$i_{\text{cor}} = \frac{\beta_a \beta_c}{r_{\text{cor}} (\beta_a + \beta_c)}$$

- La mesure de la résistance de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion.
- Une polarisation cathodique et anodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode, qui dépend du potentiel.
- La résistance de polarisation au potentiel de corrosion vaut $r_{\text{cor}} = dE_{\text{cor}}/di$.

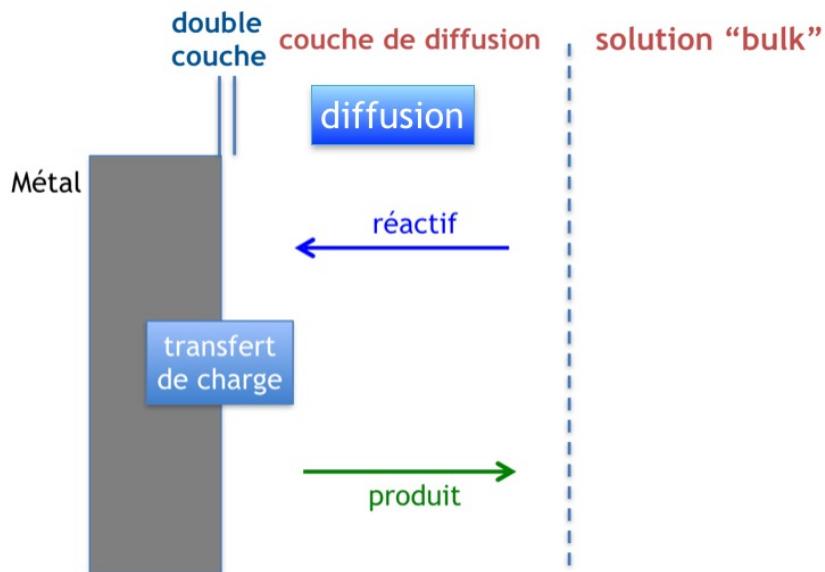
Influence de la chute ohmique R entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la courbe de polarisation cathodique



$$E_{réel} = E_{mesuré} - RI$$

- Une cellule électrochimique possède une résistance ohmique appelée « **chute ohmique** ». Elle correspond à une chute de tension proportionnelle au courant et due à la résistance interne de la cellule.

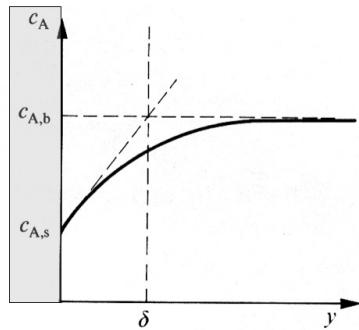
$$R = L / A \kappa$$



- Il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le massif de l'électrolyte. Cela provoque une surtension, qui dépend de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte.

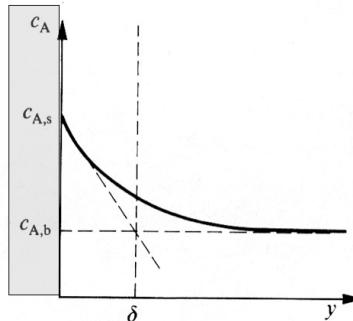
Profils de concentration dans l'électrolyte près d'un métal

Métal | Solution



transport d'un réactif /
reactant transport

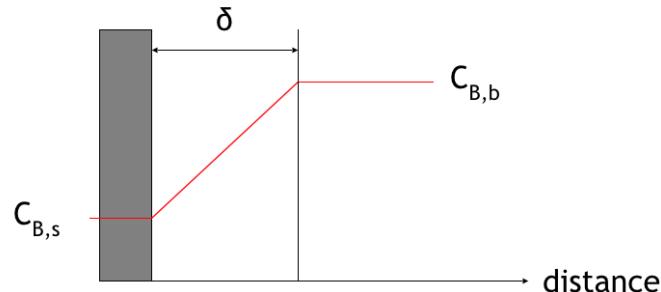
Métal | Solution



transport d'un produit /
product transport

- La limite de la couche de diffusion correspond à l'intersection de deux droites : une concentration $C_{a,b}$ constante égale à la concentration interne de l'électrolyte, et la tangente au profil de concentration, prise en $y=0$.
- $C_{a,s}$ désigne la concentration à la surface de l'électrode.
- Plus on s'éloigne de l'interface, plus la diffusion diminue, car elle dépend du gradient de concentration.

Equation du flux N_B perpendiculaire à la surface de l'espèce B



$$N_B = - D_B \frac{C_{B,b} - C_{B,s}}{\delta} \text{ [mol/m}^2\text{s]}$$

Avec :

N_B : flux perpendiculaire à la surface en $\text{mol/m}^2\text{s}$

D_B : coefficient de diffusion en m^2/s

δ : épaisseur de la couche de diffusion de Nernst en m

- Il n'y a pas de convection dans la couche de diffusion de Nerst.
- A la surface d'électrode, seule la diffusion contribue au flux et on peut écrire la première loi de Fick.
- $C_{B,b}$ représente la concentration de B à l'intérieur de la solution.
- $C_{B,s}$ désigne la concentration de B à la surface de l'électrode.

Densités de courant cathodiques et anodiques en cas de réactions limitées par le transport de masse

Espèces transportées :

$$i_a = - n F N_B \text{ réactifs}$$

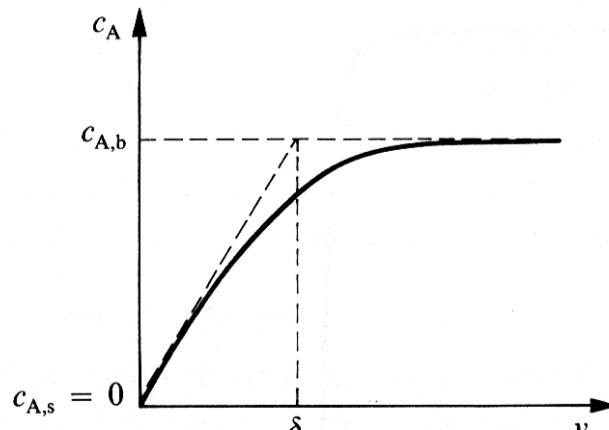
$$i_a = + n F N_B \text{ produits}$$

$$i_c = + n F N_B \text{ réactifs}$$

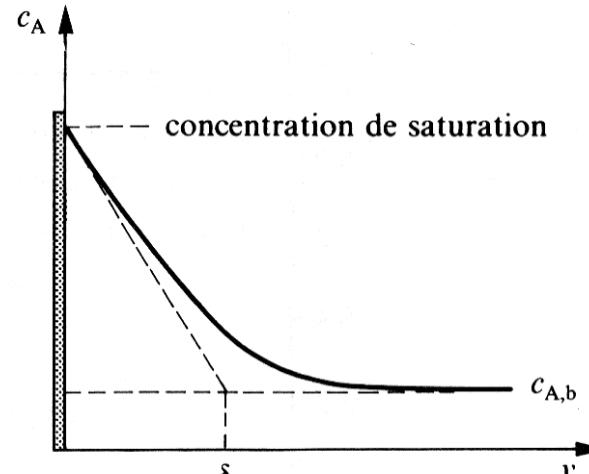
$$i_c = - n F N_B \text{ produits}$$

- Par convention, les densités de courant cathodiques et anodiques sont respectivement négatives et positives.
- (Ces densités de courant sont obtenues en appliquant la loi de Faraday).

Profils de concentration près de l'électrode de surface au courant limite



réactif



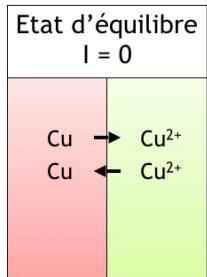
produit de réaction

$$i_l = \pm n F D_A c_{A,b} / \delta$$

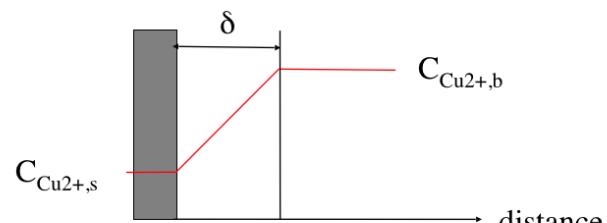
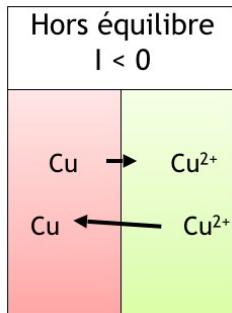
$$i_l = \pm n F D_A (c_{sat} - c_{A,b}) / \delta$$

- La réaction atteint une vitesse limite (et donc une densité de courant limite) lorsque la concentration d'un réactif A devient nulle à l'interface, ou quand la concentration d'un produit A atteint la saturation c_{sat} à l'interface.

Surtension de concentration



$$E_{I=0} = E^0 + RT/2F \ln c_{Cu,b}$$



$$E_{I<0} = E^0 + RT/2F \ln c_{Cu,s}$$

- Du cuivre se trouve sous forme d'espèce ionique mineure dans une solution d'acide sulfurique.
- En l'absence d'oxygène dissous, le potentiel au repos d'une électrode en cuivre est égale au potentiel réversible.
- A l'équilibre, la concentration des ions cuivre est uniforme.
- Dès qu'on applique une polarisation cathodique, du cuivre se dépose et un gradient de concentration s'établit car la réaction consomme des ions (diminution de la concentration en ions cuivre).

On a la surtension :

$$\begin{aligned}\eta &= E - E_{\text{rev}} \\ \eta &= RT/2F \ln (c_{\text{Cu}^{2+}, \text{s}} / c_{\text{Cu}^{2+}, \text{b}})\end{aligned}$$

D'où :

$$i = n F N_{\text{Cu}^{2+}} = - n F D_{\text{Cu}^{2+}} (c_{\text{Cu}^{2+}, \text{b}} - c_{\text{Cu}^{2+}, \text{s}}) / \delta$$

et

$$i_l = n F N_{\text{max, Cu}^{2+}} = - n F D_{\text{Cu}^{2+}} c_{\text{Cu}^{2+}, \text{b}} / \delta$$

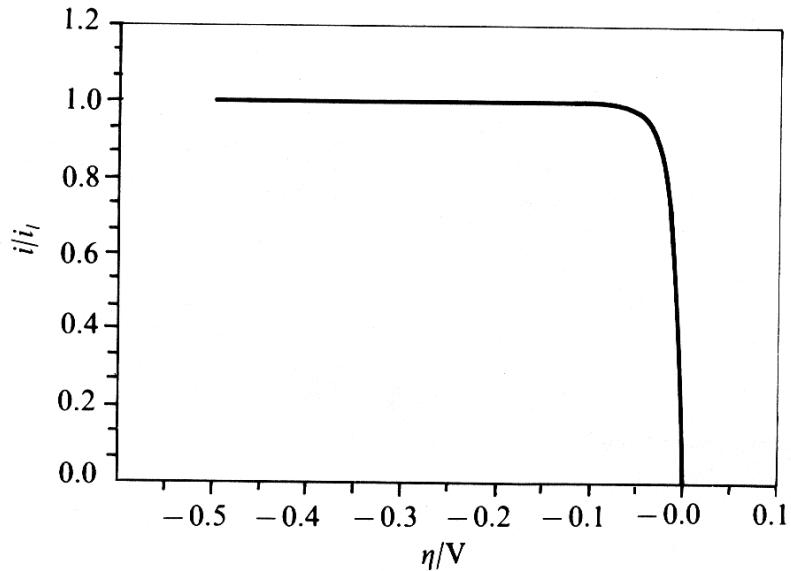
soit :

$$i / i_l = 1 - (c_{\text{Cu}^{2+}, \text{s}} / c_{\text{Cu}^{2+}, \text{b}})$$

Enfin :

$$i = i_l (1 - \exp (2F/RT \eta))$$

Courbe de polarisation pour la déposition cathodique avec une surtension de concentration uniquement



- Le plateau indique un courant limite, car la vitesse de réaction ne dépend plus du potentiel mais du transport de masse.
- Lorsque la concentration des ions cuivre à la surface de la cathode est nulle, la surtension devient infinie.

- La vitesse de transport de masse est comparable à la vitesse de transfert de charges.
- L'équation de Volmer-Butler en cathodique donne :

$$\blacksquare \quad i_{c, \text{Cu}^{2+}} = -i_{0, \text{Cu}^{2+}} \frac{c_{\text{Cu}^{2+}, s}}{c_{\text{Cu}^{2+}, b}} \exp(-\eta / \beta_c)$$

- On a pour le transport de masse :

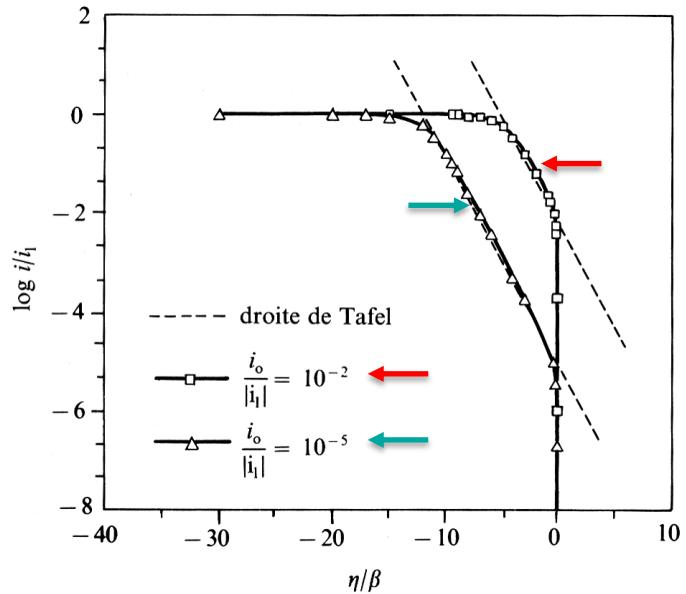
$$i_c / i_l = 1 - \frac{c_{\text{Cu}^{2+}, s}}{c_{\text{Cu}^{2+}, b}}$$

- On a pour l'électrode mixte :

$$i_c / i_l = - \frac{(i_0 / i_l) \exp(-\eta / \beta_c)}{1 - (i_0 / i_l) \exp(-\eta / \beta_c)}$$

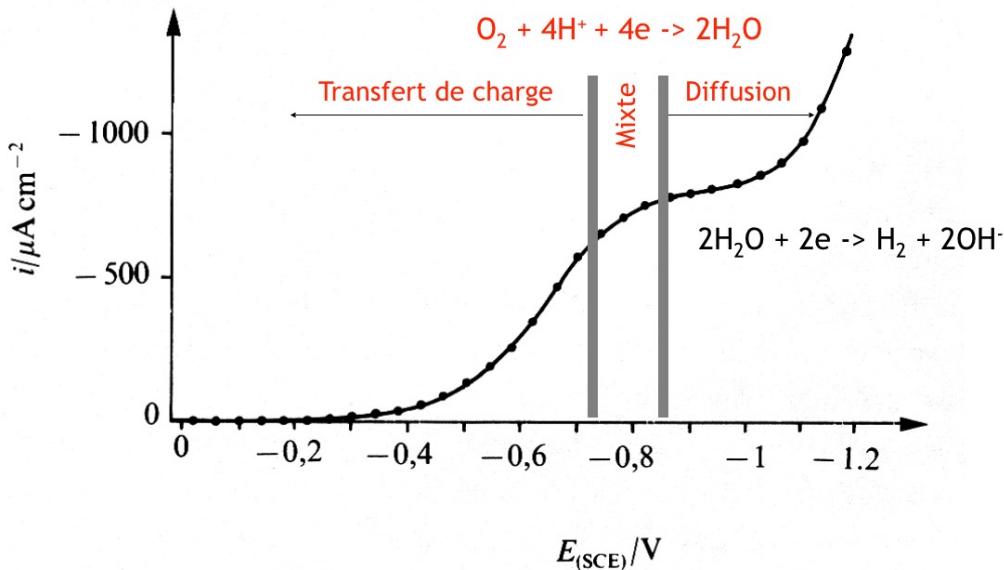
- L'électrodéposition du cuivre est limitée par le transport de masse aux densités de courant élevées, mais aussi par le transfert de charges aux basses densités de courant.
- Pour une faible surtension cathodique, cette équation finale correspond au terme cathodique de l'équation BV.

Densité de courant partiel cathodique d'une réaction sous contrôle mixte



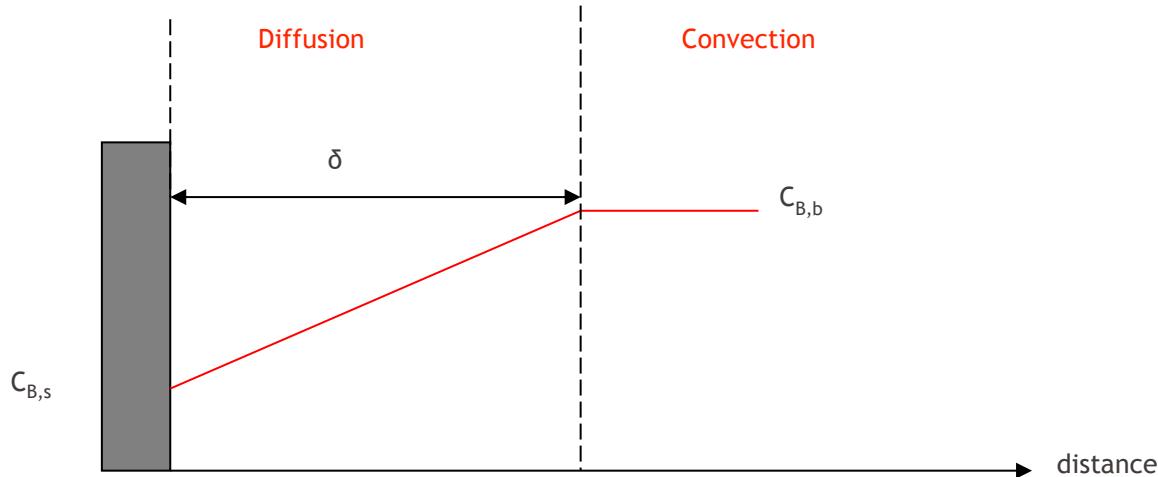
- Le domaine contrôlé par le transfert de charges s'étend lorsque le rapport $i_0 / | i_l |$ diminue. la surtension est alors plus importante et raccourcit le plateau de courant limite.
- Si le rapport $i_0 / | i_l |$ est plus grand, le potentiel d'électrode obéit alors à l'équation de Nerst.

Courbe de polarisation cathodique pour la réduction de l'oxygène sur le platine dans NaCl 3% (électrode à disque tournant, 1000 rpm)



- La forme de cette courbe de polarisation cathodique pour la réduction de l'oxygène, ce mesurée par une électrode de platine, suggère un rapport $i_0 / | i |$ assez faible.

Transport de masse par convection



- Lorsque l'on s'éloigne de la surface solide, le transport de masse n'est plus contrôlé par la diffusion mais par la **convection**, qui désigne le mouvement macroscopique de l'électrolyte sous l'effet de forces mécaniques (convection forcée) ou de la gravitation (convection naturelle).
- L'épaisseur de la couche de diffusion et la densité de courant limite varient en fonction de cette convection.

Formalisme pour la convection forcée (écoulement sous gradient de pression)

On définit le nombre de Sherwood Sh comme :

$$Sh = \frac{|i_l| L}{n F D_b c_b} = L / \delta$$

On a Sh = f (Re, Sc) avec :

Re = $u L / v$ le nombre de Reynolds

Sc = v / D_b le nombre de Schmidt

Avec :

L : longueur caractéristique

u : vitesse linéaire

v : viscosité cinétique

D_b : coefficient de diffusion

- Le nombre de Sherwood Sh caractérise la vitesse adimensionnelle du transport de masse aux électrodes, ce en régime laminaire ou turbulent.

Geometry	Flow	Characteristic Length	Sh (valeur moyenne / mean value, $Sc > 1000$)
Tuyau à paroi lisse / Pipe, smooth walls	Turbulent: $Re > 3000$	diamètre / diameter D_h	$0.0115 Re^{7/8} Sc^{1/3}$
Tuyau à paroi lisse / Pipe, smooth walls	laminaire / laminar: $Re < 2000$ profil de vitesse entièrement développé / fully developed velocity profile: $D_h/L_x > 1.85$	diamètre / diameter D_h	$1.85 Re^{1/3} Sc^{1/3} (D_h/L_x)^{1/3}$ (L_x = longueur de l'électrode / electrode length)
Tuyau à paroi lisse / Pipe, smooth walls	laminaire / laminar, $Re < 2000$ profil de vitesse entièrement développé / fully developed velocity profile: $D_h/L_x \rightarrow 0$	diamètre / diameter D_h	3.66
Disque tournant Rotating disk	laminaire / laminar: $Re < 2.7 \times 10^5$	rayon radius	$0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3}$
Disque tournant Rotating disk	turbulent, $8.9 \times 10^5 < Re < 1.18 \times 10^7$	rayon radius	$0.0117 Re^{0.896} Sc^{0.249}$
Hémisphère tournant Rotating hemisphere	laminaire / laminar, $Re < 1.5 \times 10^4$	rayon radius	$0.474 Re^{1/2} Sc^{1/3}$
Cylindre tournant Rotating cylinder	turbulent, $10^3 < Re < 2.7 \times 10^5$	rayon radius	$0.079 Re^{0.7} Sc^{0.35}$

Ecoulement laminaire de l'électrolyte près d'un disque tournant

On définit :

$$Sh = 0.62 Re^{0.5} Sc^{0.333}$$

$$Re = u R / v$$

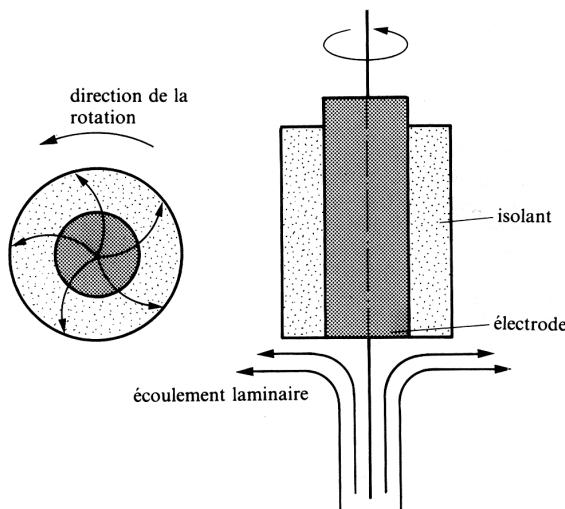
$$Sc = v / D_b$$

$$Sh = |i_l| R / n F D_b c_b$$

Ce qui conduit à l'équation de Levich:

$$|i_{lim}| = 0.62 n F C_{B,b} D_B^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}$$

$$\text{Avec : } \delta = 1.61 D_B^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2}$$



- L'électrode à disque tournant présente un cas de transport **uniforme**.
- L'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend pas du rayon du disque.
- L'équation de Levich est établie sous conditions laminaires.
- Chaque espèce dissoute possède une couche de diffusion qui lui est propre.

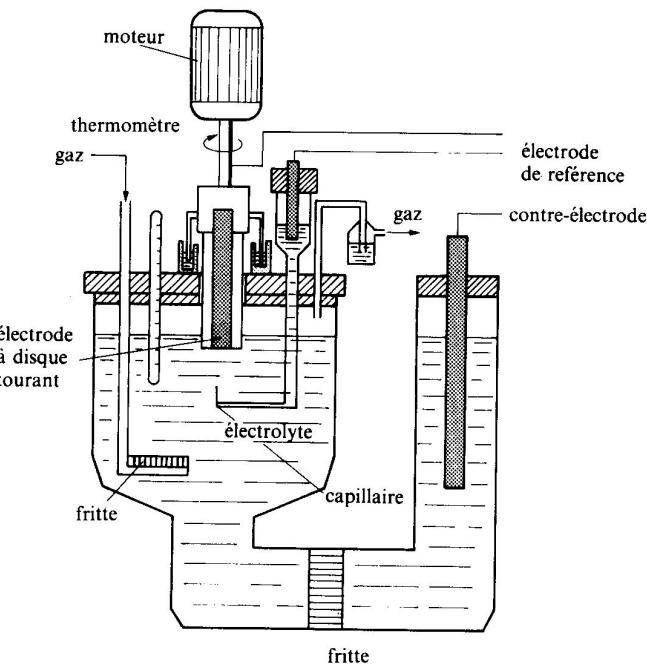
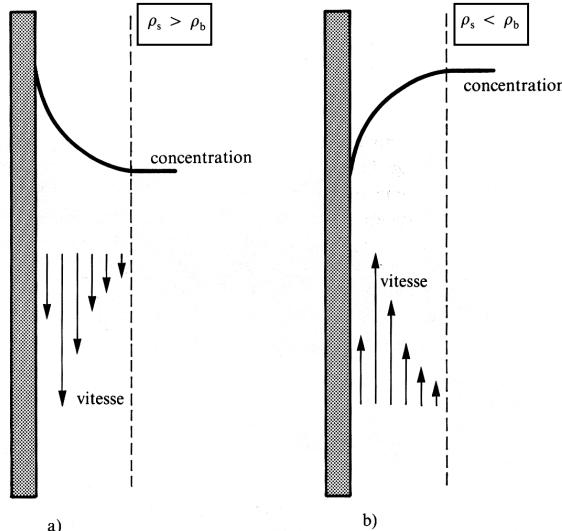


Fig. 4.29 Cellule électrochimique avec électrode à disque tournant.

- Ce dispositif expérimental comprend une électrode à disque tournant, une électrode de référence avec un capillaire de Luggin, et une contre-électrode séparée du compartiment principal par une fritte qui évite la contamination de l'électrolyte par des réactions reproduisant sur la contre électrode.

Profils de vitesse près d'une électrode verticale sous conditions de convection naturelle



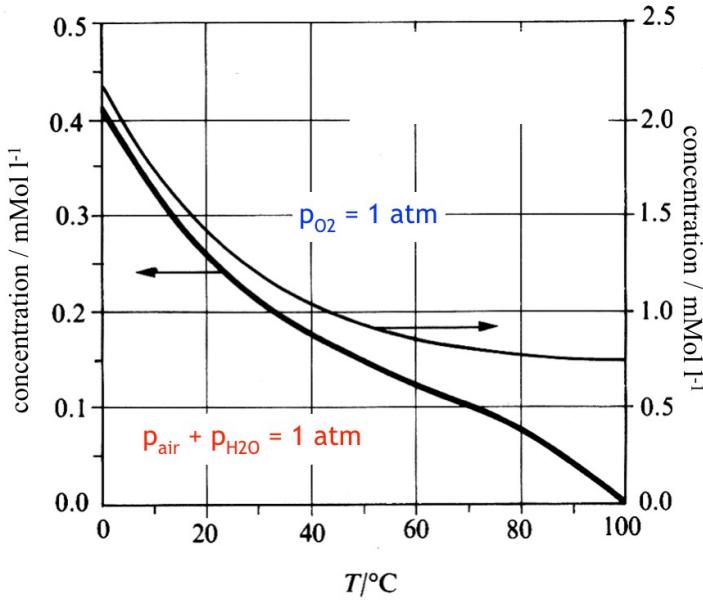
- Les ions issus de la **dissolution** d'un métal sont en concentration supérieure près de l'interface et alourdissent localement la solution. La dissolution d'une électrode en position verticale crée donc un mouvement de l'électrolyte vers le bas près de l'interface, ce sous l'effet de la gravitation..
- Une réaction d'**électrodéposition** crée un mouvement vers le haut, car elle appauvrit en ions métalliques la solution au voisinage de l'électrode.

Corrélations adimensionnelles permettant une description de la vitesse de transport aux électrodes, ce par convection naturelle

Géométrie Geometry	Ecoulement Flow	Longueur caractéristique Characteristic length	Sh (valeur moyenne / mean value: Sc>1000))
Électrode plane verticale / Vertical plane electrode	Laminaire / laminar: Gr < 10^{12}	hauteur / height	$0.67 (\text{ScGr})^{1/4}$
Électrode plane verticale / Vertical plane electrode	turbulent Gr > 10^{13}	hauteur / height	$0.31 (\text{ScGr})^{0.28}$
Électrode horizontale plane orientée vers le haut / Horizontal plane electrode facing upwards	laminaire / laminar: Gr < 10^7	surface/périmètre surface/perimeter	$0.54 (\text{ScGr})^{1/4}$
Électrode horizontale plane orientée vers le bas / Horizontal plane electrode facing downwards	turbulent, Gr > 10^7	surface/périmètre surface/perimeter	$0.15(\text{ScGr})^{1/3}$

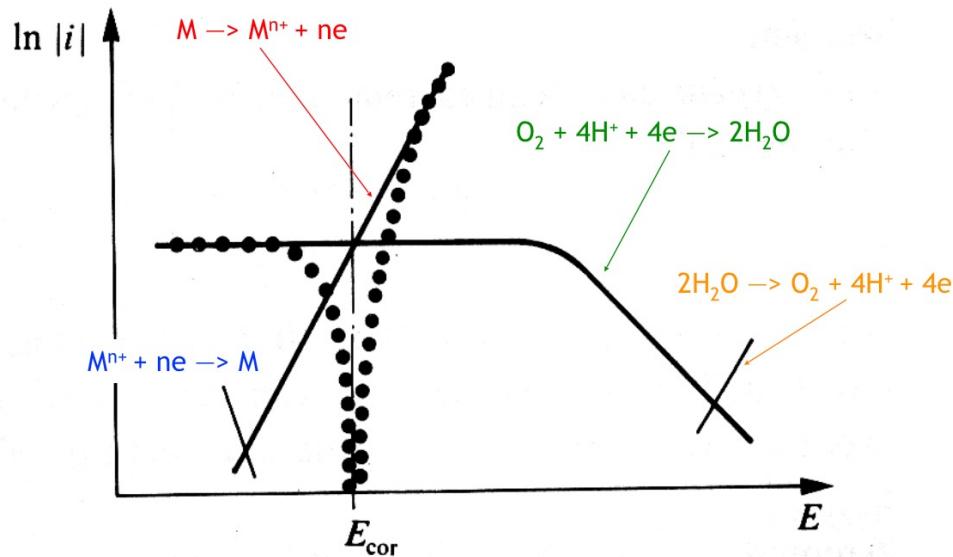
Avec $\text{Gr} = g \Delta \rho L^3 / \rho_b v^2$ le nombre de Grashof

Corrosion par l'oxygène dissout: variation de la solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température



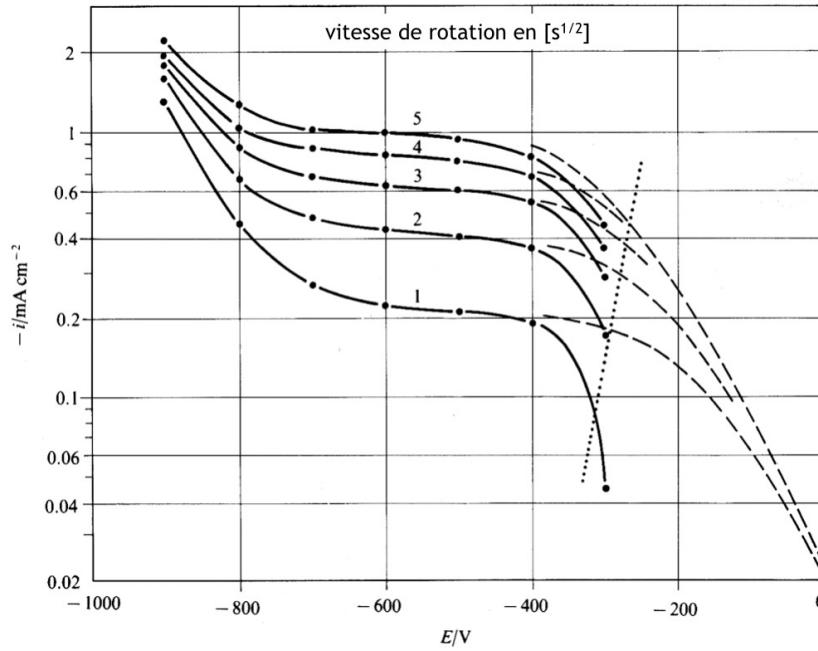
- La concentration d'oxygène en solution diminue fortement avec la température, ce dû à la diminution du coefficient de Henry avec la température et l'augmentation de la pression partielle de l'eau, au détriment de l'oxygène.
- Cette figure indique également la solubilité de l'oxygène à pression partielle constante.

Corrosion limitée par le transport de l'oxydant : densités de courants partiels anodique et cathodique et densité de courant global



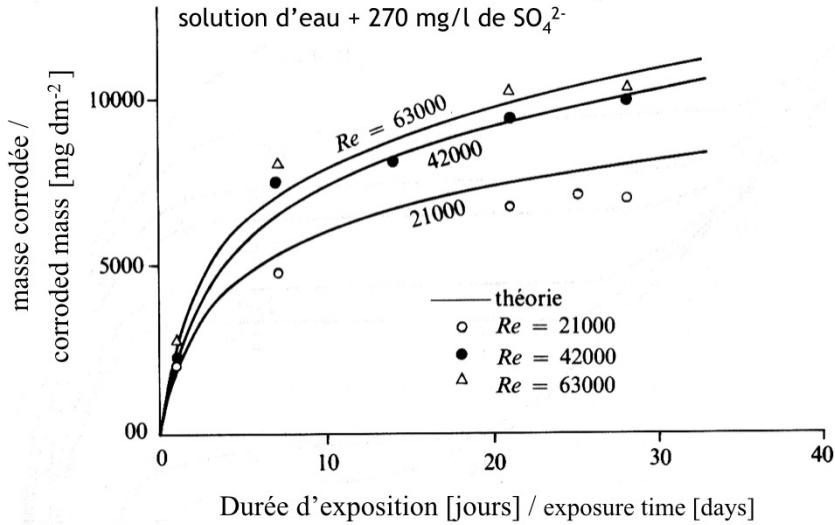
- La faible solubilité de l'oxygène dans l'eau limite la vitesse de corrosion, car le flux d'oxygène qui arrive à l'électrode est très réduit.
- La vitesse de corrosion est limitée par le transport de l'oxydant, d'où la présence d'un plateau pour la réaction cathodique de l'oxygène.

Courbes de polarisation cathodique mesurées sur une électrode à disque tournant en fer dans une solution 0,5M NaCl à 20°C



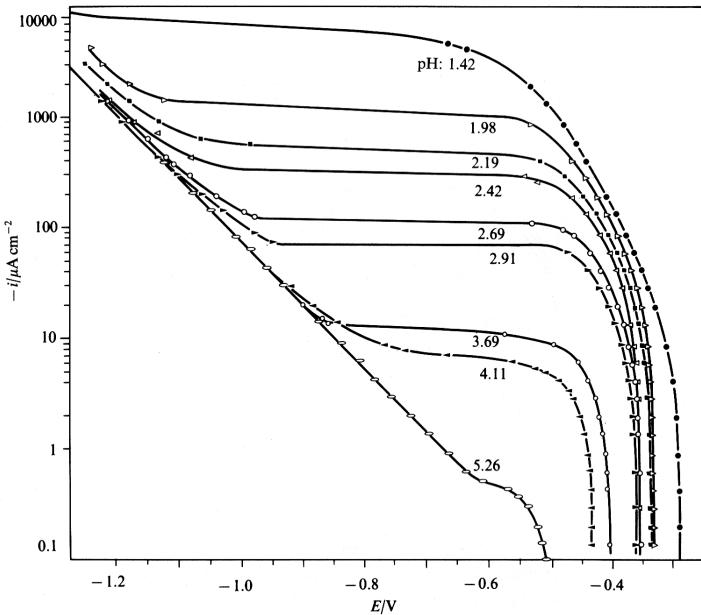
- Les plateaux de courant, dont la valeur dépend de la vitesse de rotation, sont dus à une limitation par transport de masse de l'oxygène (indépendant du potentiel).

Effet des produits de corrosion sur la vitesse de corrosion d'une paroi de tuyau en acier en fonction de la durée d'exposition



- Les métaux exposés aux eaux naturelles se couvrent de produits de corrosion poreux qui freinent l'accès de l'oxygène à la surface, et diminuent la vitesse de corrosion.
- La masse corrodée n'augmente pas linéairement, car la vitesse de corrosion diminue au cours de l'essai avec la formation progressive de la couche poreuse de produits de réaction.

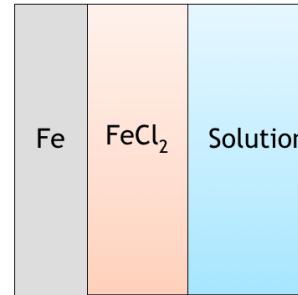
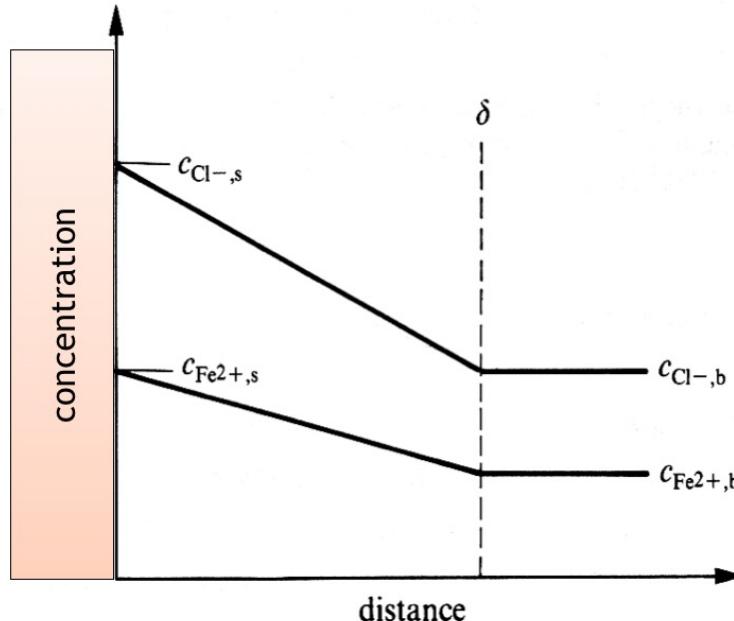
Corrosion acide (H^+) : courbes de polarisation cathodique du fer dans des solutions désaérées à 4% NaCl pour différents pH



- Les plateaux sont d'autant plus élevés que le pH est faible, le courant cathodique étant limité par le transport des protons à la cathode, ce en milieu faiblement acide.

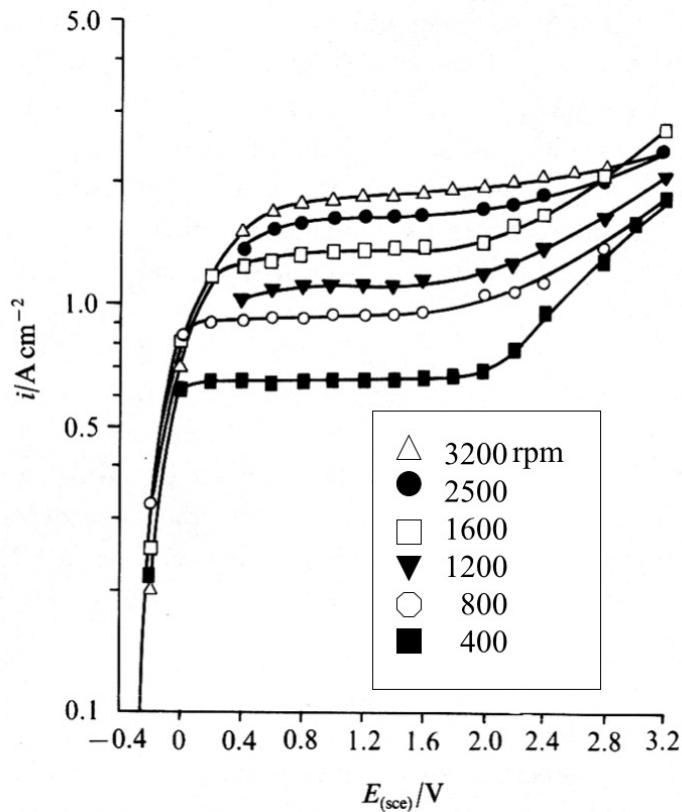
Corrosion limitée par le transport d'ions métalliques : profils de concentration des cations et des anions près de l'anode lors de la dissolution du fer dans un électrolyte binaire de FeCl_2

On a les équations :



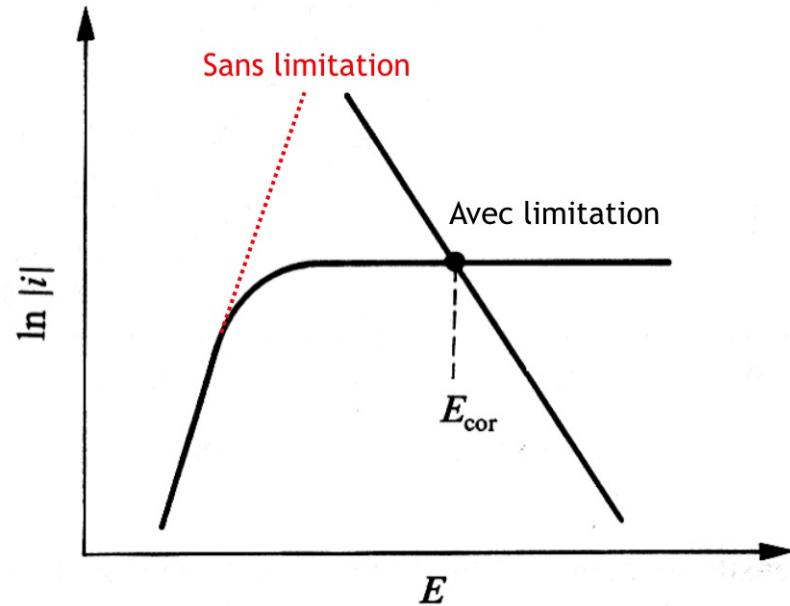
- Le fer se dissout rapidement.
- A la surface de l'électrode, la concentration en ions métalliques peut atteindre la concentration de saturation.
- Il y a donc précipitation d'un film de sel.
- La vitesse de corrosion correspond alors à la vitesse de dissolution du film de sel sous contrôle par transport de masse.

Courbes de polarisation anodiques de la dissolution du fer dans une électrolyte 3M de FeCl_2 et mesurées sur une électrode à disque tournant, ce à différentes vitesses de rotation



- Un plateau de courant bien marqué s'étend sur près de deux volts, pour une faible vitesse de rotation.
- Ceci est dû à la précipitation d'un film de sel à la surface de l'électrode.
- La valeur du courant limite augmente proportionnellement à $w^{1/2}$.

Diagramme d'Evans d'une corrosion limitée par le transport des produits de réaction



- Si le potentiel de corrosion d'un métal se situe sur le plateau de courant limite anodique, la vitesse de corrosion correspond à une densité de courant limite anodique.
- Elle est donc limitée par le transport des produits de réaction, ce de la surface du métal vers l'intérieur de l'électrolyte.

Exemple:

- Système de transport d'acide sulfurique 96%, chaud
- Conduite en acier au carbone
- Attaque sélective de la partie supérieure de la conduite due à la condensation d'acide dilué

