

COURS D'ELECTROCHIMIE MP*

Les pré - requis :

MPSI :

- Les équilibres d'oxydo - réduction
- Préviation des réactions redox
- Les piles électrochimiques et leur fonctionnement
- Les diagrammes potentiel - pH du fer et de l'eau.
- La cinétique chimique

MP : Cours de thermochimie notamment :

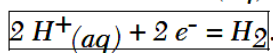
- Application du premier et deuxième principe de la thermodynamique aux réactions chimiques.
- Les potentiels chimiques à savoir l'enthalpie libre et l'affinité chimique d'une réaction.

Chapitre I : Diagramme Potentiel pH

Le diagramme E -pH consiste à tracer le potentiel redox E d'un certain nombre de couples redox dans un plan E = f(pH). L'objectif de ce diagramme est de pouvoir prévoir si certaines réactions redox sont possibles thermodynamiquement. On n'oubliera pas que toute prévision thermodynamique peut être mise en défaut si sur le plan cinétique il y a blocage, c'est à-dire si la cinétique de la réaction prévue par la Thermodynamique est beaucoup trop lente pour être observée. Les diagrammes E - pH sont particulièrement utilisés pour prévoir le comportement des métaux vis à vis de la corrosion par le dioxygène dissous dans l'eau ou par les ions hydroniums H⁺ qu'elle contient.

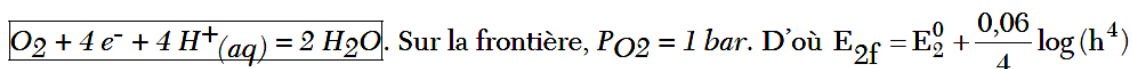
1°) Le diagramme potentiel-pH de l'eau.

□ **H intervient comme réducteur** dans le couple H⁺(aq) / H₂, de demi-équation électronique:



Sur la frontière, P_{H₂} = 1 bar. D'où E_{1f} = E°(H⁺/H₂) + $\frac{0,06}{2} \log(h^2)$, soit E_{1f} = -0.06 pH.

□ **O intervient comme oxydant** dans le couple O₂ / H₂O, de demi-équation électronique:



Soit E_{2f} = 1.23 - 0.06 pH.

□ **Le diagramme potentiel-pH de l'eau:** on y distingue **trois zones.**

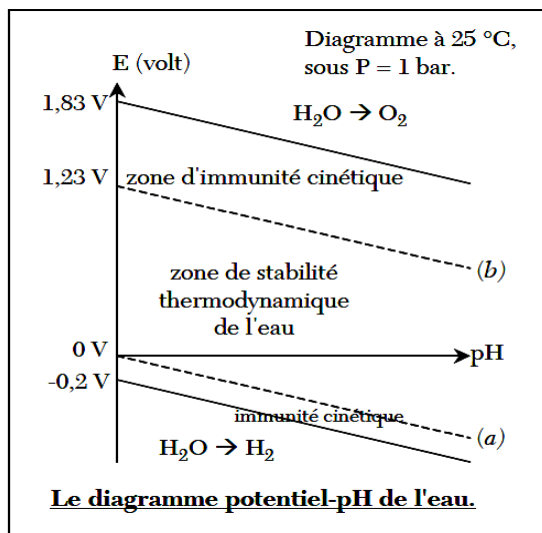
1- zone de prédominance de l'eau, d'une largeur de 1,23 V, ∀ pH (domaine compris entre les droites a et b). C'est la :

zone de stabilité thermodynamique de l'eau.

2- Au-dessus, zone de prédominance de O₂.

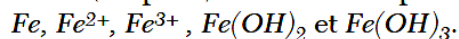
3- Au-dessous, zone de prédominance de H₂

Remarque: en réalité, la zone de stabilité couvre une bande plus large, d'environ 2 V, à cause des blocages cinétiques rendant les réactions de décomposition de l'eau très lentes.



2°) Diagramme potentiel-pH du fer.

On cherche à tracer le diagramme (simplifié) du fer à 25 °C pour les espèces suivantes:



On prendra C_{tot} = 0.1 mol.L⁻¹.

On donne: E°₁(Fe²⁺/Fe) = - 0.44 V; E°₂(Fe³⁺/Fe²⁺) = 0.77 V;
 pKs₁(Fe(OH)₃) = 36; pKs₂(Fe(OH)₂) = 15;

a) Construction du diagramme.

➤ **Classement des espèces par état d'oxydation :**

L'étude est limitée ici aux n.o. 0, +II et +III.

➤ **Recherche des D.P. acido-basiques.**

Cherchons le pH de précipitation de chaque hydroxyde :

- Si $Fe(OH)_2$ précipite, on a : $[Fe^{2+}][OH^-]^2 = K_{S1}$.

Sur la frontière (entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$), on fixe : $[Fe^{2+}] = C_{tot}$.

On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_2$: $pH = 7$

- Si $Fe(OH)_3$ précipite, on a : $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{S2}$.

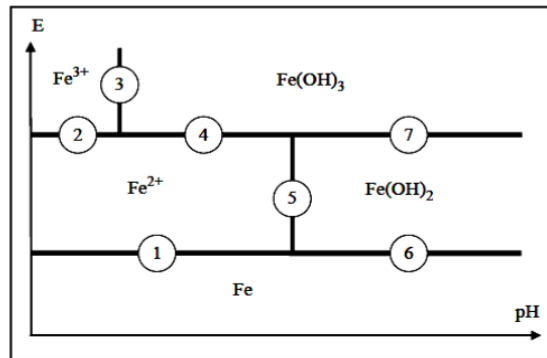
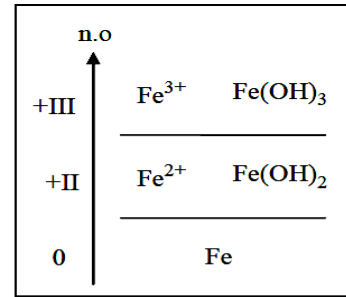
Sur la frontière (entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$), on fixe : $[Fe^{3+}] = C_{tot}$.

On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_3$: $pH \approx 2,3$

➤ **Première ébauche du diagramme avec numérotation des frontières :**

On superpose les D.P. par n.o. croissants avec les D.P. des équilibres acido-basiques pour obtenir une première ébauche du diagramme potentiel-pH et on numérote les différentes frontières du tableau de façon à identifier les différents couples rédox et acido-basiques à prendre en compte.

On numérote les couples suivant les potentiels ↗ par valeurs de pH ↗ (pour repérer d'éventuelles dismutations et pouvoir modifier le tableau).



➤ **Mise en équation des droites frontières pour chaque couple :**

Frontière n°	Couple	bilan	Équation sur la frontière
1	Fe^{2+} / Fe	$Fe + 2e^- = Fe_{(s)}$ $E = E_1^0 + 0,03 \log([Fe^{2+}])$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_1 = -0,47 V$
2	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $E = E_2^0 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$	$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ $E_2 = 0,77 V$
3	$Fe(OH)_3 / Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}] = C_{tot}$ $pH = 2,3$

4	$Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$	$Fe(OH)_3 + 3H_{aq}^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$ $E = E_4^0 + 0,06 \log \left(\frac{h^3 \times 1}{[Fe^{2+}] \times 1} \right)$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_4 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 pH$
5	$Fe(OH)_2 / Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$	$[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $pH = 7$
6	$Fe(OH)_2 / Fe$	$Fe(OH)_2 + 2H_{aq}^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O$ $E = E_6^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{h^2 \times 1}{1 \times 1} \right)$	$E_6 = E_6^0 - 0,06 pH$
7	$Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3 + H_{aq}^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$ $E = E_7^0 + 0,06 \log \left(\frac{h \times 1}{1 \times 1} \right)$	$E_7 = E_7^0 - 0,06 pH$

Il n'est pas besoin de déterminer les valeurs des potentiels standard inconnus : il suffit d'exploiter la continuité du diagramme potentiel-pH.

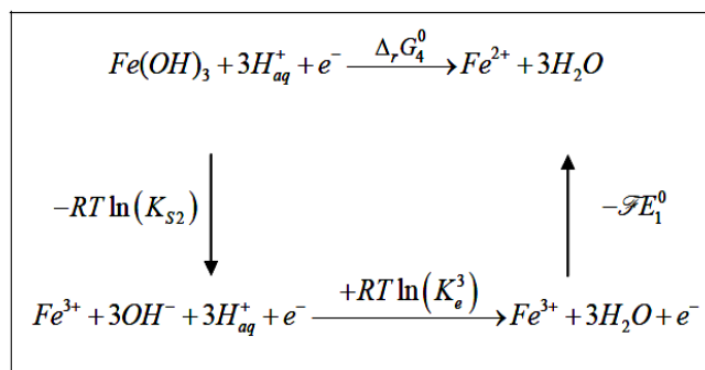
Ainsi, $\textcircled{4} \text{ coupe } \textcircled{2} \cap \textcircled{3}$. On en déduit E_4^0 avec : $0,77 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 \times 2,3$. D'où $E_4^0 = 1,12 V$.

De même, $\textcircled{6} \text{ coupe } \textcircled{1} \cap \textcircled{5}$. On en déduit $E_6^0 = -0,06 V$

Et $\textcircled{7} \text{ coupe } \textcircled{4} \cap \textcircled{5}$, qui donne : $E_7^0 = -0,30 V$

Il est toutefois possible de déterminer les potentiels standard inconnus à partir de combinaisons linéaires d'équilibres chimiques et de demi-équations rédox (Loi de Hess appliquée aux $\Delta_r G^\circ$ de réaction).

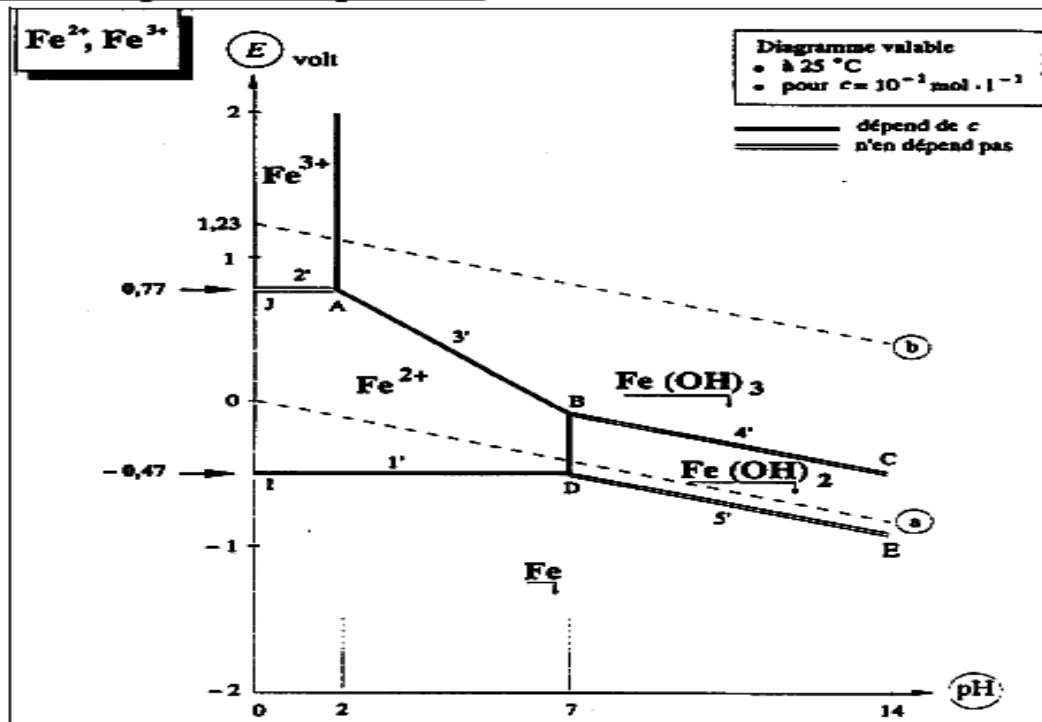
Par exemple, pour le calcul de E_4^0 , on forme le cycle de bilans de matière suivant :



$$\text{On a : } \Delta_r G_4^0 = -\mathcal{F}E_4^0.$$

D'après le cycle ci-dessus, on peut écrire : $\Delta_r G_4^0 = -RT \ln(K_{S2}) + RT \ln(K_e^3) - \mathcal{F}E_1^0$. D'où E_4^0 .

b) Lecture du diagramme et exploitation.



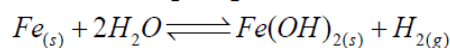
➤ **Attaque du fer par l'eau ou les acides :**

- Le **domaine d'immunité** du fer solide (*D.P. de Fe*) est extérieur au domaine de stabilité de l'eau. Le fer est donc attaqué : **il n'est pas un métal noble.**
- On observe que le potentiel rédox du couple O₂ / H₂O est très supérieur à celui du couple Fe²⁺ / Fe, quel que soit le pH. Aussi, faudra-t-il **toujours envisager la participation de l'oxygène dissous dans l'eau à la réaction d'oxydation du métal.**

On distingue les zones de **corrosion** (domaines de Fe²⁺ et Fe³⁺), et de **passivation** (domaines de Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃).

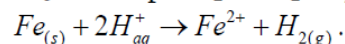
- **Action de l'eau supposée non aérée en milieu neutre :**

L'eau oxyde le métal de manière peu quantitative en Fe(OH)₂ selon :



- **Action d'un acide à anion inerte (non oxydant) (type HCl):**

En milieu acide, les ions H₃O⁺ (couple H₂O / H₂) oxydent le fer en Fe²⁺ selon :



- **Action de O₂ de l'air (ou dissous dans l'eau) :**

L'oxydation de Fe(OH)₂ est aisée (la droite frontière entre Fe(OH)₃ et Fe(OH)₂ est très en dessous de celle du couple O₂ / H₂O) selon : $4Fe(OH)_{2(s)} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)}$.

En revanche, on observe qu'en milieu nettement acide, O₂ (et donc l'air) sont sans effet notable sur le fer et les solutions ferreuses (même si thermodynamiquement, la réaction d'oxydation est possible).

c) Influence de C_{tot} sur les équations des droites frontières.

- Les frontières des couples Fe^{3+} / Fe^{2+} , $Fe(OH)_2 / Fe$, ou, $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$, sont indépendantes de C_{tot} .
- Si $C_{tot} \searrow$: les pH d'apparition des précipités $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3 \nearrow$
 L'ordonnée à l'origine de la frontière entre Fe^{2+} et $Fe \searrow$
 L'ordonnée à l'origine de la frontière entre $Fe(OH)_3 / Fe^{3+} \nearrow$.

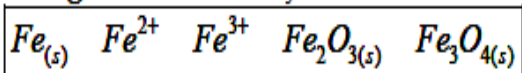
- Fixons un seuil limite : $C_{tot} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (choix usuel dans le domaine dit de la **corrosion humide**).

En effet, la corrosion est un phénomène cinétiquement lent et les concentrations des ions produits restent très faibles.

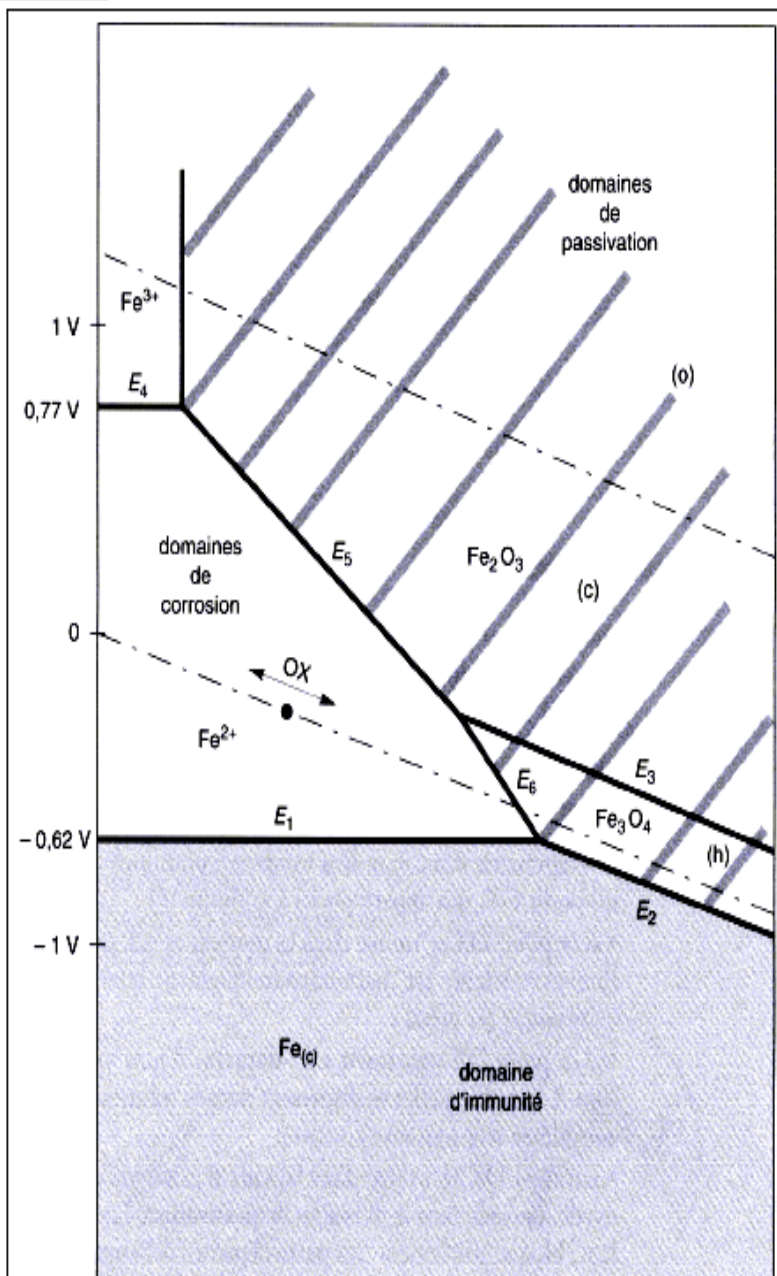
En outre, on utilise désormais non plus les hydroxydes, mais les oxydes qui sont plus stables thermodynamiquement mais qui se forment moins rapidement.

Dans le cas du fer, les oxydes stables à la température de 25°C sont l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et l'oxyde magnétique Fe_3O_4 (FeO n'existe qu'au-delà de 570 °C).

Ainsi, pour $C_{tot} = 1 \mu\text{mol.L}^{-1}$, on a changé la nature du système d'étude :



On obtient le diagramme notablement modifié représenté figure ci-contre, faisant trois domaines dits d'immunité, de corrosion et de passivation.



➤ Immunité, corrosion et passivation :

<i>Zone d'immunité.</i>	= zone de <i>stabilité thermodynamique</i> du métal
<i>Zone de corrosion.</i>	= zone d' <i>attaque</i> du métal avec formation d' <i>ions</i> . On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique.
<i>Zone de passivation.</i>	= zone de <i>protection</i> du métal par la formation d' <i>oxydes</i> ou d' <i>hydroxydes</i> à sa surface

Remarque :

Ces différentes zones font appel à un raisonnement purement thermodynamique et ne prennent pas en compte les aspects cinétiques ou cristallographiques.

En réalité, la passivation du fer n'est pas efficace, la couche de Fe_2O_3 n'étant pas totalement imperméable.

La zone de corrosion (acide ou basique) est d'autant plus étendue que $C_{tot} \searrow$.
On fixe une limite de $C_{tot} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour pouvoir parler de corrosion.

Chapitre II : Approche qualitative de la cinétique

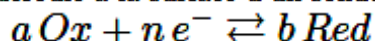
Electrochimie

1 Présentation des courbes i-E

1.1 Cinétique et intensité

1.1.1 Approche qualitative et conventions

La demi-équation électronique caractéristique d'un couple rédox correspond, en général, à une réaction fictive puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution. En revanche, elle décrit un processus réel appelé *réaction électrochimique* lorsque cet échange d'électrons se déroule à la surface d'un solide conducteur qui peut accepter ou céder des électrons.



Le sens "→" est celui de la réduction (gain d'électrons), l'autre celui de l'oxydation (perte d'électrons).

Par convention, on admettra que l'intensité algébrique **I** du courant électrique traversant l'interface électrode-solution est comptée positivement dans le sens électrode-solution.

Ainsi, si l'électrode fonctionne en anode, c'est-à-dire qu'elle est le siège d'une oxydation, les électrons libérés par le réducteur sont captés par l'électrode : une charge $dq < 0$ traverse l'interface solution-électrode, donc l'intensité correspondante est positive.

En revanche, si l'électrode fonctionne en cathode, ie. qu'elle est le siège d'une réduction, des électrons passent de l'électrode vers l'espèce oxydante en solution : une charge $dq < 0$ traverse l'interface électrode-solution et l'intensité correspondant à ce transfert est négative.

1.1.2 L'intensité ; une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction

La quantité d'électrons mise en jeu pendant la durée dt au cours de laquelle l'avancement varie de $d\xi$ est $n d\xi$. Il lui correspond une charge algébrique

$$dq = n d\xi N_A \cdot (-e) = -n \mathcal{F} d\xi$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday¹. Puisqu'on considère la réaction de réduction, cette charge traverse formellement l'interface électrode-solution dans ce sens, et

$$I = \frac{dq}{dt} = -n F \frac{d\xi}{dt} = -n \mathcal{F} \mathcal{V}$$

où \mathcal{V} désigne la vitesse globale de la réaction. Puisque

$$\mathcal{V}_{red} = \left(-\frac{1}{a} \frac{dn(Ox)}{dt} \right)_{red} = \left(\frac{1}{b} \frac{dn(Red)}{dt} \right)_{red}$$

et

$$\mathcal{V}_{ox} = \left(\frac{1}{a} \frac{dn(Ox)}{dt} \right)_{ox} = \left(-\frac{1}{b} \frac{dn(Red)}{dt} \right)_{ox}$$

on obtient

$$\mathcal{V} = \frac{d\xi}{dt} = (\mathcal{V}_{ox} - \mathcal{V}_{red})$$

Finalement, on obtient

$$I = +n \mathcal{F} (\mathcal{V}_{ox} - \mathcal{V}_{red})$$

L'intensité traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse des processus électrochimiques qui s'y déroulent. En comptant positivement l'intensité rentrant dans la solution, on obtient que

- I est positive si l'électrode est une anode (siège d'une oxydation)
- I est négative si l'électrode est une cathode (siège d'une réduction)

$$I = I_{ox} + I_{red}$$

1.1.3 Facteurs cinétiques

Le milieu réactionnel étant hétérogène, la réaction est localisée au voisinage de l'interface électrode-solution et met donc en jeu

- l'approche de l'électrode par les réactifs
- les transformations, localisées dans une zone appelée *double couche* et pouvant comporter plusieurs étapes : transferts de protons ou de ligands, réactions de surface (adsorption, cristallisation, désorption...), transferts d'électrons
- l'éloignement éventuel des produits de la réaction de l'électrode

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de l'ensemble de ces étapes, parallèles ou successives; les deux premières constituent un passage obligé et représentent souvent les étapes cinétiquement limitantes de la réaction globale.

Les facteurs cinétiques d'une réaction électrochimique sont les mêmes que ceux d'une réaction hétérogène ordinaire : concentration des espèces dissoutes c_i , température T , nature de l'électrode, aire S de l'interface électrode-solution et état de cette interface.

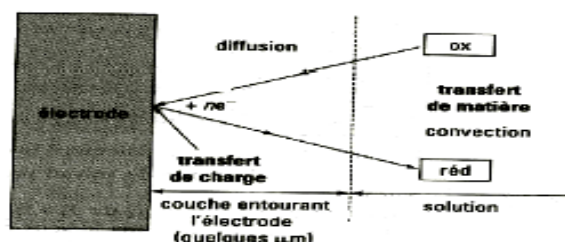
Cependant, un facteur supplémentaire intervient : le potentiel électrique de l'électrode (ou, plus exactement, la différence de potentiel entre l'électrode et la solution). En modifiant ce potentiel, on peut agir sur la vitesse des processus électrochimiques se déroulant sur l'électrode, et sur la vitesse du transfert des électrons. Ainsi,

$$I = f(T, S, c_i, V)$$

Les courbes représentant les variations de I en fonction de V , aux grandeurs T , S et c_i fixées, sont appelées courbes intensité-potentiel (i-E) du couple *Ox/Red* pour l'électrode considérée.

Mécanisme simplifié

des échanges
électroniques aux
électrodes



Remarque.

V_{red} et V_{ox} sont des grandeurs *extensives*. Il est parfois plus commode de définir une vitesse de réaction intensive, en l'occurrence une vitesse surfacique, obtenue en divisant la vitesse de réaction par la surface S de l'interface où se déroule la réaction.

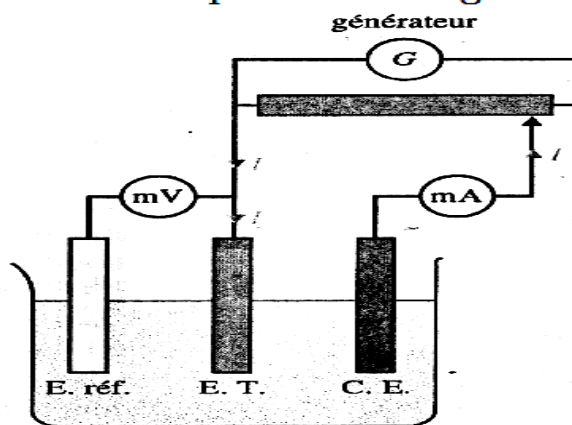
$$j = nF(v_{ox} - v_{red}) = j_{ox} + j_{red}$$

Les courbes $j(V)$ sont notamment utiles pour l'étude de phénomènes sur une seule électrode, en s'affranchissant de son aire ; en revanche, l'étude des dispositifs réels (toujours à deux électrodes) est faite à l'aide des courbes $I(V)$ permettant de traduire la conservation de la charge électrique.

1.2 Relevé expérimental des courbes i-E

1.2.1 Principe du montage

L'étude des courbes i-E se fait par un montage à trois électrodes.



L'électrode étudiée, appelée *électrode de travail* (E.T.), peut être en position de cathode ou d'anode suivant la tension appliquée.

Une deuxième électrode, en métal inerte, appelée *contre-électrode* (C.E.), permet la circulation du courant électrique. Nous ne nous intéresserons pas aux réactions qui s'y produisent.

Une dernière électrode, appelée *électrode référence* (E. réf.), est par exemple une électrode au calomel saturé. Pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle doit être traversée par une intensité négligeable².

Un générateur G permet enfin d'imposer une différence de potentiel ($V_{ET} - V_{CE}$) continue et stable entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

- si cette tension est positive, le courant I entre dans la solution par E.T. qui est donc l'anode siège de l'oxydation $b Red \rightarrow a Ox + n e^-$, et sort par C.E. jouant donc le rôle de cathode
- si cette tension est négative, le courant entre dans la solution par C.E. et en sort par E.T. qui devient la cathode siège de la réduction $a Ox + n e^- \rightarrow b Red$

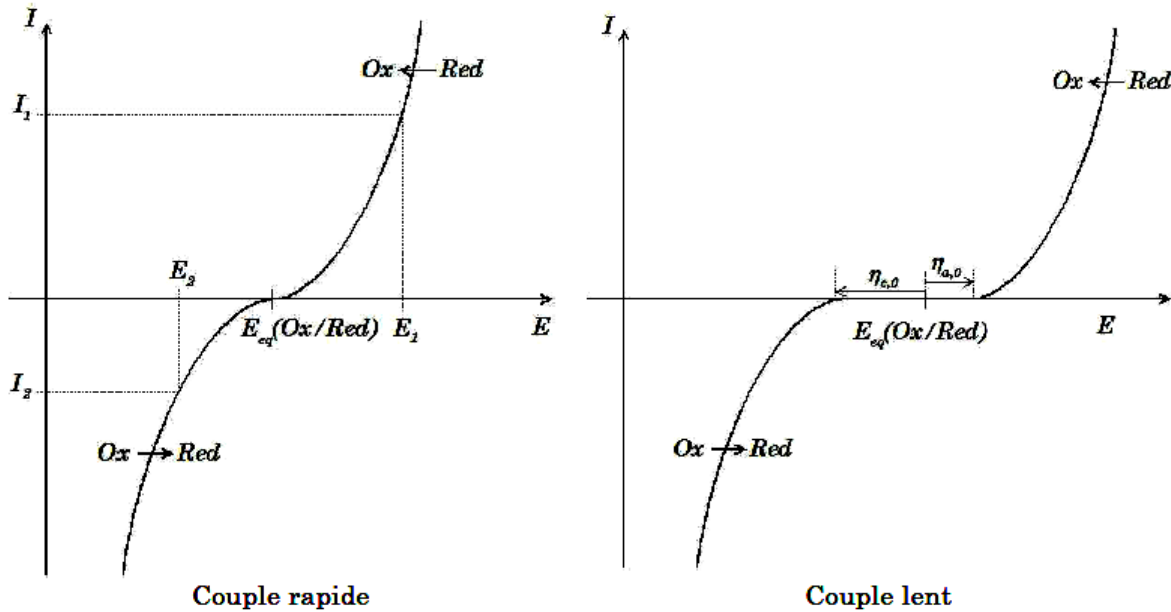
Le courant est débité dans une résistance R et on mesure son intensité I au moyen d'un milliampèremètre. Un millivoltmètre permet de mesurer la tension U entre E.T. et E.Réf. La solution électrolytique est maintenue homogène par agitation mécanique. La durée de l'expérience est supposée suffisamment courte pour que la concentration de chaque espèce soit considérée constante et égale à sa valeur initiale. La température du système est maintenue elle aussi constante.

On mesure, en faisant varier la tension U délivrée par le générateur, les valeurs de l'intensité i ; on trace ensuite $i = f(E)$ ou plutôt $j = f(E)$ car la densité de courant ne dépend pas de la surface de l'électrode.

E le potentiel de l'électrode de travail est obtenu par la relation $E = U + E_{réf}$

1.2.2 Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :

En considérant dans un premier temps un couple *Ox/Red*, sa courbe intensité-potentiel peut prendre deux formes :



1.3 Des systèmes rapides et lents

1.3.1 Caractérisation

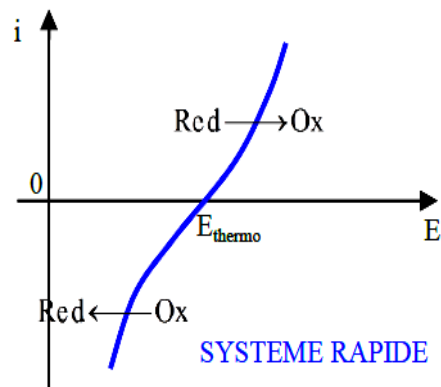
On appellera dorénavant système électrochimique l'ensemble d'un couple redox et de l'électrode au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique correspondante.

Selon l'allure des courbes i - E obtenues, on peut distinguer deux types de systèmes :

- Systèmes rapides.
- Systèmes lents

a - Systèmes rapides

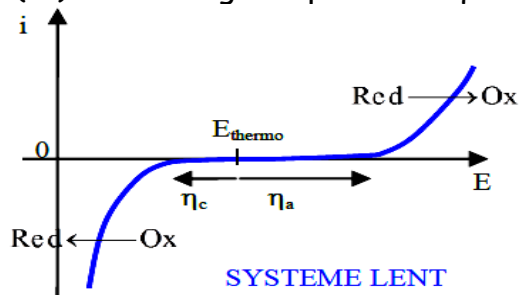
Dès que $(V - E_{Ox/Red})$ est différent de 0, l'intensité I qui traverse $E.T.$ est importante, positive si cette d.d.p. est positive, négative sinon.



La pente de la courbe $I = f(V)$ au voisinage du point d'équilibre est très grande. L'électrode peut être parcourue par un courant important, même si son potentiel est proche de son potentiel d'équilibre $E_{Ox/Red}$. Ceci traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur l'électrode, d'où le nom donné à ces systèmes.

b - Systèmes lents

Les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents. Quand $(V - E_{Ox/Red})$ cesse d'être nul, les échanges deviennent un peu plus rapides, mais le courant électrique reste indécélable ; en augmentant $|V - E_{Ox/Red}|$ on augmente la vitesse de ces échanges et on finit par obtenir un courant mesurable. Il existe donc une plage de $(V - E_{Ox/Red})$ pour laquelle l'intensité I qui traverse E_T reste quasi-nulle. La pente de la courbe $I = f(V)$ au voisinage du point d'équilibre est quasi-nulle.



1.3.2 Nature de l'électrode

Le caractère lent ou rapide est caractéristique d'un système électrochimique (couple redox et électrode), un même couple redox peut avoir des comportements différents sur des électrodes différentes. Néanmoins, lorsque la réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure, le couple redox est souvent lent, quelle que soit l'électrode utilisée.

Pour le couple (H_3O^+/H_2) , les échanges sont deux millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

Quelle que soit l'électrode utilisée, le couple (O_2/H_2O) est lent.

Seuls les systèmes rapides ont un potentiel d'équilibre à courant nul bien défini; c'est pour cela que les électrodes de référence sont toujours constituées de systèmes rapides comme le couple (H₃O⁺/H₂) sur platine de l'ESH.

Exemple nature de quelques électrode

Surtensions cathodiques de seuil du couple H⁺/H₂

Métal de l'électrode	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
η_{c0} (en V)	- 0,01	- 0,1	- 0,4	- 0,5	- 0,8	- 1,4
Type	rapide	Lent				très lent

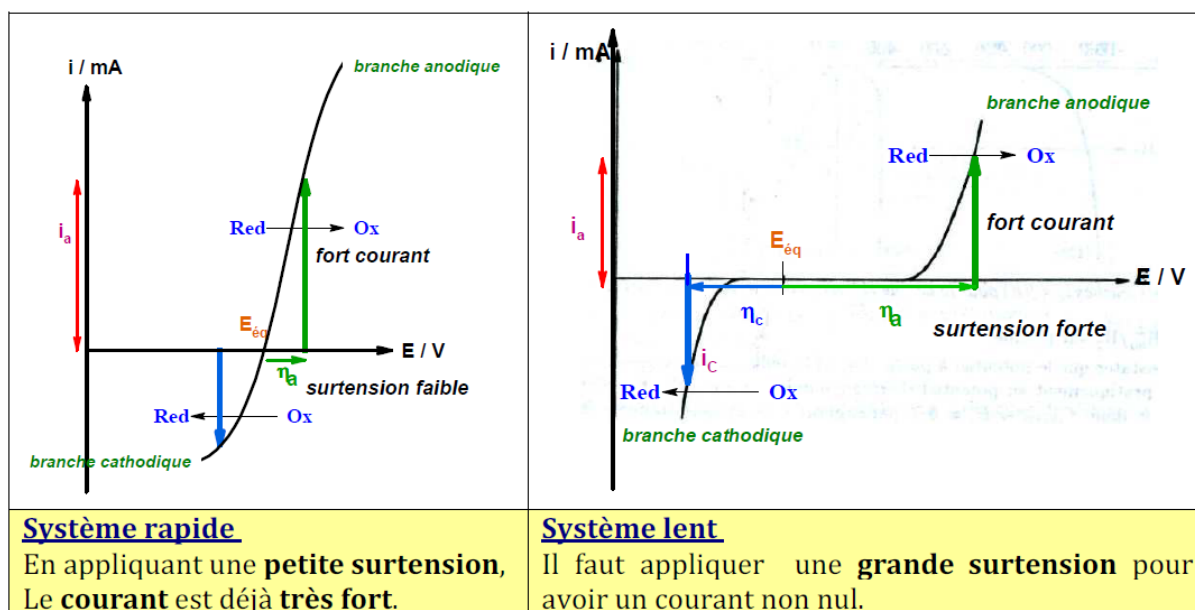
Surtensions anodiques de seuil du couple O₂/H₂O

Métal de l'électrode	Pt	Ti ₂ O ₃	PbO ₂
η_{a0} (en V)	0,2	0,3	0,6
Type	lent		

1.3.3 Polarisation d'une électrode : surtension.

Par définition, la **surtension électrochimique**, notée η (« éta ») à intensité donnée, est la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité (donc une réaction électrochimique) mesurable et celle du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel donné par la relation de Nernst).

Ainsi, pour **un système rapide**, la **surtension est très faible**, d'après ce que nous avons vu. En revanche pour un **système lent**, elle possède souvent une **valeur notable** (il faut s'éloigner de E_{éq} pour observer un courant d'oxydation ou de réduction).



Par définition la **surtension est** : $\eta = V_{\text{appliquée}} - E_{\text{éq}}$

Le comportement des surtensions à la limite $I \rightarrow 0$ permet de différencier systèmes lents et systèmes rapides. Pour ces derniers, η s'annule lorsque le courant I s'annule. En revanche, pour un système lent, η_a et η_c peuvent être non nulles même si l'intensité I est nulle.

η_a est la **surtension anodique** : elle est POSITIVE

η_c est la **surtension cathodique** : elle est NEGATIVE

1.3.4 courant limite de diffusion: Paliers de diffusion.

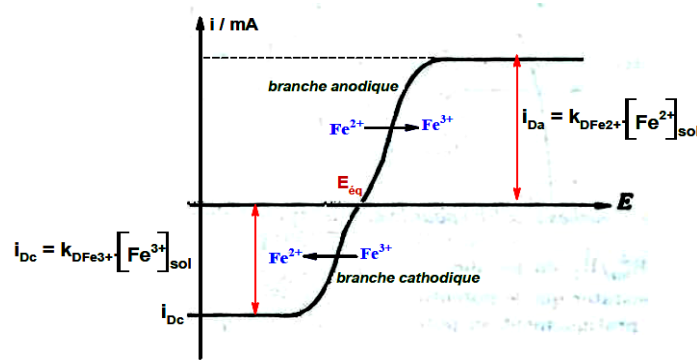
Pour que la réaction puisse avoir lieu, il est nécessaire que l'électrode soit alimentée en réactif. Ceci n'est pas un problème lorsque le réactif est le solvant ou le métal constituant l'électrode mais peut l'être lorsque **le réactif est un soluté**. En effet, si les réactifs parviennent à l'électrode plus lentement qu'ils ne sont consommés par la réaction, la vitesse de celle-ci sera limitée par la quantité de réactifs disponibles, ce qui se traduira, sur les courbes intensité-potentielle, par un palier horizontal ; l'intensité du courant étant proportionnelle à la vitesse de réaction.

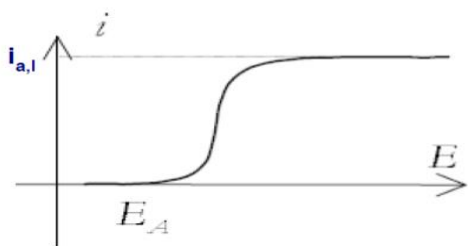
Dans la pratique, sauf agitation mécanique (convection), les réactifs parviennent à l'électrode par diffusion : nous parlerons donc de **palier de diffusion**. Il est alors possible de montrer que le courant anodique (resp. cathodique) maximal est proportionnel à la surface de l'électrode immergée et à la concentration en réducteur (resp. oxydant) :

$$i_{D,ox} = k_{red}S[Red]$$

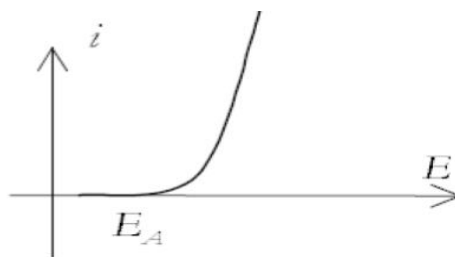
$$i_{D,Red} = k_{ox}S[Ox]$$

Exemple :

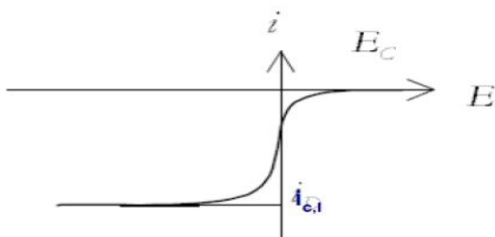




branche anodique d'une espèce oxydable soluble



branche anodique d'une espèce oxydable insoluble



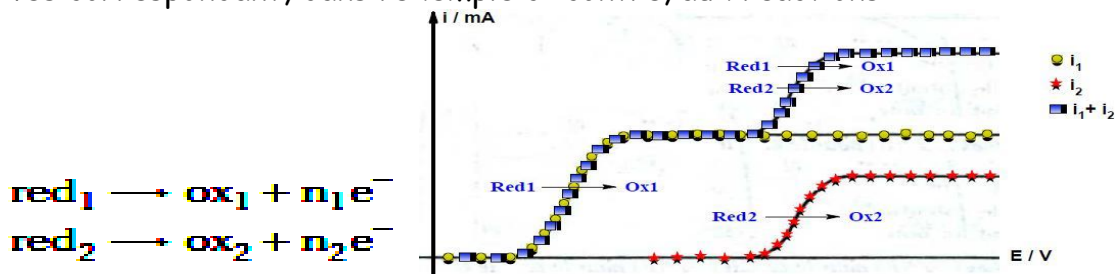
branche cathodique d'une espèce réductrice soluble



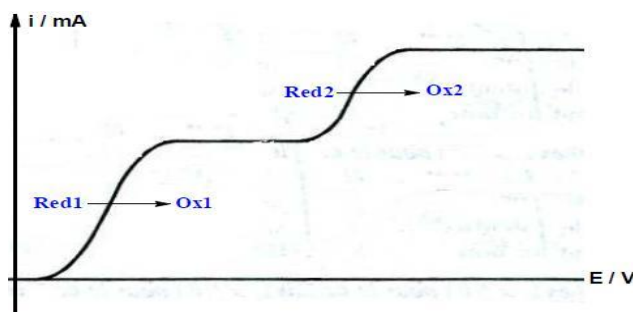
branche cathodique d'une espèce réductrice insoluble

1.3.4 Vagues successives

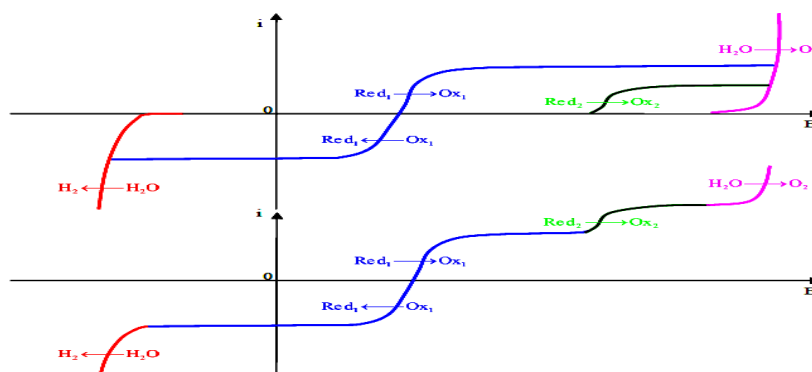
Lorsque plusieurs espèces sont susceptibles de réagir à une électrode, les courants correspondants s'ajoutent ; la courbe intensité-potential présente alors des vagues successives correspondant, dans l'exemple ci-contre, aux réactions :



Ce qui se traduit par l'allure suivante où l'on observe deux vagues successives.



Autre exemple :



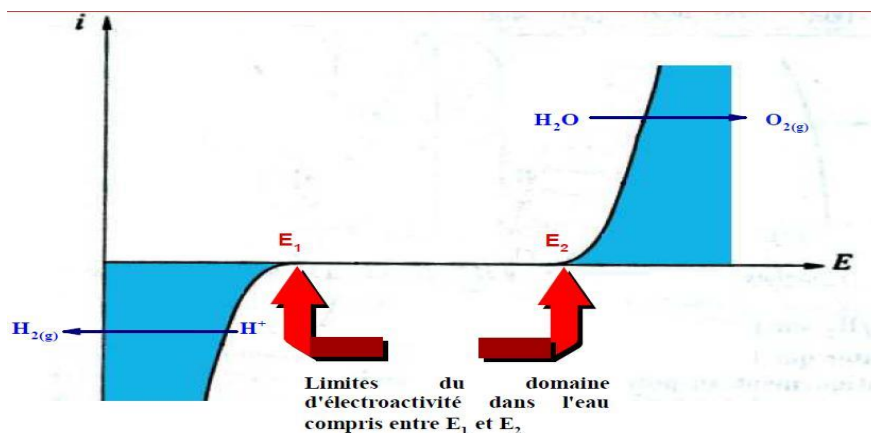
Les courbes $i = f(E)$ de plusieurs systèmes présents au niveau d'une électrode sont représentées en haut de la figure. L'intensité globale qui traverse l'électrode (représentée en bas de la figure) apparaît comme la somme (algébrique) des intensités des différents couples.

Dans tous les cas, on ne peut aller au delà du mur du solvant.

Remarque : on indique, sur le graphe, les transformations qui sont à l'origine des différentes « vagues » sur la courbe $i = f(E)$. Cependant, à un potentiel donné, plusieurs oxydations ou réductions peuvent intervenir.

Par exemple **dans le domaine où l'on envisage la transformation $Red_2 \rightarrow Ox_2$, il faut également tenir compte de $Red_1 \rightarrow Ox_1$. De même lorsque l'on envisage l'oxydation de l'eau, les deux oxydations précédentes interviennent.**

1.3.5 Mûr du solvant et espèces électroactives dans l'eau



On appelle «**mur du solvant** » les deux branches correspondant à la réduction et à l'oxydation du solvant. Entre ces deux branches, il n'y a pas de réduction et d'oxydation du solvant. C'est le domaine d'électroactivité du solvant. Celui de l'eau s'étend sur 2 V environ.

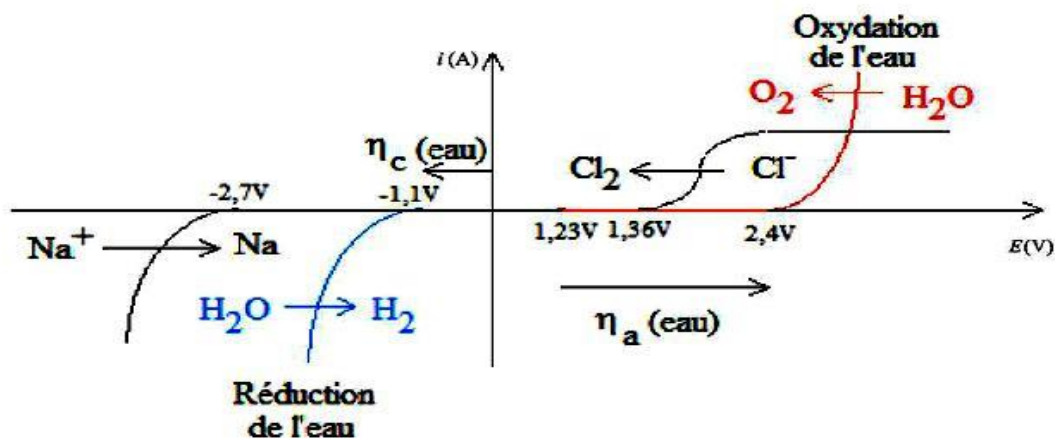
Toute espèce dont la courbe intensité-potentiel est située hors de ce domaine ne peut réagir à l'électrode correspondante : elle est dite électro inactive.

Une espèce est donc électroactive dans l'eau si sa courbe intensité-potentiel est située entre celles de l'eau.

» La largeur du domaine d'électroactivité de l'eau dépend de la nature des électrodes utilisées. Il est le plus étroit avec des électrodes de platine.

» Les courbes anodique et cathodique de l'ion sulfate SO_4^{2-} sont situées hors du domaine de l'eau. Cet ion étant électro-inerte, il est fréquemment utilisé comme électrolyte.

Dans l'exemple ci-dessous, Na^+ n'est pas électroactif alors que Cl^- ne l'est que pour un potentiel d'électrode suffisamment faible.



2 Utilisation des courbes intensité - potentiel

2.1 Prédiction des réactions

Potentiel mixte

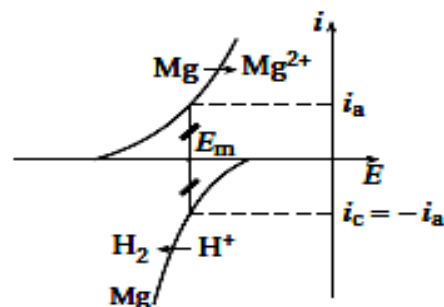
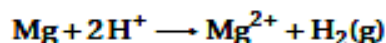
On met en présence red_1 et ox_2 , appartenant aux couples ox_1/red_1 et ox_2/red_2 .

D'un point de vue thermodynamique, la réaction $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$ est quantitative si $E_{2\text{éq}} > E_{1\text{éq}}$.

Elle sera effectivement observée si sa vitesse est notable, c'est-à-dire s'il existe un potentiel E_m , appelé potentiel mixte, tel que $i_c(E_m) = -i_a(E_m)$.

Exemple : action des acides sur les métaux.

L'existence d'un potentiel mixte permet de prévoir l'attaque du magnésium ; on observe un dégagement de dihydrogène au niveau du métal magnésium :

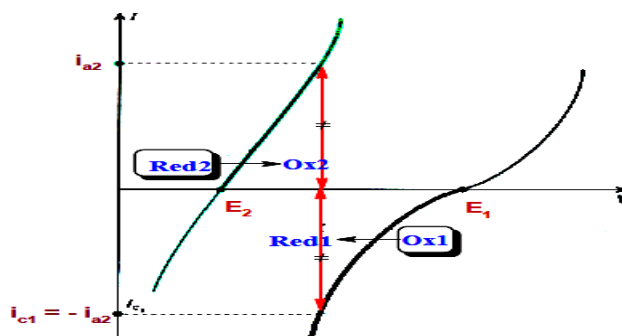


Cémentation

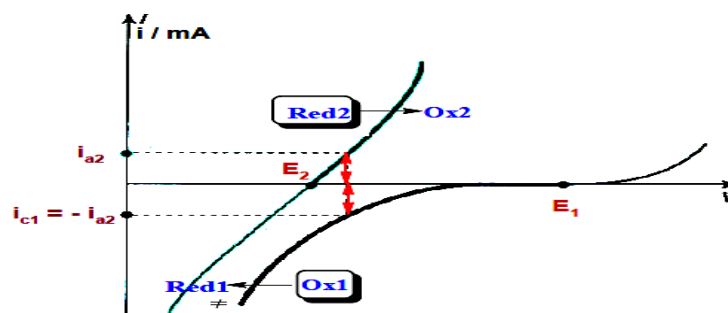
La cémentation est la réaction de réduction d'un cation métallique par un autre métal.

Cette réaction n'est possible que s'il existe un potentiel mixte.

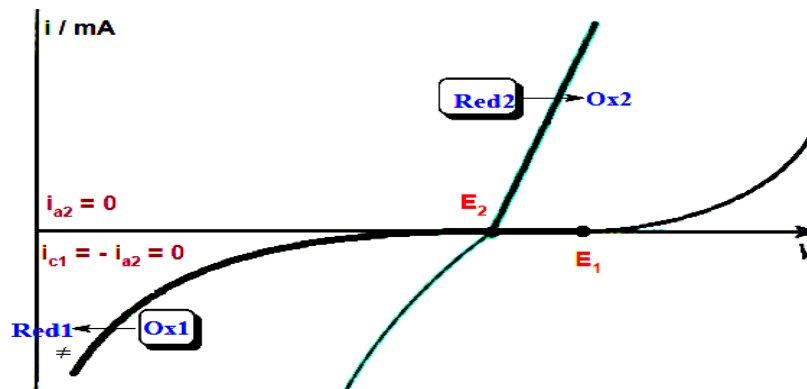
Illustrations



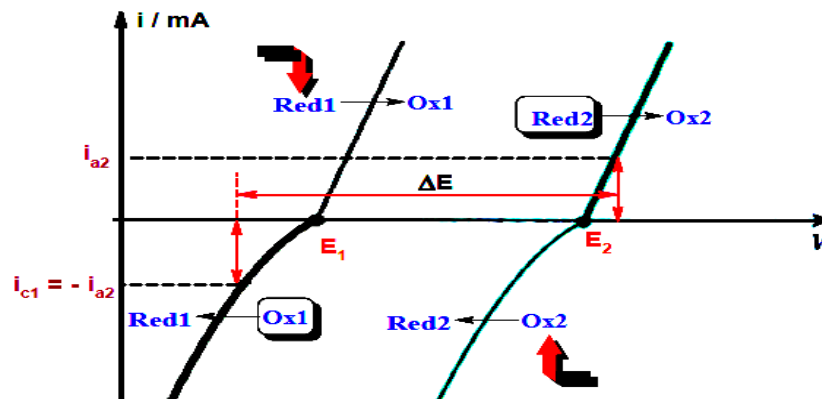
Réaction naturelle : $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$ Rapide



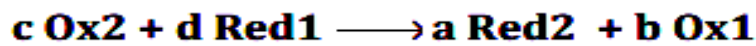
Réaction naturelle : toujours $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$
Mais elle est lente



Réaction naturelle : toujours $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$
Mais elle est infiniment lente



Réaction naturelle : ce n'est plus la même : c'est, cette fois :



Si l'on veut qu'ait lieu la réaction $a \text{ Red2} + b \text{ Ox1} \longrightarrow c \text{ Ox2} + d \text{ Red1}$, il faut effectuer une électrolyse, par exemple avec en appliquant une différence de potentiel ΔE , qui correspond au courant i_{a2} .

Chapitre III : Phénomènes de corrosion humide

1. Réactions électrochimiques : Définition

La corrosion de façon générale est l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant.

Les métaux au degré d'oxydation zéro sont, à quelques exceptions près, thermodynamiquement instables : ils sont oxydés par l'oxygène, mais la réaction est extrêmement lente. Ils sont aussi oxydés par l'eau. La réaction d'oxydation d'un métal par l'eau est beaucoup plus rapide que la réaction d'oxydation par l'oxygène, bien que cette dernière soit thermodynamiquement plus favorable (voir le diagramme potentiel-pH de l'eau ci-dessous). L'oxydation d'une pièce métallique par l'eau est appelée corrosion humide. Elle concerne les pièces partiellement ou complètement immergées, mais aussi les pièces soumises à l'humidité atmosphérique. La corrosion humide est un phénomène électrochimique. Les deux réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface du métal sont l'oxydation du métal, et la réduction de l'eau.

Par exemple pour le fer, les deux réactions élémentaires sont :



La réaction de réduction de l'eau peut être écrite explicitement avec l'eau :



Pour les calculs de potentiel, il faudra néanmoins utiliser la première forme, afin d'utiliser le potentiel standard du couple H^{+}/H_2 égal à 0 V.

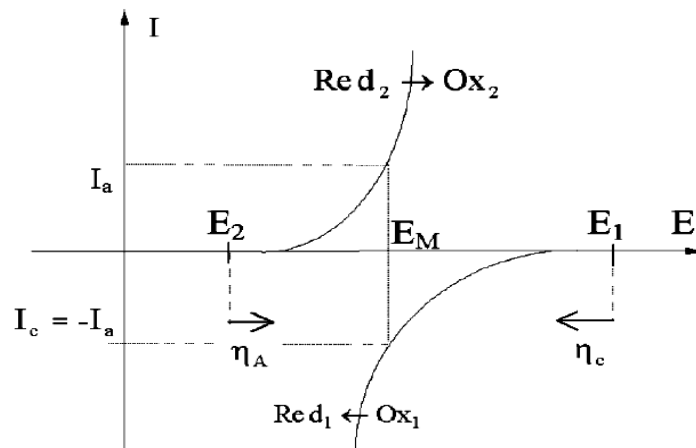
L'ion ferreux est transformé en un mélange d'hydroxyde et d'oxyde de fer, appelé communément la **rouille**.

2. Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.

Nous allons donc à présent nous intéresser non plus à des couples pris séparément mais à des réactions entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre.

Thermodynamiquement, une réaction sera spontanée lorsque le potentiel de Nernst du couple auquel appartient l'oxydant (couple 1) est supérieur à celui du couple auquel appartient le réducteur (couple 2). Cette propriété se retrouve alors sur le diagramme intensité-potentiel (i-E) regroupant les branches concernées de chacun des couples.

Dans le cas, le plus fréquent, si $E_2 + \eta_a < E_1 + \eta_c$ (avec η_a et η_c les surtensions à vide), nous obtenons une transformation spontanée (réaction rapide).



En effet, lorsque la réaction se déroule, le courant anodique est égal (en valeur absolue) au courant cathodique, ce qui impose le potentiel des électrodes, appelé potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

3. Étude thermodynamique

Un métal est oxydé par l'eau si son potentiel (de Nernst) est inférieur à celui de l'eau

$$E_{M^+/M} < E_{H^+/H_2} \quad (4)$$

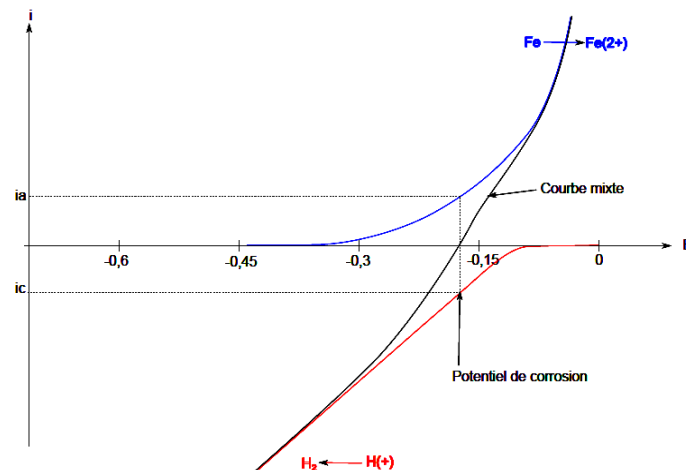
Le potentiel de l'eau dépend du pH, et celui du métal aussi en cas de formation d'hydroxyde métallique. On utilise donc un diagramme potentiel-pH pour savoir si un métal peut subir une corrosion. Dans le cas du fer, on voit que l'eau est un oxydant quelque soit le pH. Cependant, la différence de potentiel augmente lorsque le pH diminue. En milieu acide, le pouvoir oxydant de l'eau est donc plus grand. Si l'on plonge un petit morceau de fer dans un acide fort concentré, on peut observer la formation de bulles d'hydrogène, et la destruction de la pièce se fait assez rapidement. Pour le zinc, la différence de potentiel est plus grande que pour le fer. D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du zinc est donc plus favorable que celle du fer. En revanche, le cuivre n'est pas oxydé par l'eau, mais il l'est par l'oxygène. De même, l'argent et l'or ne subissent pas d'oxydation par l'eau. Ces trois métaux sont les moins oxydables, et sont d'ailleurs les seuls que l'on rencontre dans les roches à l'état natif (non oxydés). L'aluminium est extrêmement oxydable, du moins d'un point de vue thermodynamique.

4. Étude cinétique

Les processus de corrosion, même s'ils sont thermodynamiquement favorables, sont généralement très lents. Dans le cas du fer, la corrosion est tout de même assez rapide pour induire la formation de rouille en quelques jours, surtout en milieu marin. En milieu acide, la corrosion est encore plus rapide.

Revenons à la corrosion humide du Fer dans l'eau :

La réaction prépondérante dans la branche cathodique est la réduction de l'eau, mais on voit qu'elle est très lente. La réduction de l'eau sur le fer est lente, alors qu'elle est rapide sur le platine. Dans la branche anodique, la réaction prépondérante est l'oxydation du fer, qui est aussi lente. Cette courbe courant-potentiel fait intervenir deux couples différents : c'est un système mixte. Dans ce cas, le potentiel à l'équilibre est appelé **potentiel mixte** ou **potentiel de corrosion**. Pour comprendre cette courbe, il faut imaginer d'une part l'oxydation du fer toute seule, d'autre par la réduction de l'eau toute seule. La courbe de polarisation résultante est la somme des deux courbes courant-potentiel.



Dans la zone anodique ($i > 0$) de la courbe mixte, la réaction prépondérante est l'oxydation du fer, mais il y a aussi une réduction de l'eau. Au point de courant nul, les deux réactions ont la même vitesse. Cette courbe est appelée **courbe de polarisation** de l'électrode de fer. Lorsqu'une pièce en fer est plongée dans l'eau, le courant électrique global est nul. On a donc un courant anodique opposé au courant cathodique :

$$i_a = -i_c \quad (5)$$

Ce courant est appelé **courant de corrosion**. Il quantifie la vitesse à laquelle la corrosion de la pièce se fait. Le potentiel de la pièce, qui peut être mesuré avec une électrode de référence, est appelé potentiel de corrosion. Le courant de corrosion n'est pas directement accessible sur une courbe courant-potentiel mixte. Il peut néanmoins être obtenu comme un paramètre de modélisation des courbes.

Les ordres de grandeur des **densités de courant de corrosion** pour le fer sont :

$$j = 30 \text{ mA / cm}^2 \quad \text{pour pH} = 0 \quad (6)$$

$$j = 0,1 \text{ mA / cm}^2 \quad \text{pour pH} = 7 \quad (7)$$

La corrosion est donc beaucoup plus rapide en milieu acide. Dans un acide fort concentré, le dégagement gazeux d'hydrogène est visible.

La présence d'une forte concentration en oxygène dans l'eau peut aussi augmenter la vitesse de corrosion. Dans ce cas, la courbe de réduction de l'oxygène s'ajoute à la courbe cathodique précédente.

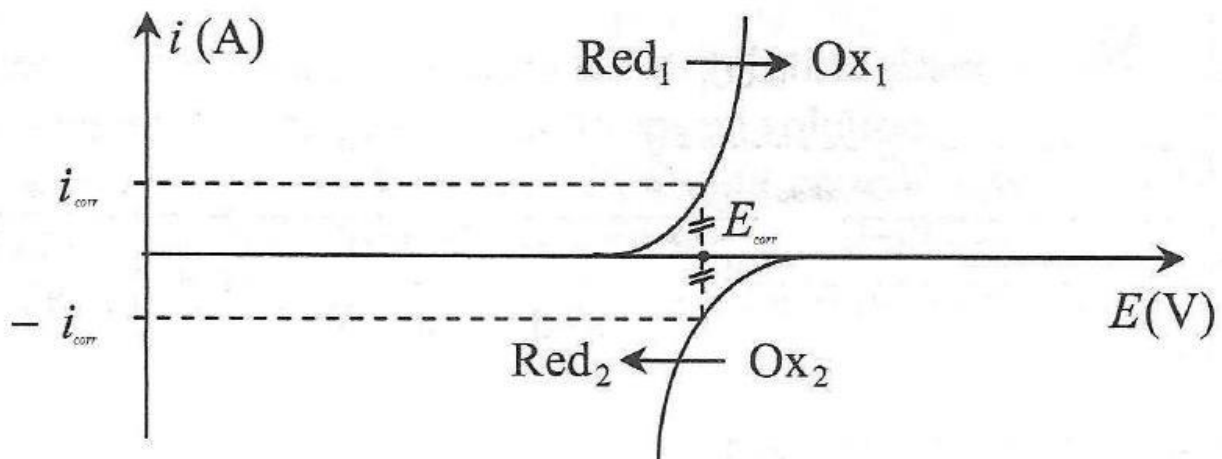
II Les différentes formes de corrosion

Il existe différents types de corrosion humide et nous nous intéresserons à deux d'entre elles, la **corrosion uniforme** et la **corrosion différentielle** (ou par aération différentielle).

I. Corrosion uniforme

1.1 Principe

Dans ce cas, toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut soit passer en solution sous forme de cations, soit se recouvrir d'une couche d'oxyde (ou d'hydroxyde). C'est un phénomène d'oxydoréduction spontanée, le métal étant oxydé par l'eau (sous forme H^+ en milieu acide) ou le dioxygène dissous (en milieu neutre oxygéné). Le potentiel mixte est alors appelé **potentiel de corrosion** E_{corr} et le courant anodique **courant de corrosion** i_{corr} .

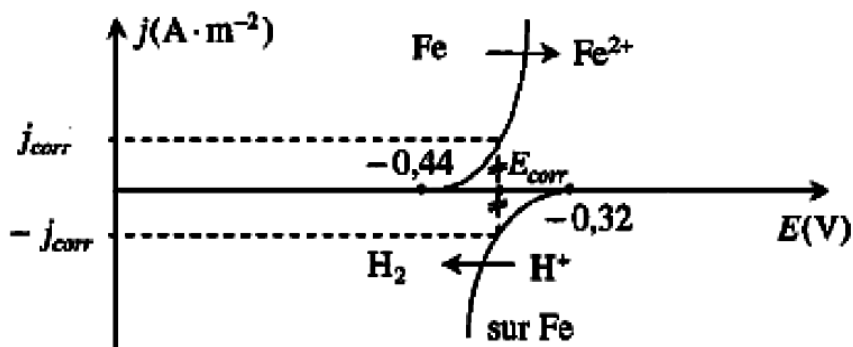


Remarque :

- Il est aussi possible de définir la densité de courant de corrosion comme le rapport du courant de corrosion sur la surface de l'électrode.
- Compte tenu de la nature du réducteur, il n'y a pas de limitation due à la diffusion du réducteur.
- Dans le cas où l'oxydant est l'eau, il n'y a pas non plus de limitation due à la diffusion. En revanche, dans le cas du dioxygène, celui-ci peut venir à manquer.

1.2 Exemple : corrosion du fer en milieu acide ou neutre oxygéné

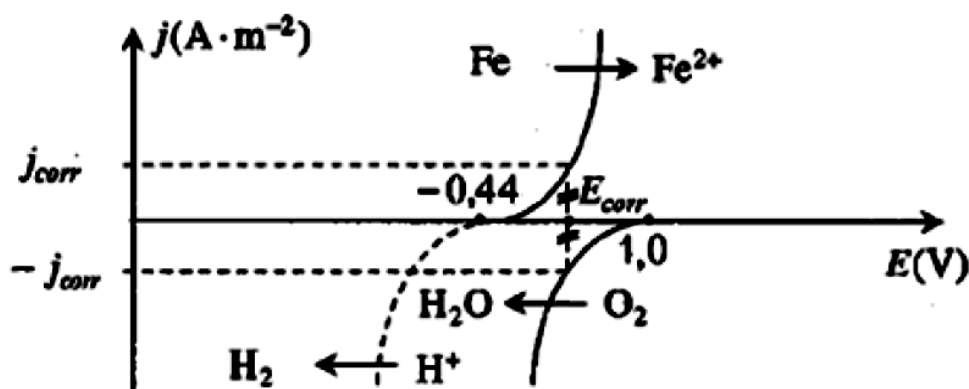
Pour illustrer le phénomène de corrosion uniforme, intéressons-nous au cas classique du fer, réducteur du couple Fe^{2+}/Fe de potentiel standard $E^\circ_1 = -0,44 \text{ V}$, supposé rapide. Dans un premier temps, supposons le fer présent dans une solution de $\text{pH} = 1$ à la concentration 1 mol/L . Il pourra donc a priori être oxydé par les ions oxonium, oxydant du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ de potentiel standard $E^\circ_2 = 0 \text{ V}$; et pour lequel la surtension cathodique sur le fer a pour valeur $\eta_c = -0,26 \text{ V}$. Le potentiel de Nernst du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ est donc $E_2 = -0,06 \text{ V}$; et la branche cathodique du diagramme i - E débutera à $E_c = E_2 + \eta_c = -0,32 \text{ V}$. Nous obtenons donc l'allure suivante :



Le fer sera donc corrodé par les ions oxonium à $\text{pH} = 1$.

Cependant, compte tenu de la surtension, à $\text{pH} = 3$, $E_2 = -0,44 \text{ V} = E^\circ_1$: la corrosion ne pourra plus se produire.

Cependant, dans ces conditions, le dioxygène dissous dans l'eau permet d'expliquer l'oxydation du fer. En effet, à $\text{pH} = 3$, le potentiel de Nernst du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ est $E_3 = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,05 \text{ V}$; ce qui mène au diagramme suivant, en tenant compte de la surtension cathodique pour le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$



Le fer est bien toujours oxydé. Cependant, cette corrosion peut alors ne plus être uniforme, suivant l'alimentation en dioxygène du système.

1.3 Facteurs Aggravants la corrosion

Il existe un certain nombre de facteurs aggravants à la corrosion :

- La **nature du métal** (ou de l'alliage) est évidemment le premier facteur à prendre en compte. Nous verrons plus tard que cela permet de limiter éventuellement la corrosion en associant judicieusement des métaux.
- La **température** : elle tend à augmenter la vitesse de corrosion (industriellement, on considère qu'une augmentation de 10 à 20°1 peut doubler cette vitesse). De plus, une température élevée favorise la diffusion du dioxygène, permettant une meilleure alimentation en oxydant de la zone corrodée. Cependant, la solubilité du dioxygène est plus faible à haute température, limitant cet effet.
- La présence d'autres ions (et notamment d'halogénures, modifiant la nature de la corrosion).
- Lorsque le métal est en mouvement par rapport au fluide, cette vitesse est évidemment aussi un facteur aggravant.
- La présence de gaz dissous peut aussi être un facteur aggravant, par exemple le dioxyde de carbone qui va modifier le pH de la solution.
- Dans la pratique, toute cause d'hétérogénéité (métaux différents, variation de composition, surfaces différentes des électrodes (provoquant une densité de courant très importante à l'une des électrodes), accidents de surface...)

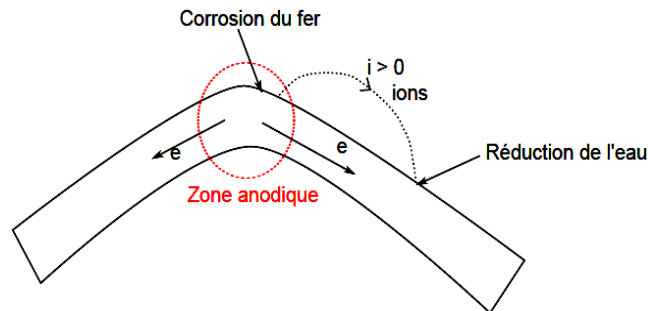
Cette liste n'est évidemment pas exhaustive et des conditions expérimentales particulières pourront amener d'autres facteurs aggravants.

II. Corrosion différentielle

La corrosion différentielle provient d'une hétérogénéité du métal ou du milieu. Certaines parties de la pièce métallique sont soumises à l'oxydation, alors que d'autres sont le siège de la réduction de l'eau ou de l'oxygène dissout.

2.1 Corrosion différentielle par hétérogénéité du support

Les hétérogénéités dans une pièce formée d'un seul métal proviennent de son usinage, ou des contraintes appliquées lors de l'assemblage des pièces. En particulier, les zones ayant subi de fortes contraintes mécaniques peuvent avoir une structure microscopique différente (phénomène d'écrouissage), qui modifie le potentiel d'oxydoréduction de la surface. Les zones d'écrouissage subissent plus facilement une corrosion que le reste de la pièce. Il se forme alors une pile, appelée pile de corrosion, dont l'anode est constituée par ces zones.



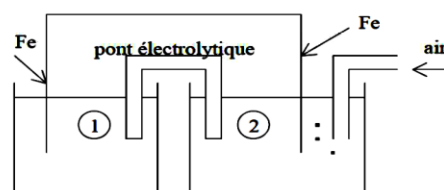
Entre les zones anodiques et cathodiques, il y a d'une part un courant électronique dans le métal, d'autre part un courant ionique dans le milieu. Ce phénomène est donc d'autant plus efficace que l'eau est conductrice. Dans l'eau de mer, la corrosion différentielle se fait très facilement. La corrosion est alors localisée, ce qui est bien plus nocif qu'une corrosion uniforme, car la tenue mécanique de la pièce peut être très vite réduite aux endroits de la corrosion.

2.2 Corrosion différentielle par aération différentielle

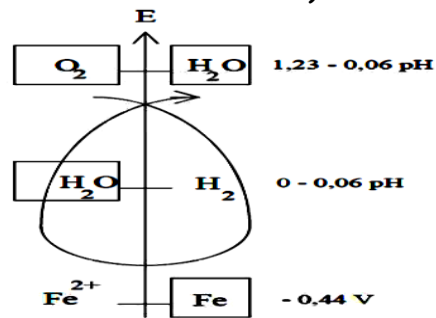
La corrosion par aération différentielle se produit lorsqu'un même matériau est en contact avec deux milieux de teneurs en oxydant différentes. Par exemple, si un piquet est planté dans la terre ou la vase, la partie proche de la surface est en contact avec plus de **dioxygène** que la partie profonde, il peut donc se créer une pile entre la partie profonde et la partie en surface. La corrosion par aération différentielle se rencontre aussi pour les pièces immergées, lorsque la concentration en dioxygène évolue avec la profondeur. C'est parfois le cas des coques de bateaux. La couche d'eau proche de la surface est plus riche en oxygène que les couches profondes. Il peut y avoir corrosion au niveau de la ligne de flottaison.

Le problème d'aération différentielle peut se poser lorsqu'une pièce n'est peinte qu'en partie, ou lorsque la peinture est rayée.

Afin de mieux cerner le problème et de situer la zone qui va se corroder, considérons la pile d'Evans, constituée de deux demi-piles identiques formées d'une électrode de fer plongeant dans une solution contenant des ions Fe^{2+} dont la concentration est la même dans les deux demi-piles.



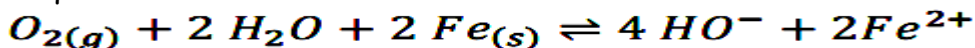
Thermodynamiquement, nous pouvons résumer la situation sur une échelle de potentiels de Nernst (les espèces présentes sont encadrées) :



La présence de dioxygène provoque une augmentation du potentiel de l'électrode 2 qui sera donc supérieur à celui de l'électrode 1. En conséquence, les réactions ayant lieu aux deux électrodes seront les suivantes :

- **Electrode 1** : $Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$
- **Electrode 2** : $O_2(g) + 2 H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4 HO^-$

L'équation bilan sera donc :



Nous pouvons donc constater que sur une pièce métallique, l'oxydation (la corrosion) se déroule dans la zone la moins aérée.

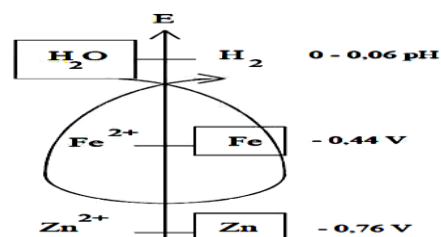
Nous constatons donc que sur une pièce métallique, l'oxydation (la corrosion) se déroule dans la zone la moins aérée.

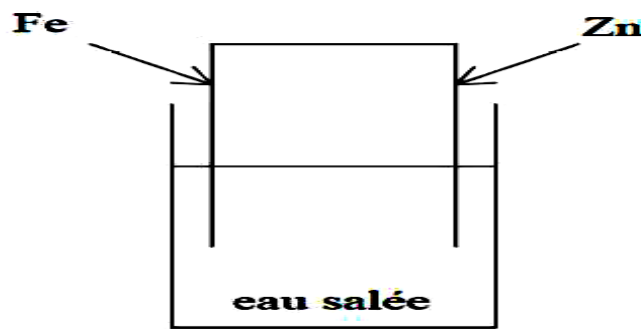
2.3 Pile de corrosion hétérogène et corrosion différentielle (Contact entre deux métaux)

Une pile de corrosion est une pile (souvent non désirée) dont les deux électrodes sont en contact, provoquant la corrosion du métal constituant l'une des deux électrodes.

La corrosion différentielle survient aussi lorsque deux métaux différents sont en contact. Le métal dont le potentiel est le plus bas subit une oxydation, l'autre métal est le siège d'une réduction de l'eau.

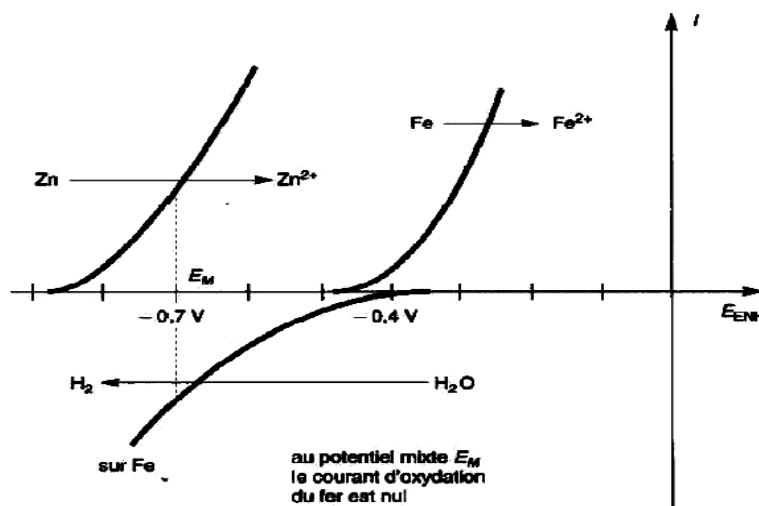
Considérons l'exemple du contact Fer-Zinc. Le diagramme potentiel-pH montre que le potentiel du zinc est plus bas que celui du fer. Cette différence de potentiel apparaît entre deux électrodes en fer et en zinc plongées dans une solution salée, ou une solution acidifiée.





Nous constatons alors que le fer n'est oxydé, au contraire du zinc. Le zinc protège le fer de l'oxydation. L'anode sera donc à présent l'électrode de zinc et la cathode, siège de la réduction de l'eau, sera constituée de l'électrode de fer. Ainsi, **lorsqu'une pile de corrosion est constituée de deux métaux, c'est le plus réducteur des deux (appartenant au couple ayant le potentiel le plus bas) qui subit la corrosion.**

Nous retrouvons le résultat thermodynamique à travers la courbes courant-potential de cette pile zinc-fer et pouvons de plus constater que la réaction sera rapide.



Au potentiel mixte E_M le courant d'oxydation du fer est nul seul donc le métal Zinc est oxydé (corrodé)

III Protections contre la corrosion

Il existe un certain nombre de méthodes de protection contre la corrosion et nous allons en envisager quelques unes en considérant que le métal protégé est le fer (ce qui est le cas le plus courant). Ces méthodes sont évidemment adaptables aux autres métaux.

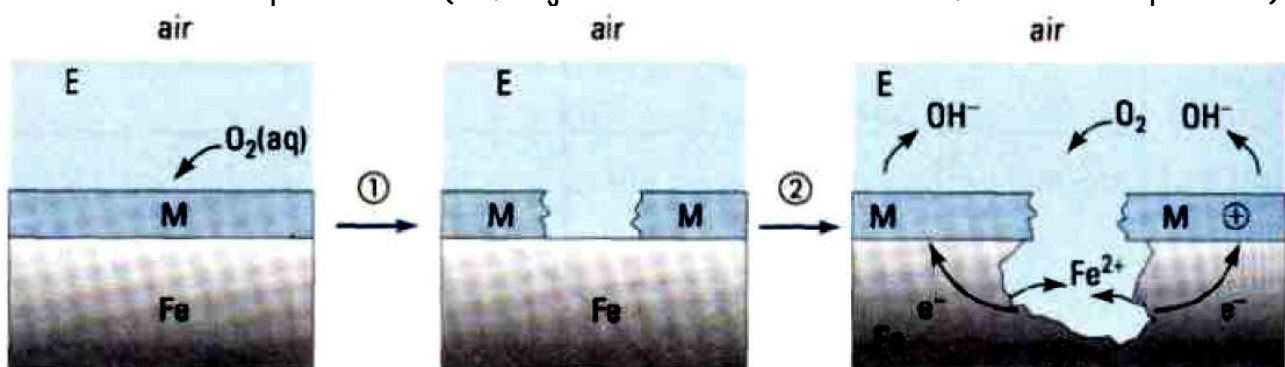
3 1 Revêtement

3.1.1 Non métallique

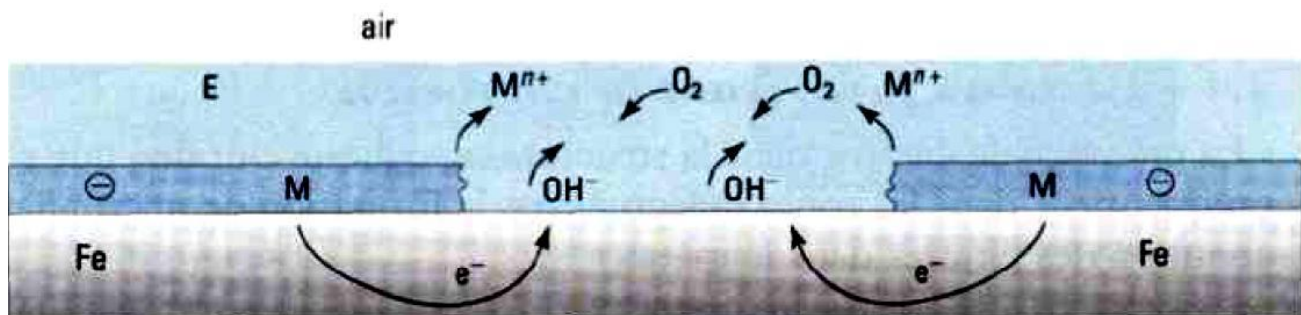
La méthode la plus simple consiste à recouvrir le fer d'un revêtement. Il est parfois possible de choisir un revêtement non métallique (peinture, laquage, films plastiques, céramique etc.) mais cette protection n'est pas toujours envisageable (pour des températures élevées, par exemple) et présente l'inconvénient de laisser le métal nu et sans protection lorsqu'elle se détériore (choc, coupure, vieillissement etc.)

3.1.2 Métallique

Il est aussi possible de déposer une couche d'un autre métal résistant mieux (moins réducteur) ou moins bien (plus réducteur) à la corrosion, par électrolyse (chromage, nickelage, électrozingage) ou par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc : il se forme un alliage Zn - Fe en surface). Si le métal déposé est **moins réducteur** que le fer, il le protégera en l'absence de toute rayure mais dès qu'une rayure sera faite sur la surface du métal laissant le fer au contact de la solution, l'oxydation commencera et sera même accentuée du fait de la présence du métal initialement protecteur (le fer jouera le rôle d'anode sacrificielle : voir plus loin).



Si le métal déposé est **plus réducteur** que le fer, celui-ci protégera le fer. Si une rayure se forme, le fer sera protégé, le métal constituant là aussi une anode sacrificielle.

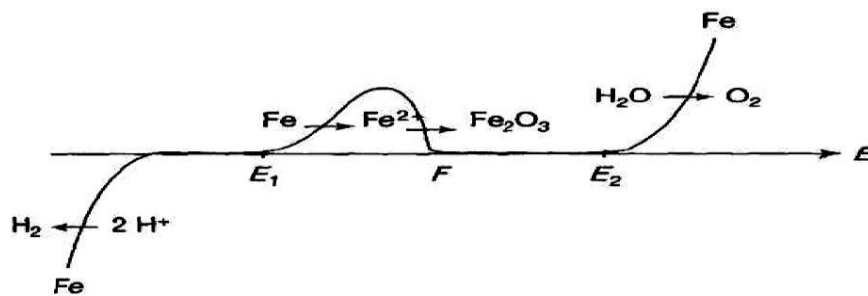


Dans le cas d'un dépôt de zinc sur du fer, le zinc n'est pas dans sa zone d'immunité après dépôt mais sera passivé par une couche d'hydroxyde de zinc. En cas de rayure peu profonde, le zinc est découvert et reforme à l'endroit rayé une couche d'hydroxyde protectrice. Dans le cas d'une rayure profonde, le zinc va s'oxyder à la place du fer découvert (anode sacrificielle).

3.2 Protection anodique par passivation

Le métal subit un traitement oxydant (par un oxydant puissant) afin de la placer dans sa zone de passivation et de former un oxyde isolant, solide et recouvrant bien le métal. Cette protection est cependant fragile et ne résiste pas à des rayures qui mettraient le métal à nu.

Analysons le phénomène de passivation grâce à la courbe $i - E$ d'un acier usuel, l'électrolyte étant de l'acide sulfurique, l'électrode de travail étant en acier et la contre électrode en platine :



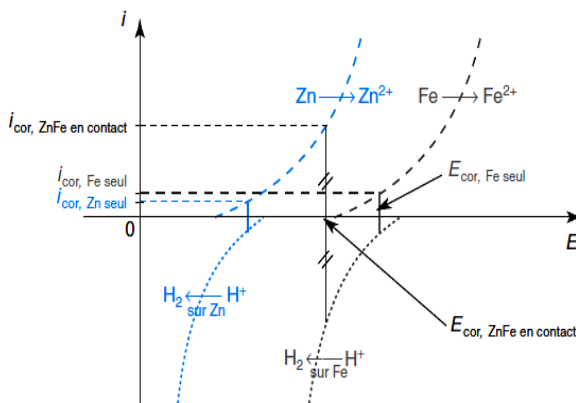
Nous pouvons alors distinguer 3 zones :

- $E < E_1$: immunité du fer
- $E_1 < E < F$: corrosion du fer. Le potentiel F est appelé potentiel de Flade et correspond à la surface du fer totalement recouverte par un film protecteur d'oxyde Fe_2O_3
- $F < E$: passivation du fer

3.3 Anode sacrificielle

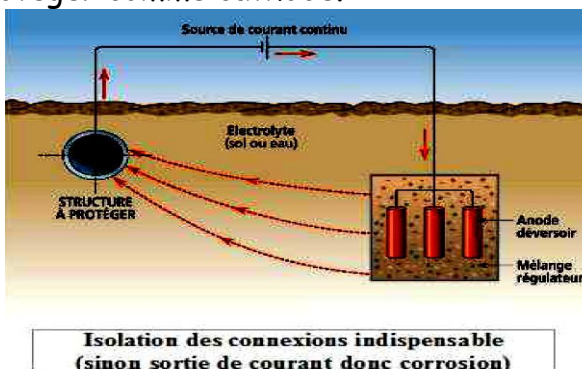
Le fer est ici lié électriquement à un métal plus réducteur (en général du zinc ou du magnésium). On réalise ainsi une pile de corrosion et ce sera donc le métal plus réducteur que le fer qui s'oxydera : ce métal sera donc sacrifié (d'où le nom de la méthode) et devra être renouvelé régulièrement. Cette méthode est particulièrement simple à mettre en œuvre puisqu'il suffit de souder des pièces de zinc sur la structure métallique pour la protéger.

Ainsi, en reprenant le diagramme i - E déjà vu (cf 2.3), nous constatons que le zinc pourra s'oxyder à la place du fer.

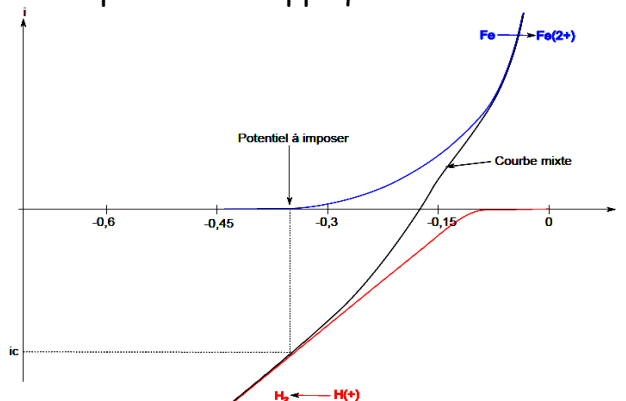


3.4 Protection électrochimique par courant imposé

La protection par courant imposé permet de protéger certaines pièces très sensibles ou d'accès difficile, comme des canalisations en contact avec un milieu corrosif. Elle consiste à faire circuler un courant cathodique en abaissant le potentiel de la pièce. Il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de l'oxygène sur la pièce, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Cela revient à faire une électrolyse de l'eau en se servant de la pièce à protéger comme cathode.



La courbe courant-potentiel permet de voir le courant à fournir pour protéger la pièce contre toute oxydation et le potentiel à appliquer.



Chapitre IV : Énergie chimique et énergie électrique : conversion et stockage

I Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles

Une pile électrochimique est un dispositif transformant de l'énergie chimique en énergie électrique au moyen de réactions d'oxydoréduction.

I.1 Rappel fonctionnement d'une pile électrochimique

On appelle force électromotrice la tension à vide mesurée aux bornes de la pile, positive.

Soit une pile constituée de deux demi-piles, 1 et 2, faisant intervenir les couples OX_1/Red_1 (n_1) et OX_2/Red_2 (n_2)

Supposons $E_2 > E_1$. On a alors $E = E_2 - E_1 > 0$.

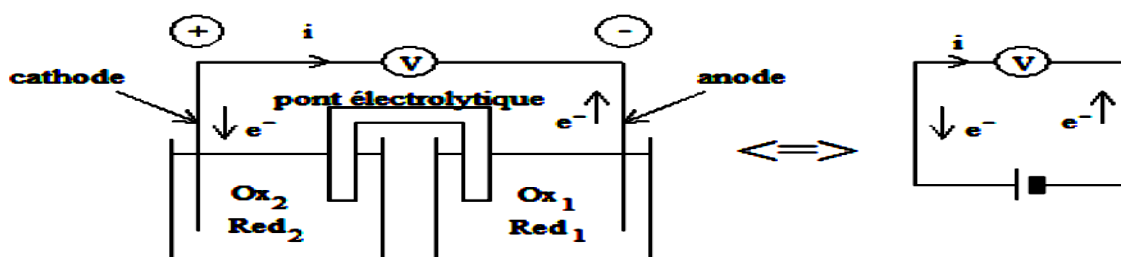
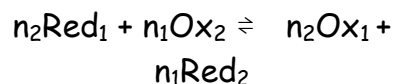
Lorsqu'on ferme le circuit (même par un voltmètre), il y a échange d'électrons, qui passent de la borne de potentiel le moins élevé (borne \ominus) à celle de potentiel le plus élevé (borne \oplus), c'est-à-dire ici de 1 vers 2.

Il y a donc une « production » d'électron (oxydation) à la borne 1 (anode) et une « consommation » (réduction) à la borne 2 (cathode).

Les demi-équations se déroulant aux électrodes sont donc :

- Borne 1 : $Red_1 \rightleftharpoons OX_1 + n_1e^-$
- Borne 2 : $OX_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$

Ce qui mène à l'équation de fonctionnement :



En résumé, pour $E_2 > E_1$,

- Borne 1 : borne \ominus
 - Oxydation : $Red_1 \rightleftharpoons OX_1 + n_1e^-$
 - Anode
- Borne 2 : borne \oplus
 - Réduction : $OX_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$
 - Cathode
- Equation de fonctionnement : $n_2Red_1 + n_1OX_2 \rightarrow n_2OX_1 + n_1Red_2$

NB : Cette réaction est spontanée.

Les concentrations évoluent alors de telle sorte que E_1 augmente et E_2 diminue : la pile cesse alors de fonctionner lorsque $E_1 = E_2$.

I.2 Approche thermodynamique

I.2.1 Travail électrique

- Premier principe

La conversion d'énergie chimique en énergie électrique se fait au moyen de piles, déjà étudiées. D'un point de vue thermodynamique, l'écriture du premier principe (pour un système fermé) fait intervenir un type particulier de travail : un travail électrique :

$$\delta W' = edq$$

En effet, pour une charge q placée dans un région de potentiel V , l'énergie potentielle est

$$E_p = qV.$$

Le travail d'une charge dq passant de V_1 à V_2 est donc $\delta W' = -dE_p = -dq(V_2 - V_1) = dq(V_1 - V_2)$

Si on note e la différence de potentiel (force électromotrice de la pile) on retrouve

$$\delta W' = edq$$

Remarquons que $dq < 0$ (électrons), donc si $e > 0$, alors $\delta W' < 0$: le travail est réellement fourni par le système chimique. Il est alors générateur.

Si $e < 0$, alors $\delta W' > 0$, on est en mode récepteur.

L'application du premier principe donne : $dU = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q + edq$

- Deuxième principe

Le deuxième principe donne $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$.
On en déduit $\delta Q = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_c)$.

En réinjectant dans l'équation donnée par le premier principe :

$$dU = -P_{\text{ext}}dV + T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta S_c + edq.$$

Pour une évolution à $T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$ et $P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$, on utilise le potentiel thermodynamique adapté, soit l'enthalpie libre.

$$dG = d(U + PV - TS)$$

$$= dU + PdV + V dP - TdS - SdT$$

$$= (P - P_{\text{ext}})dV - (T - T_{\text{ext}})dS - T_{\text{ext}}\delta S_c + edq$$

$$= -T_{\text{ext}}\delta S_c + edq$$

$$dG - edq = -T_{\text{ext}}\delta S_c < 0$$

$$dG < edq = \delta W'. \text{ Finalement } \Delta G < W'$$

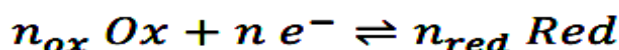
Le travail fourni à l'extérieur est $W_F = -W'$, il est tel que $W_F \leq -\Delta G$

On obtiendra une conversion optimale d'énergie chimique en énergie électrique lorsque la transformation est réversible ($\delta S_c = 0$).

En conséquence, le travail électrique reçu par le circuit sera toujours inférieur à l'énergie chimique libérée par la réaction du fait des irréversibilités.

I.2.2 Relation entre f e m et enthalpie libre réactionnelle

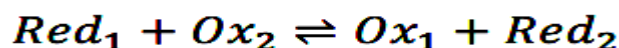
Soit un couple redox : Ox/Red vérifiant la demi-équation :



Nous admettrons que cette réaction fictive a pour enthalpie libre standard :

Comme $A^\circ = -\Delta_r G^\circ$ on a $\Delta_r G^\circ = -n F E^\circ$

Nous admettrons que ce résultat peut être étendu à la réaction spontanée



Pour laquelle n électrons sont échangés sous la forme :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

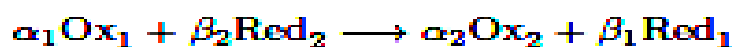
ΔE étant la force électromotrice à vide de la pile ainsi constituée on note $\Delta E = e$.

I.2.3 relation entre la constante d'équilibre et la f e m d'une pile

À la borne \oplus , on a une réduction cathodique : $\alpha_1 Ox_1 + ne^- \rightarrow \beta_1 Red_1$

À la borne \ominus , on a une oxydation anodique : $\beta_2 Red_2 \rightarrow \alpha_2 Ox_2 + ne^-$

Le bilan, pour un fonctionnement pile, donne



Si on écrit l'équation de Nernst (attention aux logarithmes népériens) :

$$E_{\oplus} = E_1^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1}^{\alpha_1}}{a_{Red_1}^{\beta_1}}$$

$$E_{\ominus} = E_2^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2}^{\alpha_2}}{a_{Red_2}^{\beta_2}}$$

Il vient

$$e = E_{\Theta} - E_{\Theta} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q_r}$$

Pour une évolution réversible, isobare et isotherme, on a

$$dG = e dq$$

$$\Delta_r G d\xi = \left[e^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{Q_r} \right] dq$$

Or $dq = -nF d\xi$.

Il vient donc

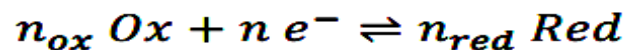
$$RT \ln \frac{Q_r}{K^{\circ}} d\xi = -nF e^{\circ} d\xi - RT \ln \frac{1}{Q_r}$$

Après simplification, il reste

$$\boxed{e^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln K^{\circ}} \quad \text{ou encore} \quad \boxed{\Delta_r G^{\circ} = -nF e^{\circ}}$$

I.2.4 Relation entre affinité chimique d'une réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu.

Soit un couple redox : Ox/Red vérifiant la demi-équation :



Nous admettrons que cette réaction fictive a pour Affinité chimique standard :

$$A^{\circ} = nFE^{\circ}$$

Pour une pile électrochimique de force électromotrice e on admettra que l'affinité chimique est : $A = nFe$

I.2.5 Capacité d'une pile

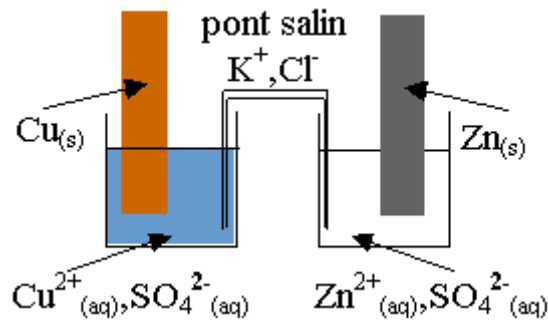
Une pile est un système hors équilibre qui évolue vers l'état pour lequel les potentiels de Nernst des deux électrodes sont égaux. Au cours de cette évolution, la pile fournit du courant (et donc de l'énergie) à un circuit extérieur. Un courant étant un débit de charges, cela signifie que la pile pourra délivrer ce courant tant que sa « réserve de charge » ne sera pas épuisée.

On appelle **capacité** d'une pile la charge que celle-ci est capable de débitée au cours de sa « vie », c'est-à-dire jusqu'à ce que sa fem s'annule.

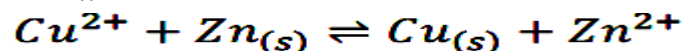
$$q = \int i(t) dt$$

Pour illustrer le calcul de la capacité d'une pile, considérons une pile Daniell constituée de deux compartiments de $V_0 = 100 \text{ mL}$ chacun, les concentrations en sulfate de cuivre et de zinc étant initialement toutes deux de $C_0 = 1,0 \text{ mol/L}$. Les métaux constituant les électrodes (zinc et cuivre) seront supposés en large excès.

Déterminons sa capacité, sachant que $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$: et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$:



Compte tenu des potentiels standards des deux couples intervenant, l'équation bilan de la réaction de fonctionnement s'écrira :



$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,10 \text{ V}$: donc la réaction sera quasi-totale et la pile cessera de fonctionner lorsque la concentration en Cu^{2+} sera négligeable.

La quantité d'ions Cu^{2+} initialement présent en solution est : $n_0 = C_0 V_0 = 0,10 \text{ mol}$.

Comme chaque ion cuivre capte 2 électrons, le nombre d'électrons circulant lors du fonctionnement de la pile sera $2n_0$.

La charge totale circulant lors du fonctionnement de la pile sera donc

$2n_0 N_{\text{ae}} = 1,9 \cdot 10^4 \cdot C$. Cette charge correspond donc à la **capacité de la pile**.

Dans la pratique, la capacité d'une pile n'est pas donnée en Coulomb mais en Ampère heure.

Il est donc nécessaire de procéder à la conversion :

$$1C = 1A \cdot s = (1/3600) A \cdot h$$

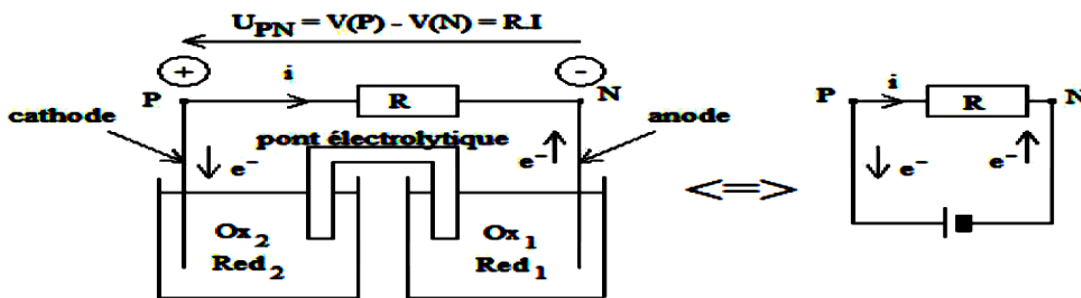
Donc, ici, la capacité de la pile est de $5,4 \text{ A.h}$.

I.3 Approche Cinétique

I.3.1 Fonctionnement d'une pile électrochimique et potentiel à vide

Considérons une pile électrochimique alimentant un circuit constitué d'un conducteur ohmique de résistance R . Nous considérerons encore que $E_2 > E_1$. Comme la pile débite, la tension à ses bornes n'est pas a priori égale à sa fem à vide e , notons E la tension aux bornes de la pile en fonctionnement et I le courant débité par la pile, égal au courant anodique (et opposé au courant cathodique).

La représentation schématique de la pile est la suivante :

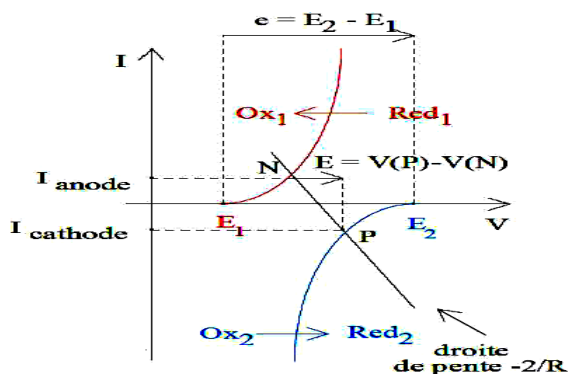


D'après la loi d'Ohm, $U_{PN} = V(P) - V(N) = RI$. Or $U_{PN} = E$ donc $E = RI$.

Or $I = I_a = -I_c$ donc $V(P) - V(N) = \frac{R}{2} (I_a - I_c)$ puis $I_a - I_c = \frac{2}{R} (V(P) - V(N))$.

De plus, $V(P)$ est le potentiel de la cathode et pourra donc être lu sur le diagramme intensité-potentiel, de même que $V(N)$, potentiel de l'anode.

Pour déterminer les caractéristiques du fonctionnement de la pile, il suffit alors de tracer la droite de pente $-(R/2)$ coupant les deux courbes $i - E$ des couples concernés en deux points tels que $i_a = -i_c$.



Nous remarquons bien que la tension de fonctionnement, $E = V(P) - V(N)$ est inférieure à la f e m à vide, e . De plus, nous retrouvons aussi que, lorsque la pile fonctionne, E_1 et E_2 , potentiels de Nernst, se rapprochent, et, donc, e diminue.

I.3.2 paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.

Nous avons dans l'étude précédente négligé la résistance interne de la pile. Celle-ci n'est en réalité pas nulle : en effet, dans la solution, la conduction est assurée par la mobilité des ions et la résistance de la solution n'est pas nulle (voir conductimétrie). La résistance de la pile est donc fonction de la nature des ions (taille, charge) mais aussi de la température. De plus, la disparition ou la formation d'ions au cours du fonctionnement de la pile peut modifier sa résistance interne.

II Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : électrolyseurs et accumulateurs

II.1 Electrolyseur

II.1.1 Principe de fonctionnement

Un électrolyseur est un dispositif convertissant de l'énergie électrique en énergie chimique.

Il s'agit donc du fonctionnement inverse de celui d'une pile. En conséquence, la transformation n'est plus spontanée elle est forcée en imposant une différence de potentiel au système.

L'électrolyseur peut avoir de nombreux objectifs :

- recharge d'une batterie,
- dépôt d'un métal sur une électrode,
- formation d'un produit...

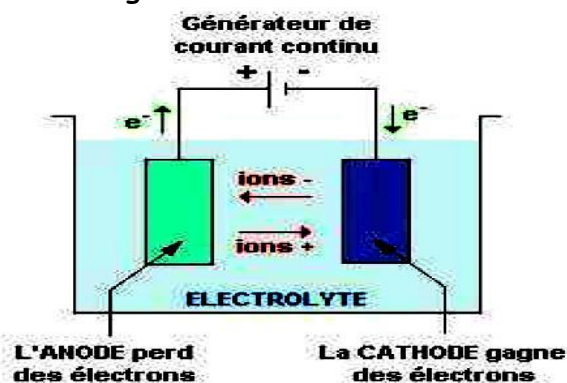


Le symbole électrique de l'électrolyseur est la suivant :

La transformation devant être forcée, un électrolyseur est toujours relié à une source de tension (générateur) qui imposera la différence de potentiel entre les électrodes de l'électrolyseur.

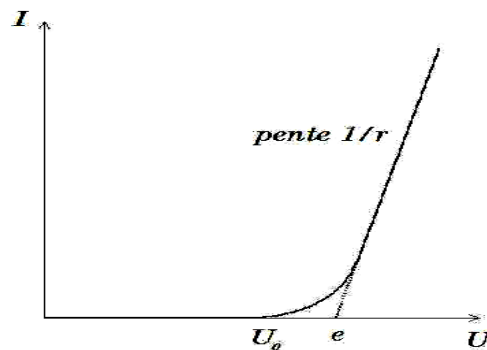
La cathode est toujours le siège d'une réduction : il y a donc « consommation » d'électrons et elle sera donc reliée au pôle - du générateur.

L'anode est toujours le siège d'une oxydation : il y a donc « production » d'électrons et elle sera donc reliée au pôle + du générateur.



II. 1.2 Aspect électrique : tension de seuil

Soit un électrolyseur tel qu'un courant d'intensité I le traverse lorsqu'à ses bornes est appliquée une tension U (en convention récepteur). Nous constatons alors expérimentalement que la caractéristique de cet électrolyseur est la suivante :



Tant que $U < U_0$, aucun courant ne circule : U_0 est appelée **tension de seuil**.

Si la tension U est suffisamment importante, alors la caractéristique de l'électrolyseur est linéaire : $U = e + rI$ où r est la résistance interne de l'électrolyseur et e sa f c e m (force contre électromotrice).

Dans la pratique, en général, compte tenu de leur proximité, on assimilera U_0 à e .

La puissance reçue par l'électrolyseur est donc : $P = eI + rI^2$

Le terme rI^2 correspond aux pertes par effet Joule alors que eI est le terme correspondant à la puissance utilisée pour réaliser la conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

II.1.3 Loi de Faraday

Soit la demi-équation, écrite pour un coefficient stœchiométrique de 1 pour le réducteur : $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$
 n_{Red} moles de réducteur créent donc $n \times n_{\text{Red}}$ moles d'électrons, donc une charge égale, en valeur absolue, à $n \times n_{\text{Red}} \times e \times N_a = n \times F \times n_{\text{Red}}$ où F est la constante de Faraday. Cette transformation dure un intervalle de temps noté Δt .

Par définition, nous pouvons alors écrire : $I = nFn_{\text{Red}}/\Delta t$

Soit m la masse de réducteur ayant réagi pendant la durée Δt et M sa masse molaire.

$$m = n_{\text{Red}} \cdot M$$

Ce qui mène à la loi de Faraday :

$$m = \frac{M I \Delta t}{n F} \quad (\text{m masse théorique})$$

NB :

- il est vivement conseillé de redémontrer cette relation systématiquement pour éviter les erreurs liées à des coefficients stœchiométriques différents de 1.

- Le rendement faradique peut se calculer en faisant la masse réellement obtenue sur la masse théorique.

II.1.4 Aspect thermodynamique

Par définition, à l'anode se produit une oxydation. Thermodynamiquement, il doit s'agir de l'oxydation du réducteur le plus fort, c'est-à-dire du réducteur du couple présent à l'anode dont le potentiel est le plus petit.

Par définition, à la cathode se produit une réduction. Thermodynamiquement, il doit s'agir de la réduction de l'oxydant le plus fort, c'est-à-dire de l'oxydant du couple présent à la cathode dont le potentiel est le plus élevé.

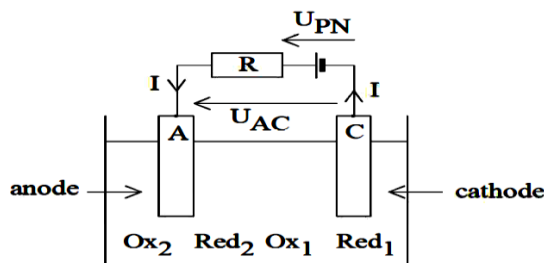
Cependant, ces données sont exclusivement thermodynamiques et ne tiennent pas compte des données cinétiques (surtensions).

II.1.5 Aspect cinétique

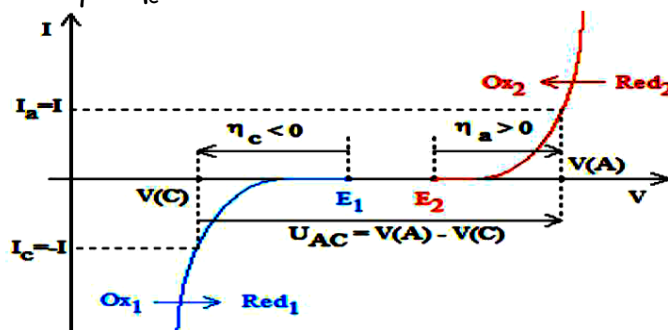
L'anode de l'électrolyseur correspond à la borne + du générateur et est donc à un potentiel plus élevé que la cathode.

Notons $V(A)$ le potentiel auquel est portée l'anode et $V(C)$ le potentiel auquel est portée la cathode : $V(A) > V(C)$.

Le montage peut être représenté ainsi, en notant R la résistance totale du circuit :



La différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur doit compenser la différence entre les potentiels de Nernst des deux couples, mais aussi les surtensions, aussi bien anodique $\eta_a > 0$ que cathodique $\eta_c < 0$:



Nous pouvons alors écrire que $U_{AC} = (E_2 - E_1) + \eta_a - \eta_c$ avec E_2 le potentiel de Nernst du couple à l'anode et E_1 le potentiel de Nernst du couple à la cathode.

Si l'on s'intéresse alors au circuit complet, afin de déterminer la tension nécessaire à fournir par le générateur, nous aurons :

$$U_{PN} = E_{anode} - E_{cathode} + \eta_a - \eta_c + (R + r)I$$

En notant r la résistance interne.

Remarque :

- Ce sont bien les surtensions qu'il faut prendre en compte et non les surtensions à vide.
- Il va de soit $i_{a-} = -i_c$
- Indépendamment des potentiels de Nernst, cela signifie donc que certaines réactions ne pourront pas avoir lieu pour des raisons cinétiques (surtensions trop importantes, notamment du fait du mur du solvant et de paliers de diffusion)
- La fem à vide se retrouve en prenant $I = 0$. Elle correspond à la **tension de seuil**.

II.1.6 Exemple : électrolyse du zinc

Considérons une solution aqueuse contenant des ions SO_4^- et Zn^{2+} (en plus des espèces liées à l'eau). Le pH sera supposé acide.

Les potentiels standard des couples pouvant intervenir sont :

- $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-} : E_1^0 = 2,01 V$
- $Zn^{2+} / Zn_{(s)} : E_2^0 = -0,76 V$
- $H^+ / H_{2(g)} : E_3^0 = 0 V$
- $O_{2(g)} / H_2O : E_4^0 = 1,23 V$
- $SO_4^{2-} / SO_{2(g)} : E_5^0 = 0,17 V$

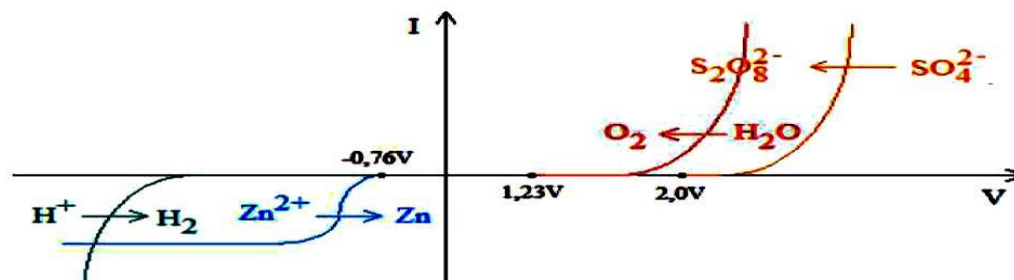
Les espèces majoritaires en solution sont donc :

- Réducteurs : SO_4^{2-}, H_2O
- Oxydants : Zn^{2+}, H^+, SO_4^{2-}

Le réducteur le plus fort est donc l'eau et l'oxydant le plus fort SO_4^{2-} donc, en ne tenant compte que de la thermodynamique,

- A l'anode : oxydation de l'eau
- A la cathode : réduction des ions sulfate

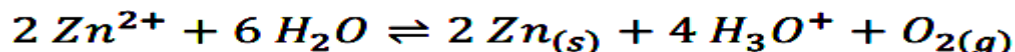
Dans la pratique, ce ne sont pas ces réactions qui ont lieu. Pour connaître les réactions réelles, il est nécessaire de s'intéresser aux courbes intensité-potential des différents couples intervenant (celle du couple $SO_4^{2-} / SO_{2(g)}$ n'a pas été représenté, sa surtension cathodique étant telle qu'elle est sans aucune influence, la branche cathodique de ce couple se trouvant donc très à gauche du couple $H^+ / H_{2(g)}$) :



Dans ces conditions, nous pouvons constater que :

- A l'anode : l'eau est oxydée en dioxygène du fait de la surtension anodique plus importante du couple $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ par rapport au couple $O_{2(g)} / H_2O$ (les deux couples sont cependant lents)
- A la cathode : tant que le mur du solvant n'est pas atteint, les ions Zn^{2+} seront réduits. Si la tension appliquée est trop importante, H^+ sera aussi réduit en H_2 et prendra le pas sur la réduction de Zn^{2+} si le potentiel cathodique est trop bas. Dans la pratique, si l'on souhaite réduire les ions Zn^{2+} , il est préférable de se placer juste au début du palier de diffusion.

L'équation bilan de la réaction se déroulant est donc, pour une différence de potentiel de 3,2 V



Remarque :

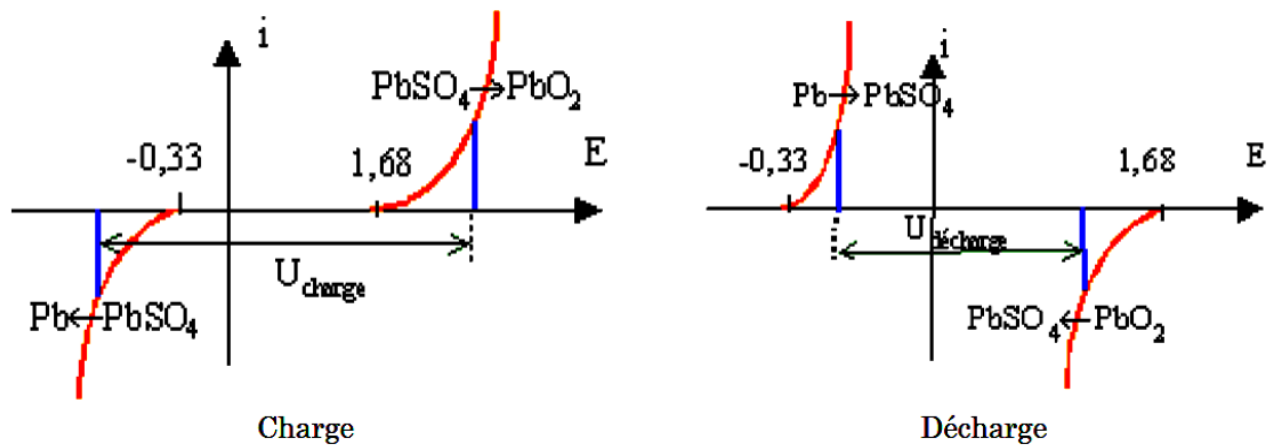
Cette électrolyse sert industriellement à réduire les ions Zn^{2+} lors de la purification du zinc. Elle a en réalité lieu en milieu acide et fait donc intervenir des ions hydrogénéosulfate et non sulfate. Dans ce cas, l'anode est une électrode d'aluminium qui se recouvrira donc de zinc et la cathode est une électrode de plomb. Le zinc obtenu est pur à 99,995 %.

II.2 Accumulateur

Un accumulateur est un système électrochimique qui va pouvoir convertir l'énergie chimique en énergie électrique (fonctionnement générateur, comme une pile) puis être rechargé en convertissant de l'énergie électrique en énergie chimique (fonctionnement récepteur, comme un électrolyseur).

Afin de pouvoir être rechargé, il est nécessaire que la réaction qui se déroule lors de la charge soit la réaction inverse de celle qui se déroule lors du fonctionnement en générateur et, donc, de connaître les courbes intensités - potentiels des couples pouvant intervenir.

Ainsi, un accumulateur au plomb utilise les couples $PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$ et $PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$, de potentiels standard respectifs 1,69 V et -0,36 V en milieu acide sulfurique concentré. Les courbes intensité potentiel des couples intervenant sont donc représentées ci-dessous



Pour conclure quant à la faisabilité du système, nous aurions aussi besoin des couples de l'eau et des surtensions exactes aux électrodes.

Nous pouvons alors résumer le fonctionnement de cet accumulateur dans un tableau :

	Décharge (générateur)	Charge (récepteur)
Anode	$Pb_{(s)} + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + H^+ + 2e^-$	$PbSO_{4(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_{2(s)} + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^-$
Cathode	$PbO_{2(s)} + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O$	$PbSO_{4(s)} + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + HSO_4^-$
Equation de fonctionnement	$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H^+ + 2HSO_4^- \rightleftharpoons 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O$ Amphotérisation de Pb(II)	$2PbSO_{4(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H^+ + 2HSO_4^-$ Dismutation de Pb(II)

Nous pouvons constater immédiatement que $U_{décharge} < U_{charge}$: l'efficacité de ce système ne pourra jamais être de 100 % (même sans compter les pertes par effet Joule dues à la résistance interne de l'accumulateur).

Dans la pratique, à la fin de la charge, l'eau de l'électrolyte est aussi électrolysée, provoquant un dégagement de dihydrogène à la cathode et de dioxygène à l'anode. Les accumulateurs au plomb peuvent alors être « ouverts » (les gaz peuvent s'échapper par les orifices et il peut être nécessaire d'ajuster le niveau, à moins que les pertes soient négligeables sur la durée de vie de la batterie) ou « à recombinaison de gaz » (avec électrolyte sous forme de gel ou absorbé dans une matière fibreuse). Les accumulateurs au plomb sont majoritairement utilisés pour des applications automobiles et industrielles nécessitant des courants de grande intensité et pour lesquelles la masse a peu d'importance. Par ailleurs, les accumulateurs automobiles sont

monoblocs, c'est-à-dire que tous les éléments de l'accumulateur sont soudés ensemble dans un seul bloc. Au niveau mondial, la technologie au plomb reste largement prédominante avec près de 75 % du marché des accumulateurs en valeur.

En France, en 2009, 8 millions d'accumulateurs automobiles au plomb (soit 126 413 t) ont été déclarés mis sur le marché par les producteurs.