

SCHÉMAS ÉLECTROCHIMIE

Nicolas CHIREUX

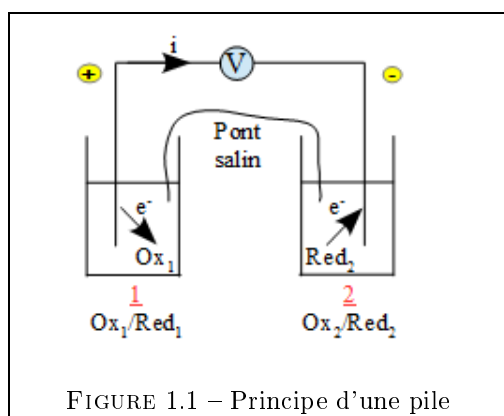
SCHÉMAS ÉLECTROCHIMIE

Chapitre 1

Étude thermodynamique d'une pile

1.1 Définition

Une pile consiste en un dispositif obligeant le passage des électrons échangés lors d'une réaction ox_1 sur Red_2 par des fils au lieu d'un échange direct, un pont salin assurant la fermeture du circuit électrique.



Pour réaliser une pile, on place dans un premier compartiment le couple Ox_1/Red_1 et dans un deuxième le couple Ox_2/Red_2 .

Les deux 1/2 équations sont :

- $Ox_1 + n_1e^- \rightleftharpoons Red_1$ avec $E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{n_1\mathcal{F}} \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}$
- $Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2e^-$ avec $E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{n_2\mathcal{F}} \ln \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$

où $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \cdot e^- = 96485C$ représente une mole d'électrons.

Pour éviter de dessiner la pile, on notera en abrégé :



1.2 Accumulateur

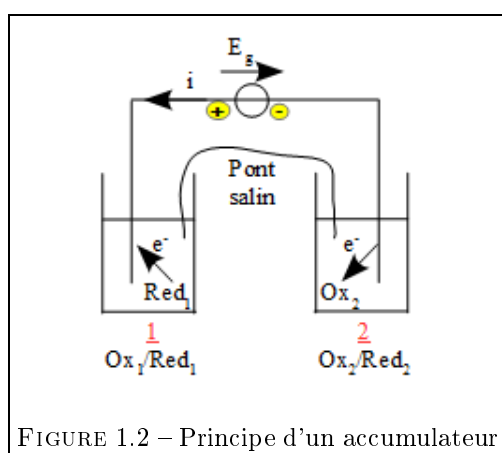


FIGURE 1.2 – Principe d'un accumulateur

Si on impose à la pile précédente à l'aide d'un générateur externe une ddp E_g supérieure à $E_1 - E_2$, c'est ce dernier qui va imposer la polarité. Il va être ainsi possible d'obtenir une réaction inverse de la réaction spontanée.

Les deux 1/2 équations sont maintenant :

- au bac (1) qui est la borne (+) : $Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1e^-$. Il y a **oxydation** : c'est maintenant l'**anode**.
- au bac (2) qui est la borne (-) : $Ox_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$. Il y a **réduction** : c'est donc maintenant la **cathode**.

Au bilan :



1.3 Pile Daniell

Une pile Daniell est constituée d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre et d'une électrode de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc. Le pont salin est imbibé de chlorure de potassium.

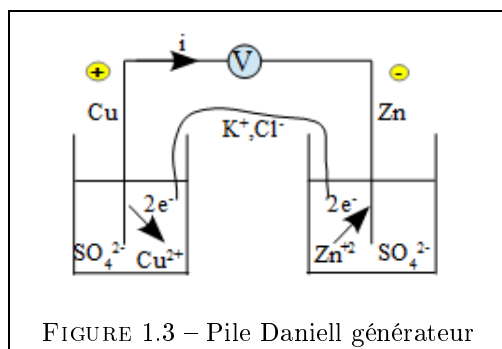
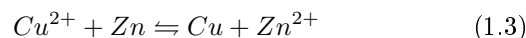


FIGURE 1.3 – Pile Daniell générateur

Comme $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$, la réaction spontanée est



- au bac (1) qui est la borne (+) : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$. Il y a **réduction** : c'est donc maintenant la **cathode**.
- au bac (2) qui est la borne (-) : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$. Il y a **oxydation** : c'est maintenant l'**anode**.

On observera une migration des K^+ du pont salin vers le bac (1) où les Cu^{2+} disparaissent afin de rétablir la neutralité électrique. De même les Cl^- migrent vers le bac (2) où apparaissent des ions Zn^{2+} .

La cathode en cuivre va donc grossir à cause du dépôt de cuivre dû à la réaction chimique pendant que l'anode en zinc va être rongée.

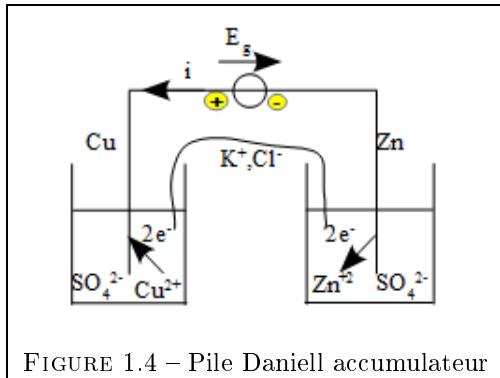
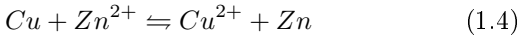


FIGURE 1.4 – Pile Daniell accumulateur

En fonctionnement accumulateur, nous allons observer le phénomène inverse. La réaction imposée est maintenant



- au bac (1) qui est la borne (+) : $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$. Il y a **oxydation** : c'est maintenant l'**anode**.
- au bac (2) qui est la borne (-) : $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$. Il y a **réduction** : c'est donc maintenant la **cathode**.

On observera une migration des K^+ du pont salin vers le bac (2) maintenant et des Cl^- vers le bac (1).

Vidéo pile Daniell

1.4 Travail utile fourni par une pile

Considérons comme système thermodynamique une pile qui débite dans une résistance R .

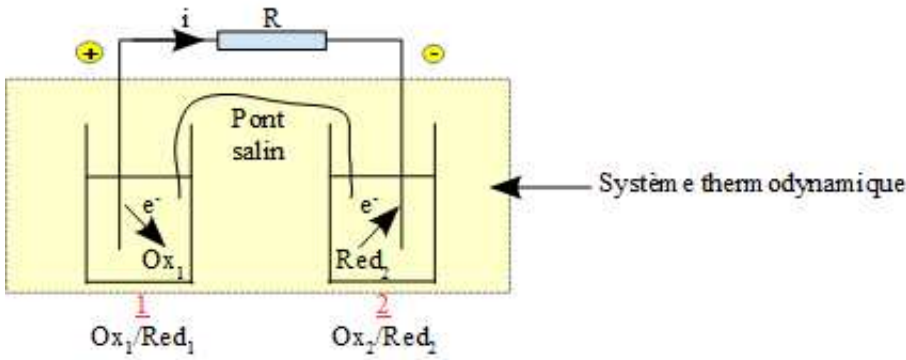
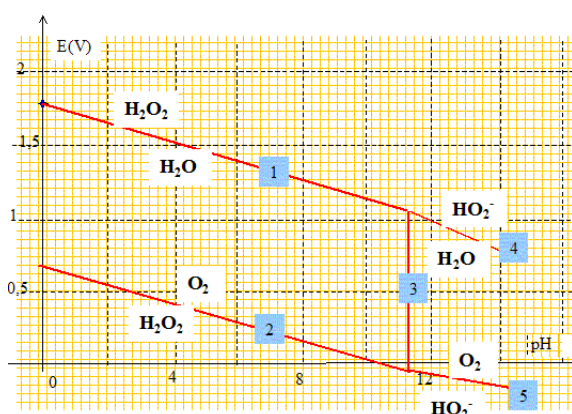


FIGURE 1.5 – Pile débitant dans une résistance

1.5 Rappels sur les diagrammes potentiel-pH

1.5.1 Diagramme potentiel-pH de l'eau

C'est un cas très simple mais très important car toutes les réactions rédox étudiées ont lieu en solution aqueuse. L'eau est un ampholyte rédox qui intervient en tant qu'oxydant dans le couple H_2O/H_2 de potentiel standard $E^\circ(H_2O/H_2) = 0.00V$ et en tant que réducteur dans le couple O_2/H_2O de potentiel standard $E^\circ(O_2/H_2O) = 1.23V$.



Rem : une étude plus précise ferait apparaître l'espèce H_2O_2 qui est aussi un ampholyte intervenant dans les couples H_2O_2/O_2 de potentiel standard $E^\circ(H_2O_2/O_2) = 0.69V$ et en tant que réducteur dans le couple H_2O/H_2O_2 de potentiel standard $E^\circ(H_2O/H_2O_2) = 1.77V$.

Il est donc évident au vu des potentiels standards que H_2O_2 se dismute.

C'est une espèce instable qui disparaît par la réaction $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$.

C'est pour cela que nous faisons intervenir le couple O_2/H_2O .

FIGURE 1.6 – Diagramme E-pH de l'eau oxygénée

Avec les conventions usuelles des diagrammes potentiel-pH (à savoir que nous prenons toutes les pressions des gaz égales à 1bar, nous obtenons :

- $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- : E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0.06}{2} \log \sqrt{P_{O_2} h^2} = 1.23 - 0.06pH$
- $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 : E = E^\circ(H^+/H_2) + 0.06 \log \frac{h}{\sqrt{P_{H_2}}} = -0.06pH$

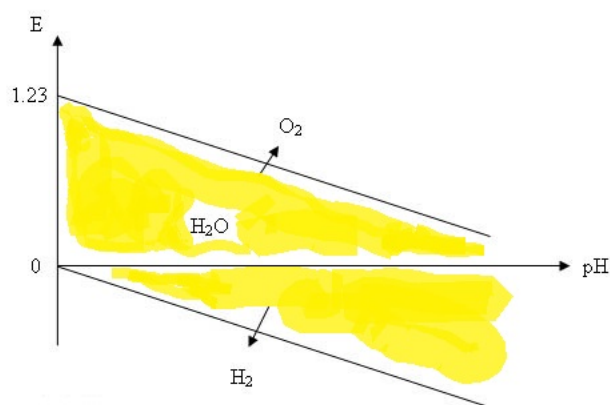


FIGURE 1.7 – Diagramme E-pH de l'eau

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est celui compris entre les deux droites obliques (en jaune).

En fait le domaine de stabilité de l'eau est bordé par un domaine de métastabilité car les réactions avec l'eau sont cinétiquement lentes. De nombreux oxydants comme MnO_4^- , Cl_2 , H_2O_2 ... pourront ainsi être conservés dans l'eau maintenue à l'abri de la chaleur et de la lumière.

Par contre des oxydants très forts comme F_2 par exemple, ou des réducteurs très forts comme Na par exemple auront des réactions totales et rapides sur l'eau.

1.5.2 Stabilité thermodynamique d'espèces en solution aqueuse

En superposant le diagramme potentiel-pH de l'eau à celui du métal étudié, nous allons définir trois zones :

- le domaine d'**immunité** dans lequel toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine
- le domaine de **corrosion** dans lequel l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal
- le domaine de **passivité** dans lequel une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.

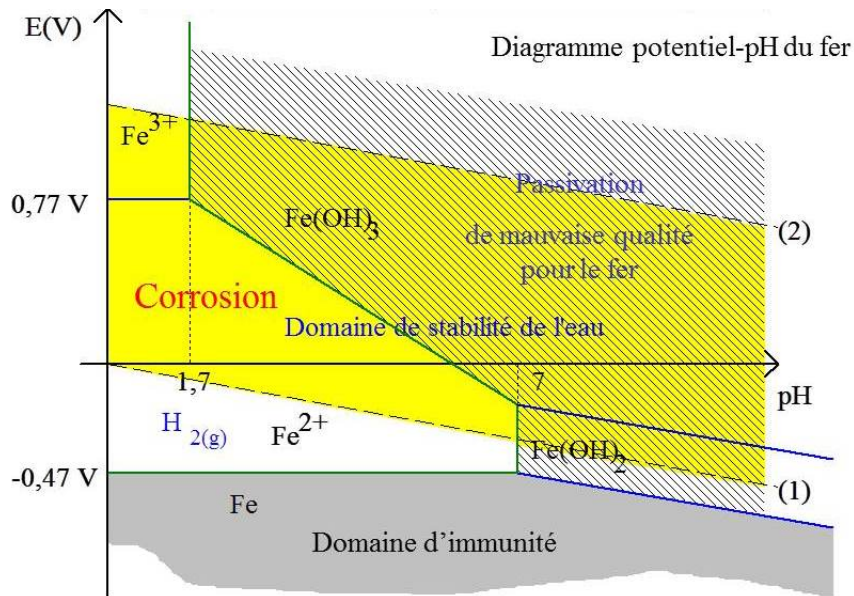


FIGURE 1.8 – Diagramme E-pH du fer

Dans le cas du zinc, les domaines du métal et de l'eau sont disjoint : la corrosion est donc thermodynamiquement possible. Par contre en milieu basique $6,5 < pH < 13,75$ il se forme le solide $Zn(OH)_2$, ce solide forme une couche protectrice qui arrête l'attaque par l'eau : il y a **passivation**.

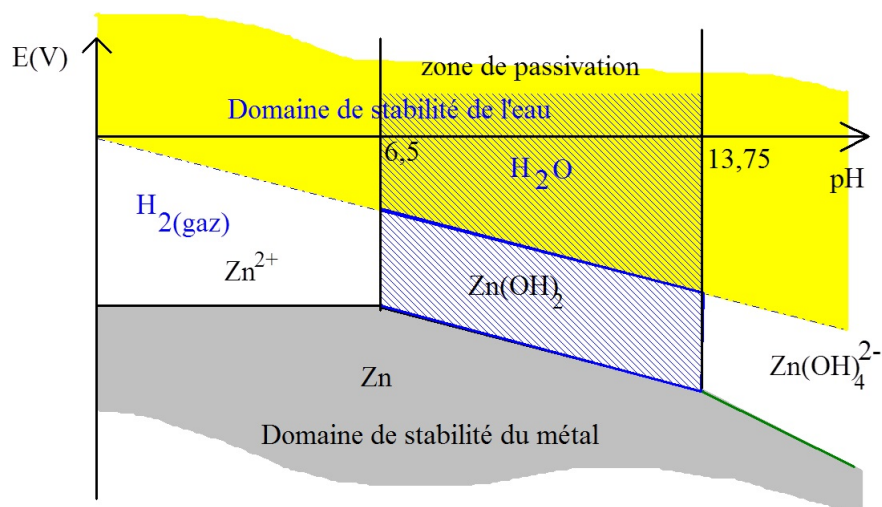


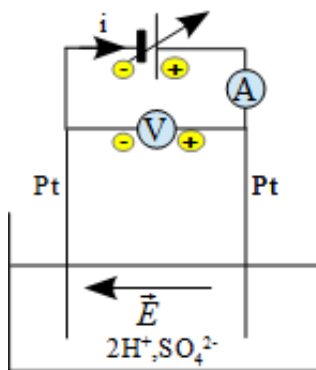
FIGURE 1.9 – Diagramme E-pH du zinc

Chapitre 2

Principe de l'électrolyse

2.1 Aspect thermodynamique

2.1.1 Montage



L'électrolyseur ou cellule à électrolyse est constitué par un becher contenant l'électrolyte (ici c'est l'acide sulfurique $2H^+ + SO_4^{2-}$).

Deux électrodes inertes du point de vue rédox plongent dans cette solution. L'une est reliée au pôle (+) d'un générateur de fem variable, l'autre au pôle (-).

Un millivoltmètre permet de mesurer la ddp U entre les électrodes et un milliampèremètre, le courant i circulant dans le circuit.

2.1.2 Observations

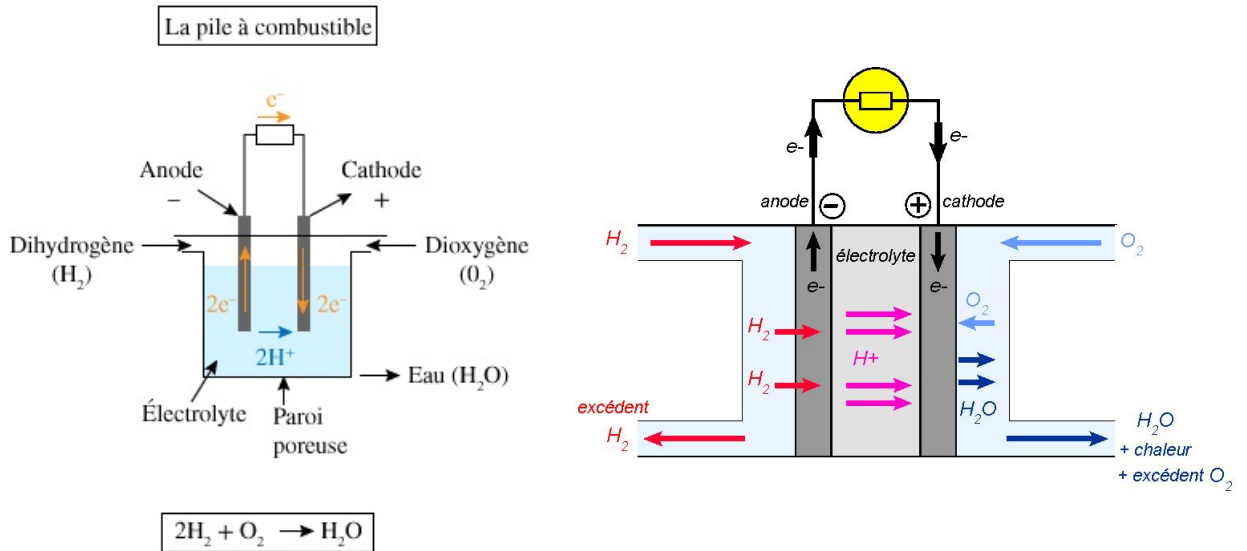


FIGURE 2.1 – Pile à hydrogène

2.1.3 Interprétation thermodynamique

Le système est constitué par la cuve à électrolyse et les électrodes. Nous opérons à T et P constants.

$$\begin{array}{c|ccc}
 \text{Réaction} & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \\
 t = 0 & a & & 0 \\
 t & a - \xi & & \xi
 \end{array} \quad (2.1)$$

On peut calculer $dG_{T,P} = \Delta_r G \cdot d\xi$. Les deux gaz formés sont quasiment dans leur état standard à $p = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar}$. D'où $\Delta_r G \simeq \Delta_r G^\circ$.

Comme il a été vu au chapitre précédent, le travail électrique fourni par le générateur lors d'un avancement $d\xi$ de la réaction s'écrit

$$\delta W_e = \underbrace{2\mathcal{F}d\xi}_{\text{charge fournie}} \cdot \underbrace{U}_{\text{ddp}} \quad (2.2)$$

La condition d'évolution $dG \leq \delta W_{\text{autres}}$ s'écrit ici à T et P constants :

$$\Delta_r G^\circ \cdot d\xi \leq 2\mathcal{F}d\xi U \quad (2.3)$$

Pour que l'électrolyse se produise thermodynamiquement parlant, il faut que

$$U \geq U_{\min} = \frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} \quad (2.4)$$

Pour l'électrolyse de l'eau $\Delta_r G^\circ = 237.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'où $U_{\min} = 1.23 \text{ V}$.
On remarque que $U_{\min} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$.

2.1.4 Résultats expérimentaux

Grâce au montage du paragraphe 2.1.1, on peut tracer $i = f(U)$.

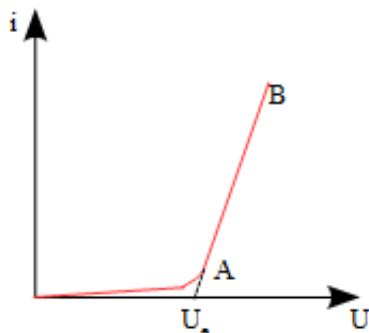


FIGURE 2.2 – Courbe $i = f(U)$

Jusqu'en A, le courant est très faible. Au delà, il croit très rapidement.

Par extrapolation, nous pouvons définir une tension d'électrolyse U_e . Expérimentalement on trouve que $U_e \simeq 1.7$ à $1.8V$.

On remarque que $U_e \neq U_{min}$. D'où peut venir la différence importante entre les deux valeurs? Simplement que nous avons implicitement supposé que les transformations étaient réversibles. Or ici elles ne le sont pas du tout. On se propose donc de reprendre le calcul précédent en intégrant les irréversibilités.

Reprenons l'expression de dG à p et T constants pour une transformation irréversible sachant que $dS = \delta S_e + \delta S_c$:

$$dG = vdP + \delta Q - TdS - SdT + \delta W_{autres} \Leftrightarrow dG + T\delta S_c = \delta W_e \quad (2.5)$$

Or $\delta W_e = 2\mathcal{F}d\xi.U$ et $dG = \Delta_r G^\circ(T).d\xi$. Alors

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2\mathcal{F}} + \frac{T}{2\mathcal{F}} \frac{\delta S_c}{d\xi} = U_e \Leftrightarrow U_e = U_{min} + \frac{T}{2\mathcal{F}} \frac{\delta S_c}{d\xi} \quad (2.6)$$

Avec $U_{min} = 1.23V$ et $U_e = 1.7V$, on a à $298K$, $\frac{\delta S_c}{d\xi} = 324J.K^{-1}.mol^{-1}$. L'électrolyse d'une mole d'eau crée donc $324J.K^{-1}.mol^{-1}$ d'entropie : c'est énorme!

On peut généraliser notre approche à d'autres réactions électrolytiques : on constate alors que les conclusions thermodynamiques sont souvent infirmées par l'expérience.

Si la thermodynamique donne une condition nécessaire pour que l'électrolyse se produise - à savoir $U_e \geq U_{min}$ -, elle ne permet pas de calculer le seuil réel résultant de la présence d'irréversibilités. En réalité, en oxydoréduction, les réactions sont sous contrôle cinétique et il est donc indispensable de connaître les facteurs déterminant la vitesse des échanges d'électrons.

2.2 Aspect cinétique : courbes intensité - potentiel

2.2.1 Principe

Le montage du 2.1.1 permet de mesurer l'intensité i en fonction de la ddp U appliquée. Comme la réaction étudiée est du type $aOx + ne^- \rightleftharpoons bRed$, la charge échangée est : $dq = n\mathcal{F}d\xi$. Or i est relié à q par $i = \frac{dq}{dt}$. D'où

$$i = n\mathcal{F} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.7)$$

D'autre part si V est le volume constant de l'électrolyte, on peut définir la vitesse de réaction v par

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = v_{ox} - v_{red} \quad \text{avec } v_{ox} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_{ox}}{dt} \quad \text{et } v_{red} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_{red}}{dt} \quad (2.8)$$

Il est alors évident que le courant d'électrolyse i est proportionnel à la vitesse de réaction

$$i = \alpha v = \alpha(v_{ox} - v_{red}) \quad (2.9)$$

La mesure de i permet donc d'avoir accès à la vitesse de la réaction rédox et nous donne donc des renseignements sur la cinétique de celle-ci.

2.2.2 Étude des courbes $i = f(U)$

On se place ici hors équilibre thermodynamique.

Dispositif expérimental

Nous allons reprendre le montage du 2.1.1 mais en y ajoutant une troisième électrode :

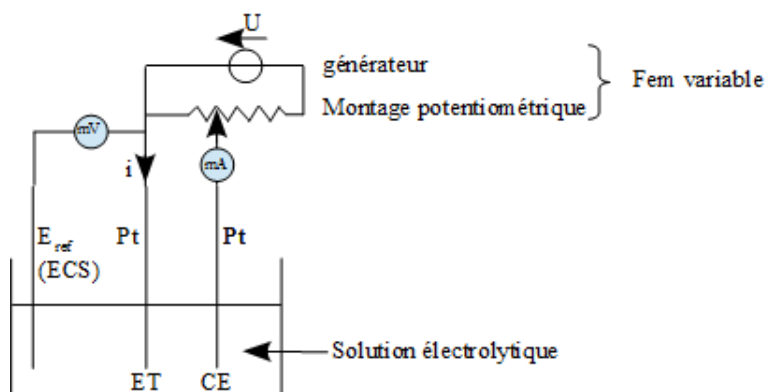


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental à 3 électrodes

ET et *CE* sont deux électrodes de platine. On fait jouer à une des deux électrodes un rôle privilégié : c'est l'**électrode de travail** *ET* : c'est celle-ci que nous allons étudier.

Elle peut être cathode ou anode suivant le signe de $V = V_{ET} - V_{CE}$:

- si $V > 0$, c'est une cathode
- si $V < 0$, c'est une anode

Elle est traversée par le même courant que l'autre électrode de platine appelée **contre-électrode** *CE*. Le rôle de cette dernière est de permettre la circulation du courant mais on ne s'intéressera pas aux réactions qui s'y déroulent.

On mesure la ddp entre l'électrode de travail *ET* et l'électrode au calomel saturé *ECS* qui est traversée par un courant très faible eu égard à l'impédance très élevée du millivoltmètre. On trace alors $i = f(V)$. On donne $E^\circ(ECS) = 0.25V$.

On notera positivement le courant d'oxydation - l'électrode *ET* cède des électrons au circuit extérieur - et négativement le courant de réduction.

Étude d'un système rapide

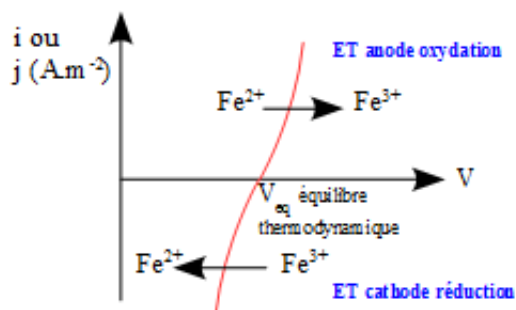


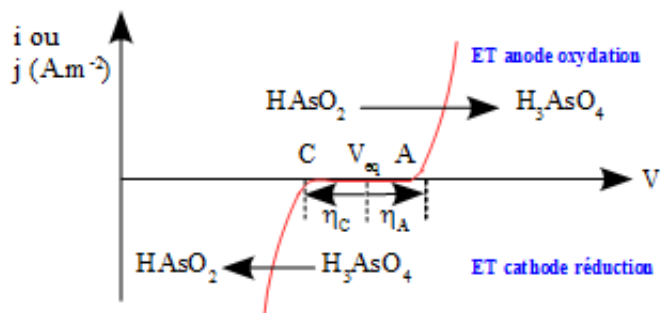
FIGURE 2.4 – Système rapide

Soit un électrolyte contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu sulfurique. On obtient la courbe ci-contre. On rappelle que $j = \frac{i}{S}$ où S est la surface de l'électrode.

On constate que $i = 0$ si $V = V_{eq}$. La valeur de $V = V_{eq} = 0.39V$ permet de trouver $E^\circ(Fe(III)/Fe(II))$ car nous sommes à l'équilibre électrique. On rappelle de les ions ferreux et ferriques forment des complexes en milieu sulfurique.

$$E^\circ(Fe(III)/Fe(II)) = V_{eq} + E^\circ(ECS) = 0.64V$$

Étude d'un système lent



Soit un électrolyte contenant deux dérivés de l'arsenic (solution des belles mères) : l'acide arsénieux HAsO_2 et l'acide arsénique H_3AsO_4 . On obtient la courbe ci-contre.

On rappelle que $j = \frac{i}{S}$ où S est la surface de l'électrode.

FIGURE 2.5 – Système lent

Influence de la diffusion

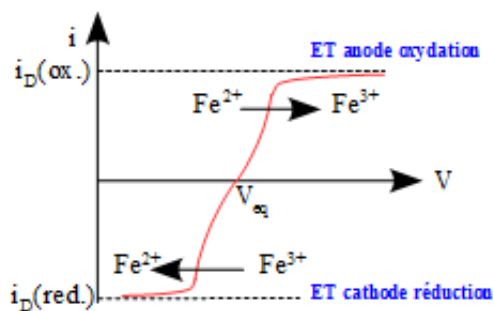


FIGURE 2.6 – Courants de diffusion

Rem : on appelle potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ le potentiel correspondant au point d'inflexion de la courbe. Si $i_D(ox) = i_D(red)$ alors $E_{1/2} = E^\circ$

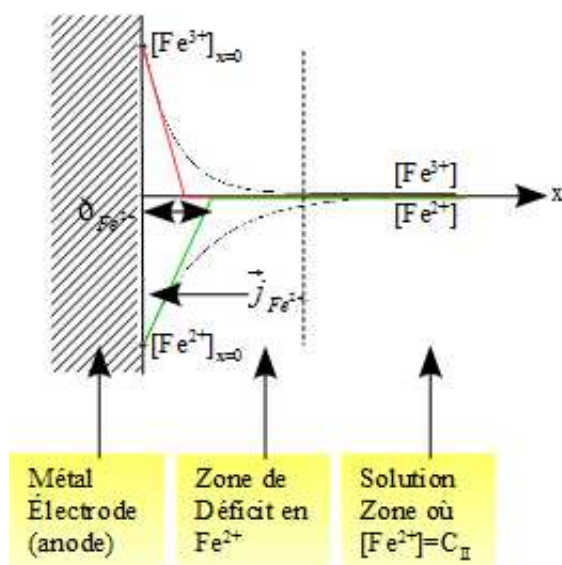


FIGURE 2.7 – Modèle de Nernst

Le nombre de Fe^{2+} traversant une aire S en $x = 0$ (et se transformant en Fe^{3+}) s'écrit par unité de temps : $\vec{j}_{Fe^{2+}} S$.

Il est lié à la vitesse de réaction donc à l'intensité de diffusion par

$$i_{diff} = Sn\mathcal{F} \left(D_{Fe^{2+}} \frac{[Fe^{2+}]_{sol}}{\delta_{Fe^{2+}}} \right) \quad (2.11)$$

En généralisant nous obtenons les courants de diffusion :

$$i_D(ox) = \frac{n\mathcal{F}D_{red}}{\delta_{red}} [red]_{sol} S_{electrode} \quad \text{et} \quad i_D(red) = \frac{n\mathcal{F}D_{ox}}{\delta_{ox}} [ox]_{sol} S_{electrode} \quad (2.12)$$

où n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction $Ox + ne^- \rightarrow Red$.

La mesure de ces courants donne accès aux concentrations de l'oxydant et du réducteur : nous pouvons donc faire un suivi des concentrations au cours du temps. Ce sera utile en TP pour effectuer un suivi cinétique ou pour faire des dosages.

Reprenons l'électrolyte contenant des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu sulfurique. Si V prend des valeurs sensiblement différentes de V_{eq} , on constate l'apparition de courants limites appelés **courants de diffusion**. On obtient la courbe ci-contre.

Si $V \gg V_{eq}$, la vitesse d'oxydation devient de plus en plus grande. Il y a disparition de ions Fe^{2+} au voisinage de l'électrode. Les ions Fe^{2+} vont ensuite provenir par diffusion des zones de fortes concentration en ions Fe^{2+} . D'où la limitation observée sur i_D .

La zone de déficit est aussi appelée couche de diffusion. $\delta_{Fe^{2+}}$ est l'épaisseur de la couche de Nernst.

Il y a deux phénomènes :

- migration des ions sous l'effet du champ \vec{E} dans la solution
- diffusion par la loi de Fick $\vec{j}_n = -D\vec{\nabla}n$

Dans le modèle de Nernst, on modélise le profil de concentration par un gradient constant :

$$\vec{j}_{Fe^{2+}} = -D_{Fe^{2+}} \left(\frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} \right)_{x=0} \simeq -D_{Fe^{2+}} \frac{[Fe^{2+}]_{sol}}{\delta_{Fe^{2+}}} \quad (2.10)$$

Nous obtenons une expression identique pour $\vec{j}_{Fe^{3+}}$.

Rem : on observe le même phénomène de saturation sur des systèmes lents.

Rem : si on fait l'électrolyse du solvant, on n'observera pas de courant de diffusion évidemment.

2.2.3 Cas particulier de l'eau

Allure des courbes

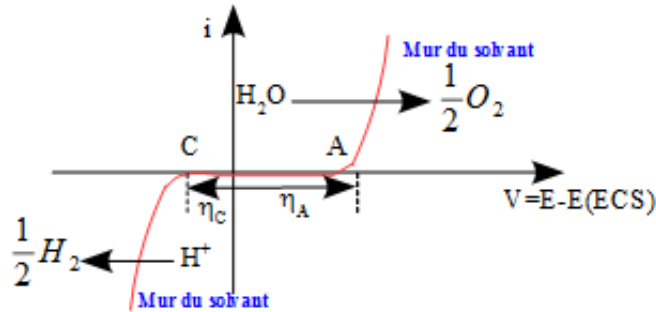


FIGURE 2.8 – Courbes intensité potentiel de l'eau

- Fonction anodique : $i > 0$ il y a oxydation de H_2O par $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$. On lit sur la courbe $V_A \simeq 1.5V$ donc un potentiel de $1.5 + 0.25 = 1.75V$. Nous avons donc une surtension $\eta_A = 1.75 - 1.23 = 0.52V$.
- Fonction cathodique : $i < 0$ il y a réduction de H^+ par $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$. On lit sur la courbe $V_C \simeq -0.3V$ donc un potentiel de $-0.3 + 0.25 = -0.05V$. Nous avons donc une surtension $\eta_C = -0.05 - 0 = -0.05V$.

Dans la réalité, on peut observer parfois un palier de diffusion dans la zone réduction. Il correspond à la consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. Le saut est souvent très faible.

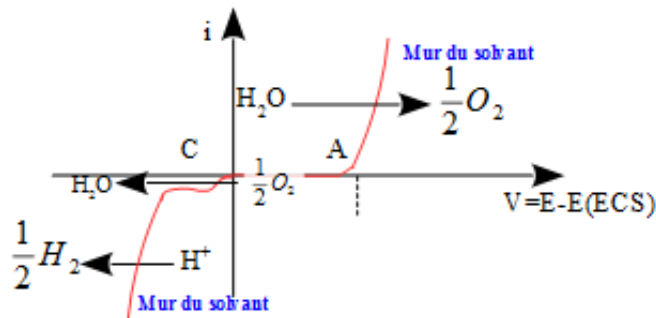


FIGURE 2.9 – Courbes expérimentales intensité potentiel de l'eau

Étude des surtensions

Elles dépendent, pour un corps donné, de la nature des électrodes :

- surtension cathodique au dihydrogène : elle dépend beaucoup de la nature de l'électrode. on la détermine expérimentalement :

Métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
η_C en V	-0.01	-0.09	-0.40	-0.75	-1.04

- surtension anodique au dioxygène : elle varie beaucoup moins que pour H_2 . Pour la majorité des métaux $\eta_A(O_2) \simeq 0.5V$ avec une exception pour le titane où $\eta_A(O_2) \simeq 1.5V$.

Domaine d'électroactivité d'un électrolyte

L'eau est électroactive : elle participe à une réaction d'oxydation si $V > 1.5V - V$ par rapport à l'ECS - ou de réduction si $V < \eta_C(H_2)$.

La zone AC de la figure 2.2.3 est la **zone d'inactivité du solvant** : elle est plus large que la zone de stabilité thermodynamique. Elle correspond à l'intervalle de potentiel dans lequel on pourra étudier une espèce électroactive : la courbe $i = f(V)$ de l'espèce étudiée doit être dans le domaine AC .

Rem : pour un solvant donné, la zone d'inactivité dépend des surtensions donc des métaux et états de surface des électrodes. Il faudra donc choisir correctement le métal de l'électrode en fonction de l'espèce électroactive qu'on veut étudier afin de repousser suffisamment le mur du solvant.

Lorsqu'on réalise à l'anode l'oxydation du fer et qu'on augmente trop la tension, le palier de diffusion va croiser la courbe du solvant et l'oxydation de ce dernier va commencer :

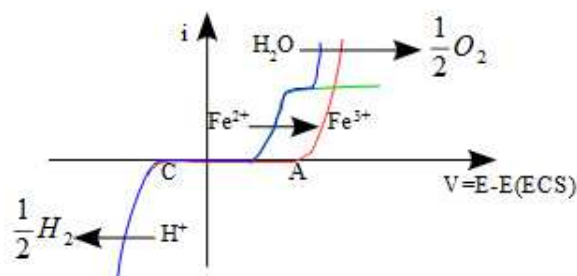


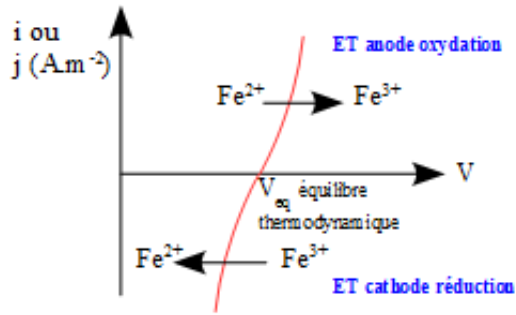
FIGURE 2.10 – Interaction du solvant lors d'une électrolyse

La courbe réelle observée - en bleu - résulte de la superposition de la courbe du fer -en vert - et de celle du solvant eau - en rouge -.

2.3 Prédiction des réactions

2.3.1 Cas d'un système à l'abandon

Interface à l'équilibre thermodynamique : $i = 0$ et bilan chimique nul

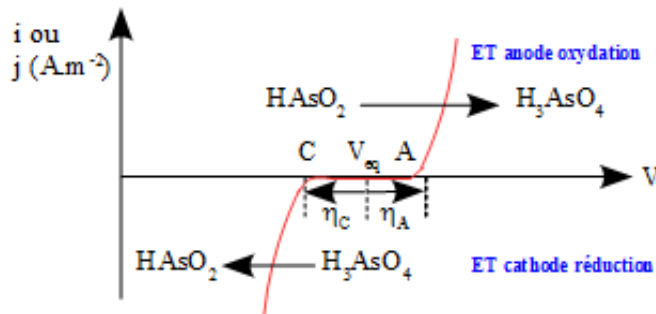


L'électrode de *Pt* plongée dans la solution de Fe^{3+}/Fe^{2+} prend le potentiel E_{Nernst} de Nernst.

On a $V = V_{eq} = E_{Nernst} - E_{ECS}$.

Notons que eu égard à la forte pente de la courbe, si le système est perturbé, il revient très rapidement au potentiel d'équilibre

FIGURE 2.11 – Système rapide



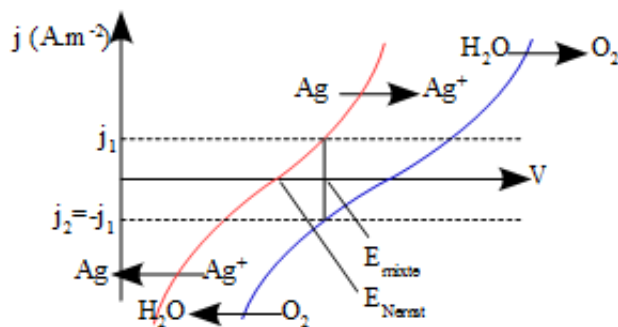
On a encore $V = V_{eq} = E_{Nernst} - E_{ECS}$. Mais ici le système est très sensible aux perturbations. La pente quasi nulle de la courbe autour du point d'équilibre va induire un retour à l'équilibre très lent en cas de perturbation.

Rem : la présence d'impuretés peut grandement perturber un système lent.

FIGURE 2.12 – Système lent

Interface hors équilibre thermodynamique : $i = 0$ et bilan chimique quantitatif

Imaginons qu'on veuille faire un dosage des ions Cl^- par des ions Ag^+ en utilisant une électrode d'argent.



A $x = 0$, on n'a pas encore versé d'ions Ag^+ . Ag de l'électrode est oxydé sur une partie de la surface et sur une autre partie il y a réduction du O_2 dissout. Alors $E = E_{mixte}$.

Puis dès qu'on verse la première goutte d' Ag^+ , E saute à la valeur $E_{Nernst}(Ag^+/Ag)$ puisque la réduction de Ag^+ intervient avant celle de O_2 . Il restera à cette valeur tout au long du dosage.

FIGURE 2.13 – Dosage des ions Cl^- par des ions Ag^+

2.3.2 Point de fonctionnement récepteur - Prédiction des réactions

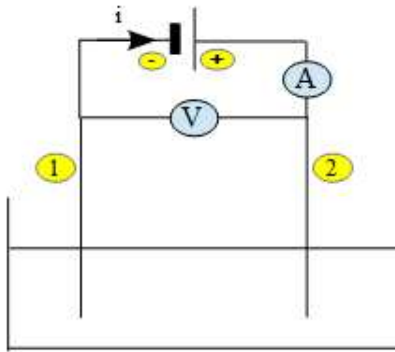


FIGURE 2.14 – Électrolyseur

On considère l'électrolyseur ci-contre où (1) est l'anode et (2) la cathode.

Le générateur extérieur impose le sens de i donc les réactions aux électrodes. La réaction bilan est l'inverse de la réaction spontanée. On a

$$U = E_2 - E_1 = \underbrace{E_{q_2} - E_{q_1}}_{\text{thermo}} + \underbrace{\eta_A - \eta_C}_{\text{cinétique}} + \underbrace{R_{int}i}_{\text{chute ohmique}} \quad (2.13)$$

où R_{int} est la résistance dynamique - pente locale - et où on a $E_{q_2} = E_2^{Nernst}$ et $E_{q_1} = E_1^{Nernst}$

On constate que la ddp U à fournir est telle que :

$$U > \underbrace{E_{q_2} - E_{q_1}}_{\text{thermo}} \quad (2.14)$$

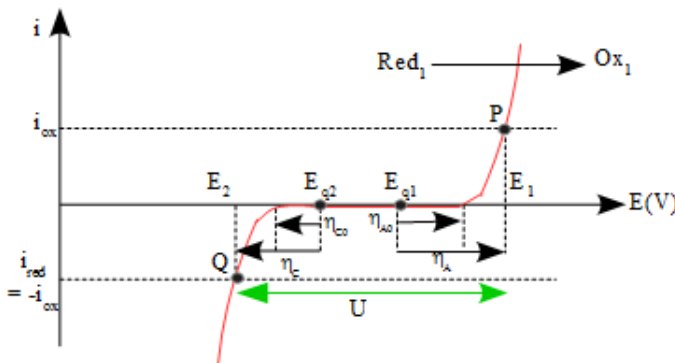


FIGURE 2.15 – Points de fonctionnement

η_{A_0} et η_{C_0} sont les surtensions à vide - i.e. quand $i = 0$ -.

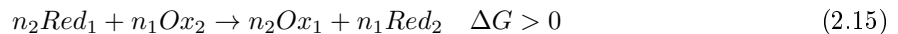
Au cours du fonctionnement, le courant anodique i_{ox} est l'opposé du courant cathodique i_{red} d'où l'existence de deux points de fonctionnement P et Q

Le régime permanent impose

$$i_{ox} = -i_{red} = i$$

i est le **courant d'électrolyse**.

Le courant d'électrolyse est lié à la vitesse de réaction de la réaction non spontanée



Les lois fondamentales de l'électrolyse ont été énoncées par Faraday en 1833 :

La masse de substance formée à l'électrode suite au passage du courant est proportionnelle à la charge qui a circulé :

$$m = \frac{M}{n\mathcal{F}} \int_0^{\Delta t} i(t) dt \Leftrightarrow m = M \frac{i\Delta t}{n\mathcal{F}} \quad \text{ou} \quad N = \frac{i\Delta t}{n\mathcal{F}} \quad (2.16)$$

où N est le nombre de moles et $n = n_1 n_2$

Le **rendement faradique** relatif à une demi-équation rédox est le rapport entre la quantité de matière effective formée et celle qu'on pourrait former si tout le courant servait à cette demi-réaction

$$r_{Farad} = \frac{\Delta n_{effectif}}{\Delta n_{farad}} \quad (2.17)$$

Il est utilisé pour quantifier une compétition entre plusieurs réactions. S'il existe une seule réaction, le rendement est quasiment de 100%.

Exemple

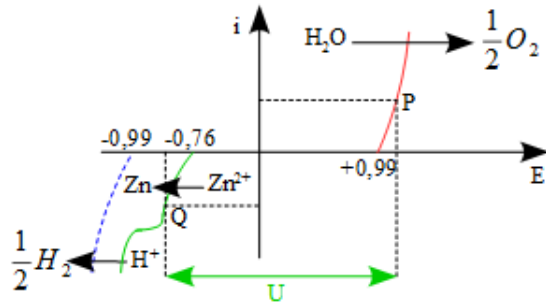


FIGURE 2.16 – Réduction de l'oxyde de Zinc

Soit la réduction de l'oxyde de zinc (solution aqueuse de Zn^{2+} , SO_4^{2-} à $pH = 4$ sur une cathode en Al).

$$\begin{aligned} \eta_C(H^+/H_2) &= -0.750V \text{ sur } Al \\ E^\circ(Zn^{2+}/Zn) &= -0.76V \\ E_{app}(H^+/H_2 \text{ à } pH = 4) &= -0.24V \\ E_{app}(O_2/H_2O) &= 0.99V \\ \eta_A &= 0 \end{aligned}$$

L'électrolyse démarre dès que la tension atteint $0.99 - (-0.76) = 1.75V$. En pratique, si on veut $j = 500A.m^{-2}$, il faut imposer $U = 3.5V$. Si U est trop importante, on fera en plus la réduction de H^+ en H_2 .

Rem :

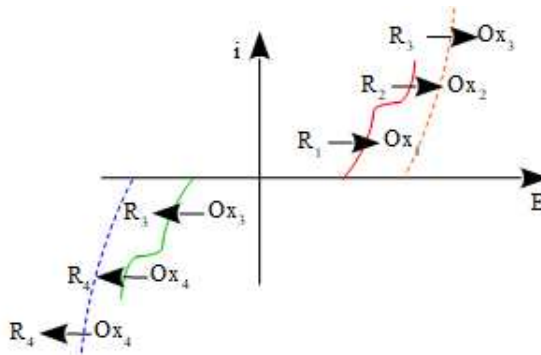


FIGURE 2.17 – Vagues successives

Si plusieurs couples rédox sont en concurrence, il peut y avoir des réactions simultanées et un effet d'addition des intensités compte tenu des courants de diffusion :

$$i = i_1 + i_2 \quad (2.18)$$

C'est souvent ce qui se passe avec le mur du solvant.

2.3.3 Prédiction des réactions en fonctionnement générateur

L'anode est le pôle $-$, la cathode est le pôle $+$. La réaction spontanée est telle que $\Delta_r G < 0$.

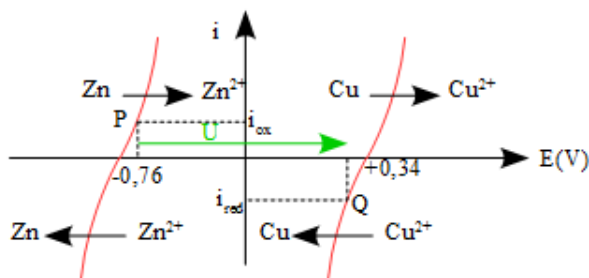
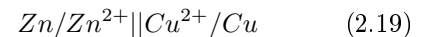


FIGURE 2.18 – Pile Daniell

Prenons l'exemple de la pile Daniell constituée de deux systèmes rapides :



La cathode est l'électrode de potentiel le plus élevé donc Cu .

L'anode est l'électrode de potentiel le plus faible donc Zn .

On a bien sûr $i_{red} = -i_{ox}$

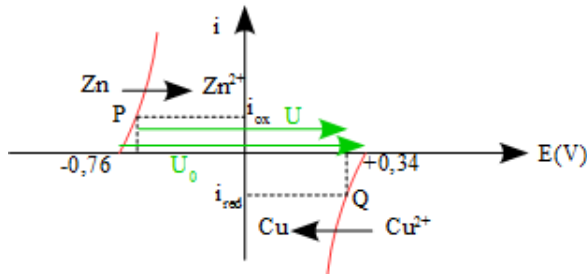


FIGURE 2.19 – Pile Daniell

Lorsque la pile Daniell ne débite aucun courant i , la tension à vide est $U_0 = 1.10V$.

Lorsque la pile débite, E_{Zn} augmente et E_{Cu} diminue donc la tension U diminue.

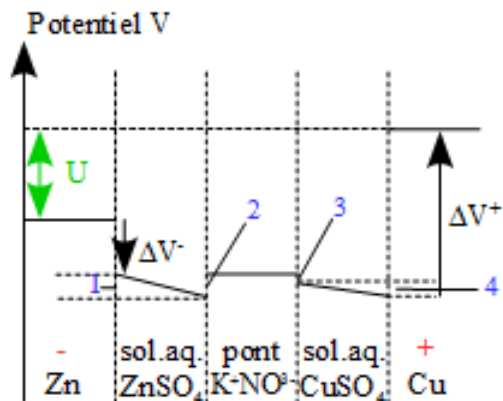
On obtient alors l'expression de la tension délivrée par la pile :

$$U = E_2 - E_1 = \underbrace{E_{eq\ cathode} - E_{eq\ anode}}_{thermo} - \underbrace{(\eta_A - \eta_C)}_{cinétique} - \underbrace{R_{int}i}_{chute\ ohmique} \quad (2.20)$$

On a

$$U_{pile} < \Delta E_{thermo} \quad (2.21)$$

2.3.4 Profil de potentiel dans une cellule



- ΔV^- et ΔV^+ correspondent aux ddp entre métal et électrolyte : elles sont dues aux échanges électroniques (c'est la partie chimique de U).
- 1 → chute ohmique due au transport des ions dans la solution de $ZnSO_4$
- 2 & 3 → potentiels de jonction dû au pont salin (faibles)
- 4 → chute ohmique due au transport des ions dans la solution de $CuSO_4$

FIGURE 2.20 – Profil de potentiel dans une cellule

2.4 Énergie chimique et énergie électrique - Production et stockage

2.4.1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

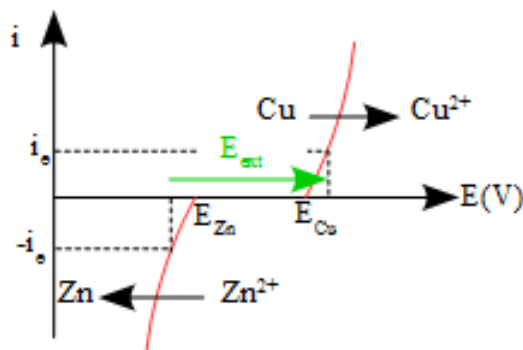
Aspect thermodynamique

Aspect cinétique

Facteurs influençant la résistance interne d'un dispositif électrochimique

2.4.2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

On force la réaction non spontanée par un générateur extérieur.

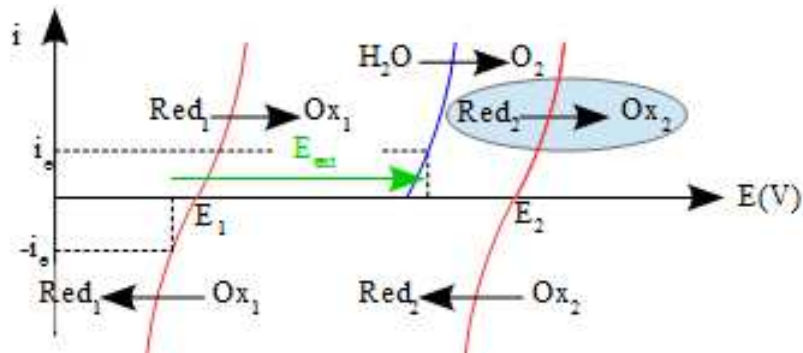


A courant nul, il faut pour recharger $E_{ext} > E_{fem}$. Comme il faut faire circuler un courant pour que les réactions aient lieu, il faut $E_{ext} > U$.

i_e est l'intensité du courant d'électrolyse. Plus i_e est élevée, plus l'accumulateur sera vite rechargé

FIGURE 2.21 – Recharge d'un accumulateur

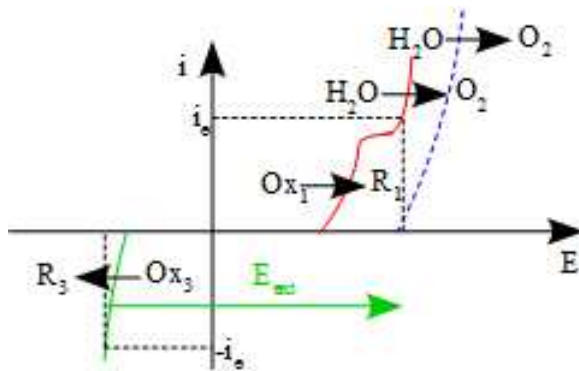
Un accumulateur est non rechargeable si l'un au moins des deux systèmes électrochimiques n'est pas réversible parce qu'une autre réaction s'effectue préférentiellement :



L'oxydation de Red_2 n'est pas possible ici puisque l'électrolyse de l'eau intervient avant.

Nous pourrions avoir un cas symétrique qui empêcherait cette fois la réduction de Ox_1 .

FIGURE 2.22 – Accumulateur non rechargeable



De même il ne faudra pas chercher à trop augmenter E_{ext} pour vouloir augmenter i_e - donc la vitesse de charge - car on pourrait production de dioxygène et donc risque d'explosion.

FIGURE 2.23 – Risque de production d' O_2

Chapitre 3

Phénomènes de corrosion

3.0.1 Définition

La corrosion est le résultat de l'action qu'exerce un réactif liquide ou gazeux sur un métal ou un alliage. Elle correspond à une altération du métal et, du point de vue chimique, à une oxydation :

- l'oxydation est dite **sèche** lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution mais sont le plus souvent des gaz.
- l'oxydation est dite **humide** dans le cas contraire

L'étude de la corrosion sèche a pour base les diagrammes d'Ellingham, celle de la corrosion humide les diagrammes $E-pH$ pour la partie thermodynamique et les courbes $i = f(V)$ pour la partie cinétique.

3.0.2 Conséquences et importance pratique

La corrosion présente une grande importance eu égard aux conséquences qu'elle a dans des domaines très variés de l'activité humaine.

Par exemple, on estime à environ 20% de la production la quantité d'acier utilisée chaque année pour le remplacement d'installations corrodées. Il faut bien sûr ajouter au coût de la matière première les pertes financières induites par l'immobilisation des installations.

L'étude de la corrosion date de 1830 (De La Rive) mais prend réellement son essor il y a une cinquantaine d'années. Elle s'est développée suivant deux axes :

- étude du phénomène pour mieux le comprendre et lutter contre
- recherche de nouveaux matériaux susceptibles de mieux résister à la corrosion y compris dans des conditions plus dures

3.1 Corrosion sèche

3.1.1 Aspect thermodynamique

3.1.2 Protection contre la corrosion sèche

Eu égard aux pressions de corrosion extrêmement faibles de la plupart des métaux, ceux-ci doivent être protégés contre la corrosion sèche. On réalise souvent cette protection en utilisant des revêtements imperméables :

- émail, peinture, vernis, film plastique ou métallique
- couche d'oxyde si elle est imperméable. C'est le cas pour l'alumine Al_2O_3 , Pb_3O_4 dans le minium, Cr_2O_3 pour les aciers inox au Cr

3.2 Corrosion humide

3.2.1 Description sommaire

La corrosion humide d'un métal est son oxydation en espèce de nombre d'oxydation *n.o.* plus élevé : un cation solubilisé ou complexé ou précipité ou hydraté...



Cette réaction électrochimique exige la présence d'un oxydant *Ox* qui sera alors réduit :



Ce type de corrosion accompagne toujours la corrosion sèche car il ya toujours de l'humidité dans les atmosphères corrosives dans la nature. De plus elle est souvent plus rapide que la corrosion sèche.

La corrosion humide se manifeste essentiellement sous trois aspects :

- **corrosion uniforme** : la vitesse de corrosion est identique en tout point du matériau (surface). C'est le cas de la rouille sur le fer. Selon le pH, la forme oxydée du métal sera le cation M^{n+} , l'hydroxyde $M(OH)_n(s)$ ou un oxyde $MxOy$ (ou un mélange...)
- **corrosion en certains points et en profondeur** : ce type de corrosion apparait lorsque la couche de protection est discontinue (choc, usure...). Elle est très dangereuse car invisible.
- **corrosion différentielle** : elle intervient lorsque des inhomogénéités du métal ou du mélange réactionnel sont présentes.

3.2.2 Facteurs de corrosion

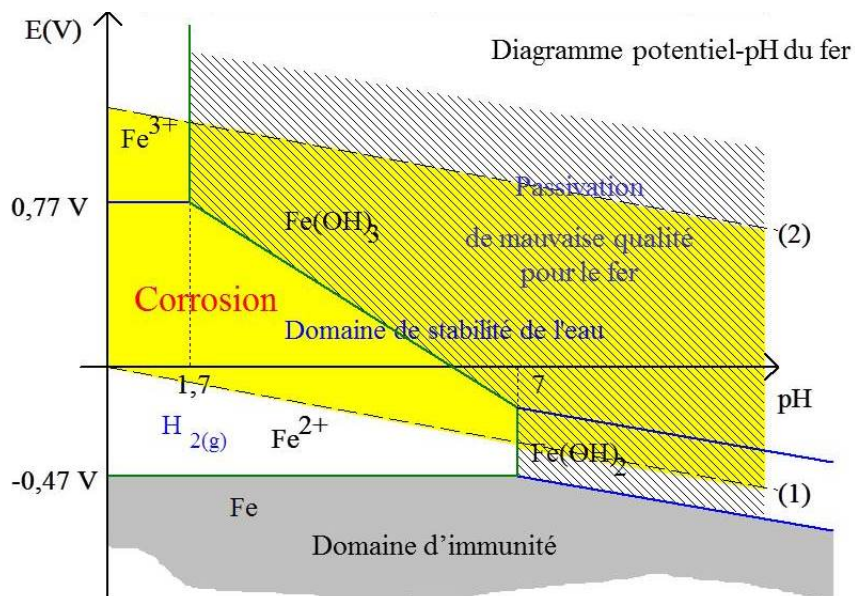
Généralités

La corrosion se manifestant à la surface du métal, les caractéristiques de celle-ci jouent un rôle important. Il y a **corrosion différentielle** aux endroits où le métal a subi des contraintes mécaniques (écrouissage, emboutissages...) ou au niveau du contact entre deux métaux différents.

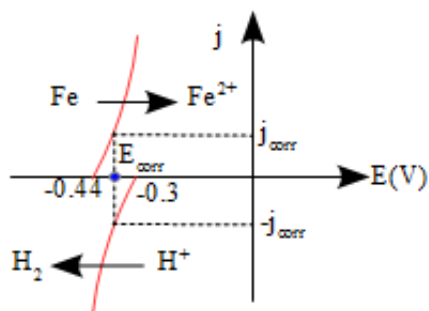
La corrosion par hétérogénéité du réactif peut se manifester lorsque le métal est à un haut degré de pureté et présente un excellent état de surface.

Corrosion uniforme

Point de vue thermodynamique Reprenons l'exemple du fer. Sur le diagramme potentiel-pH, nous pouvons mettre en évidence trois domaines.



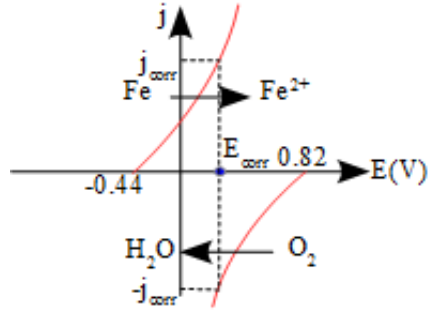
Point de vue cinétique Nous allons ici interpréter en terme de courbe $i = f(V)$.



Le potentiel de corrosion E_{corr} correspond au potentiel mixte pris par le métal en présence du milieu corrosif.

Le courant de corrosion est le courant correspondant à ce point de fonctionnement. C'est la densité de courant qui traverse alors le métal de la zone cathode locale à la zone anode locale.

FIGURE 3.1 – Fe en milieu aqueux désaéré à $pH = 2$



Les courbes sont ici modifiées. On a :

- $E_{app}(H^+/H_2) = -0.42V$ à $pH = 7$
- $E_{app}(O_2/H_2O) = 0.82V$ à $pH = 7$

On ne peut plus expliquer la corrosion par l'attaque par H^+ . L'oxydant actif est ici O_2 .

FIGURE 3.2 – *Fe* en milieu neutre ou basique

Passivation Si nous traçons les courbes intensité - potentiel dans le cas où il y a passivation, nous observons un maximum du courant de corrosion :

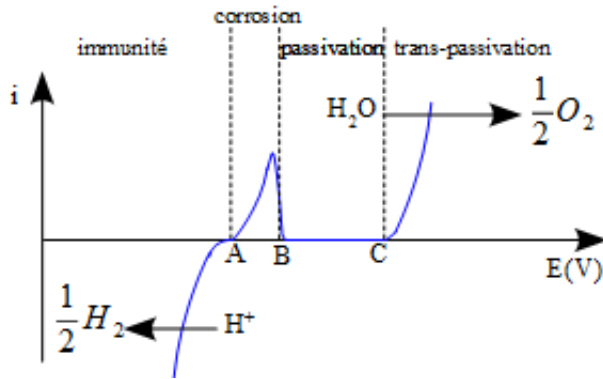


FIGURE 3.3 – Potentiel de Flade

- $V < V_A$: domaine d'immunité du métal. Il n'y a pas de corrosion.
- $V_A < V < V_B$: domaine de corrosion. Le potentiel V_B s'appelle **potentiel de Flade** : la vitesse de corrosion est maximale.
- $V_B < V < V_C$: domaine de passivation. Le métal se couvre de la couche d'oxyde imperméable.
- $V_C < V$: domaine de trans-passivation. Le courant augmente mais c'est à cause du mur du solvant. Le métal n'est pas corrodé : le courant passe à travers la couche d'oxyde. C'est le cas pour *Fe* mais pas pour *Al*.

Corrosion différentielle

Par hétérogénéité du métal Dans une première expérience mettons un clou en fer au contact d'une plaque de cuivre dans une solution d'eau salée avec de la phénolphtaléine et du $K_3[Fe(CN)_6]$.

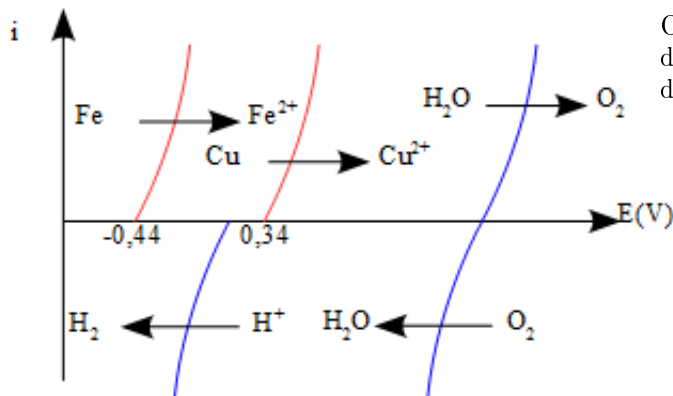
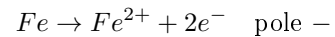


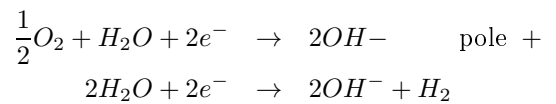
FIGURE 3.4 – $i = f(V)$ pile *Fe/Cu*

On a $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) > E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$. C'est donc le fer qui va être oxydé par l'eau et le dioxygène :

- *Fe* est l'**anode** :



- *Cu* est la **cathode** :



Dans la pile *Fe/Cu*, le fer est corrodé mais pas le cuivre.

Notons que les deux couples de l'eau interviennent car l'oxygène présent dans la solution est très vite consommé.

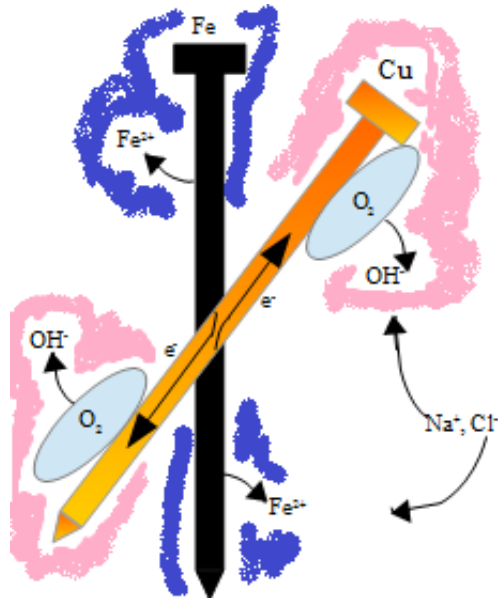


FIGURE 3.5 – Pile Fe/Cu

Expérimentalement on observe l'apparition d'un précipité bleu de Turnbull $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ marqueur de la présence de Fe^{2+} au voisinage du clou en Fe .

Une coloration rose apparait au voisinage du clou en Cu : elle est due à la phénolphtaléine et marque la présence d'ions hydroxydes OH^- .

Il se produit bien les réactions précédentes. Les ions Na^+ et Cl^- migrent dans la solution afin de maintenir la neutralité locale de celle-ci.

Dans une deuxième expérience mettons le clou en fer au contact d'une plaque de zinc dans la même solution que précédemment.

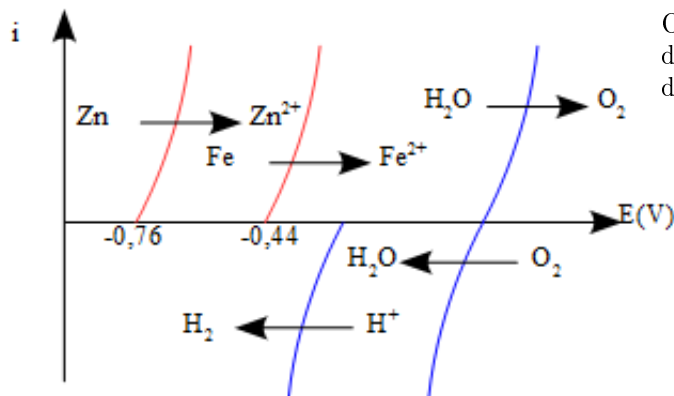
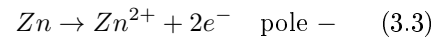


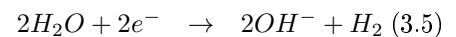
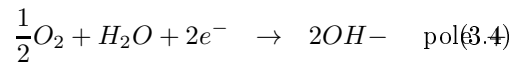
FIGURE 3.6 – $i = f(V)$ pile Fe/Zn

On a $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$. C'est donc le zinc qui va être oxydé par l'eau et le dioxygène :

- Zn est l'**anode** :

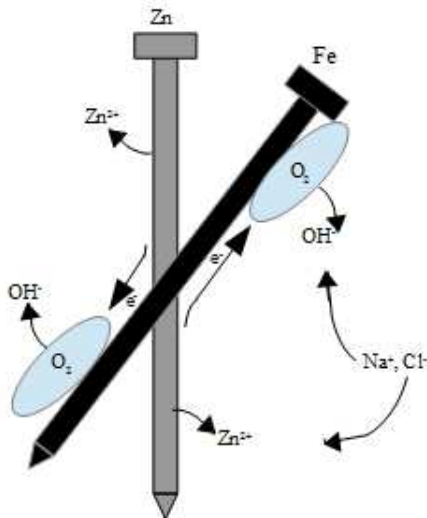


- Fe est la **cathode** :



Dans la pile Fe/Zn , le zinc est corrodé mais pas le fer.

Notons que les deux couples de l'eau interviennent car l'oxygène présent dans la solution est très vite consommé.



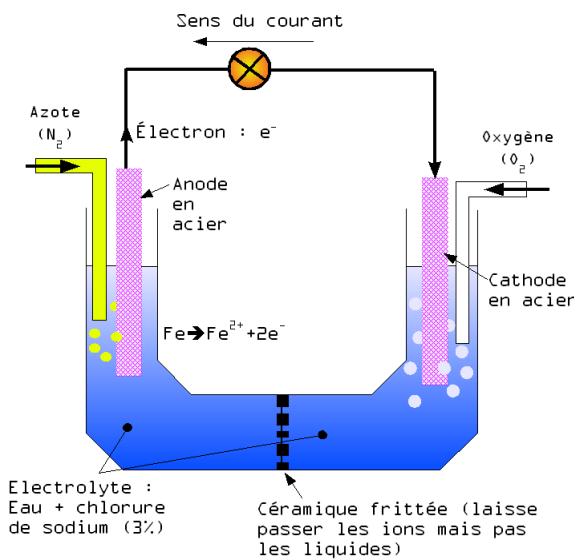
Expérimentalement on observe l'apparition d'un précipité blanc $Zn(CN)_2$ marqueur de la présence de Zn^{2+} au voisinage du clou en Zn .

Une coloration rose apparait au voisinage du clou en Fe : elle est due à la phénolphtaléine et marque la présence d'ions hydroxydes OH^- .

Il se produit bien les réactions précédentes. Les ions Na^+ et Cl^- migrent dans la solution afin de maintenir la neutralité locale de celle-ci.

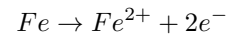
FIGURE 3.7 – Pile Fe/Zn

Par hétérogénéité de la solution expérience d'Evans



C'est le gradient en dioxygène dissout qui est ici responsable de l'apparition d'une micropile :

- l'électrode en Fe du bac le moins concentré en O_2 dissout est l'**anode** :



- l'électrode en Fe du bac le plus concentré en O_2 dissout est la **cathode** :

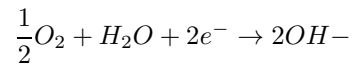
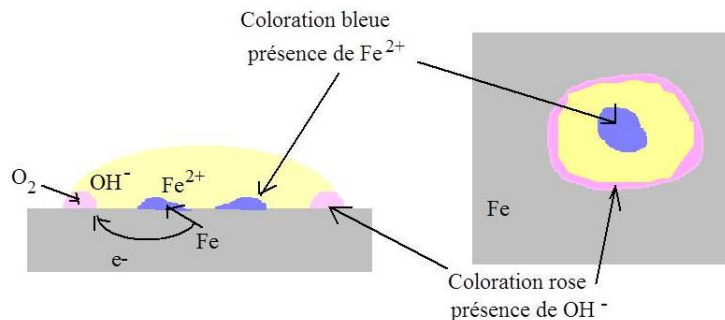


FIGURE 3.8 – Pile d'Evans

On retrouve le même phénomène avec l'expérience de la goutte d'Evans où les bords de la goutte sont plus oxygénés que le centre : ils joueront le rôle de cathode et le centre d'anode.



La coloration bleue est due au précipité bleu de Turnbull $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ marqueur de la présence de Fe^{2+} .

FIGURE 3.9 – Goutte d'Evans

Conclusion

La corrosion différentielle fait intervenir des micropiles. Elle est dite électrochimique car il n'y a pas de transfert direct des électrons entre l'oxydant et le réducteur :

- la microcathode est la région où se déroule la réduction d' O_2 en OH^- . C'est le pôle +.
- la microanode est la région où se déroule l'oxydation - corrosion - du métal. C'est le pôle -.

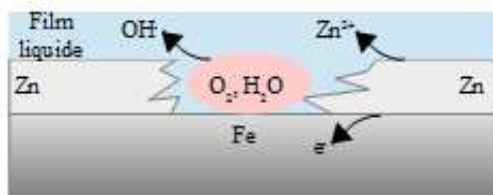
3.3 Protection contre la corrosion humide

3.3.1 Protection physique - Passivation

Protection physique

Si le revêtement est entamé (chocs...), plusieurs cas se présentent :

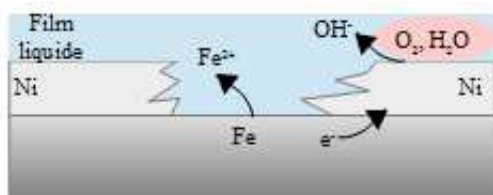
- revêtement non métallique : la corrosion reprend
- revêtement métallique plus réducteur que le fer :



Le fer joue le rôle de cathode et n'est pas attaqué. C'est le métal de couverture qui est consommé dans la micropile qui se forme. C'est le cas du zinc ci-contre.

FIGURE 3.10 – Cas du revêtement en zinc

- revêtement métallique moins réducteur que le fer :



Le fer joue le rôle d'anode et est attaqué. Il y a même corrosion accélérée du fait de la présence du métal de couverture. C'est le cas du nickel ci-contre, mais aussi du chrome par exemple.

FIGURE 3.11 – Cas du revêtement en nickel

Phénomène de passivité

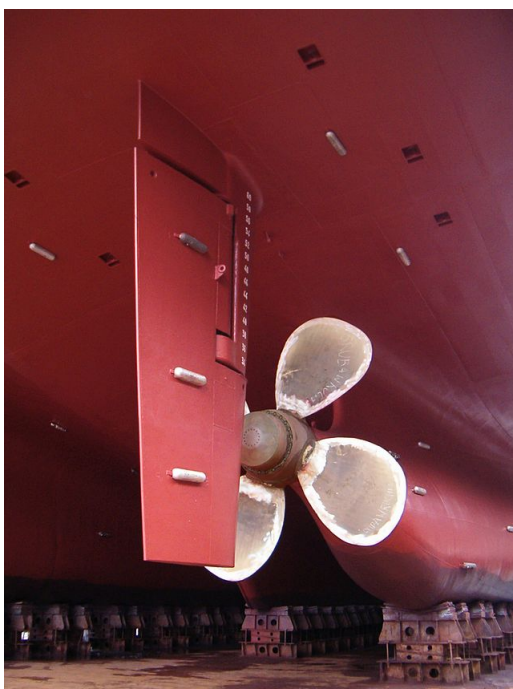
Certains métaux forment, en présence d'un oxydant, une couche d'oxyde imperméable, adhérente et très fine - *Cr, Al, Ti...* - . ils sont utilisés en pratique soit purs soit le plus souvent sous forme d'alliages. Cette propriété est mise en oeuvre dans la protection de l'acier :

- acier ordinaire : *Fe* + 15 à 85% en masse de *C*
- acier inoxydable : *Fe* + plus de 12% en masse de *Cr*
- inox : *Fe* + 18% de *Cr* + 8% de *Ni* ou *Mb*

Ce type de protection est très onéreux car les métaux additifs coûtent cher. Elle n'est réservée qu'à des usages particuliers. 85% de l'acier est utilisé sous forme ordinaire et il faudra donc le protéger.

3.3.2 Protection électrochimique

Elle constitue une solution élégante pour certaines situations. Elle consiste à coupler les structures à protéger avec un métal plus électropositif qui va jouer le rôle d'anode de la pile ainsi formée. On utilise en général des anodes en Zn ou Mg qui seront détruites à la place du métal à protéger.



Ce procédé est utilisé dans la protection des coques de navire comme illustré ci-contre mais aussi pour la protection d'installations portuaires, de canalisations enterrées, de plateformes pétrolières.

Protection cathodique : on relie le fer à protéger au pôle $-$ d'un générateur électrique de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer. Le pôle $+$ est relié à une anode inerte.

Protection anodique : on relie le fer à protéger au pôle $+$ d'un générateur électrique de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivité du fer. Le pôle $-$ est relié à une cathode inerte.

FIGURE 3.12 – Protection de coques de navires

3.3.3 Mise en œuvre du zinc dans la protection de l'acier

Près de 40% de la production française de zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion.

On utilise deux propriétés du zinc :

- son potentiel $E^\circ = -0.76V$ inférieur à celui du fer - $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0.44V$ - permettra de mettre en place une protection électrochimique
- sa capacité à se recouvrir d'une couche d'oxyde imperméable - carbonate de zinc basique très adhérent - lorsqu'il est corrodé dans l'atmosphère ou dans des milieux dont le pH est compris entre 5 et 13 permettra de mettre en place une protection par revêtement.

protection par revêtement

Galvanisation à chaud Cette méthode, utilisée depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, consiste à plonger la pièce d'acier à protéger dans un bain de zinc fondu.

Elle est basée sur la différence entre les températures de fusion du zinc - $t_{fus} = 419^\circ C$ - et du fer - $t_{fus} = 1535^\circ C$ -.

Avant immersion, la pièce est dégraissée, décapée et préchauffée. Le bain est à $t_{bains} \simeq 450^\circ C$ -. Le zinc diffuse dans la surface du fer formant une couche d'alliage.

Ce procédé est vraisemblablement le meilleur système de protection de l'acier contre la corrosion atmosphérique.

Électrozingage Il s'agit ici d'un dépôt électrolytique. la pièce à zinguer joue le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de $Zn(II)$ en général sous forme de complexes $Zn(Cl)_4^{2-}$ ou $Zn(OH)_4^{2-}$. L'anode est en zinc très pur.

La teneur en $Zn(II)$ du bain est maintenue constante par dissolution du zinc de l'anode.

Ce procédé laisse une couche de zinc d'une épaisseur de 5 à 10 μm .

Intérêt du zinc comme revêtement Comme vu sur le schéma 3.3.1, la présence de fissures dans le revêtement de zinc ne fait pas disparaître la protection électrochimique : en effet le zinc continuera à être attaqué préférentiellement au fer.

Par ailleurs, les produits d'oxydation du zinc colmatent souvent les fissures.

Protection cathodique par anode sacrificielle

Lorsque le fer est corrodé dans une micropile, il joue le rôle d'anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion tels que le dioxygène. Le principe de la protection sera ici de relier le fer à un métal plus réducteur - $E_{eq}(Métal) < E(Fe)$ ce qui est le cas pour $Zn, Mg, Al...$ qui va subir l'oxydation à sa place : c'est l'**anode sacrificielle**. Celle-ci devra bien sûr être remplacée régulièrement.

On utilise par exemple cette technique pour la protection de conduites ou de cuves enterrées.

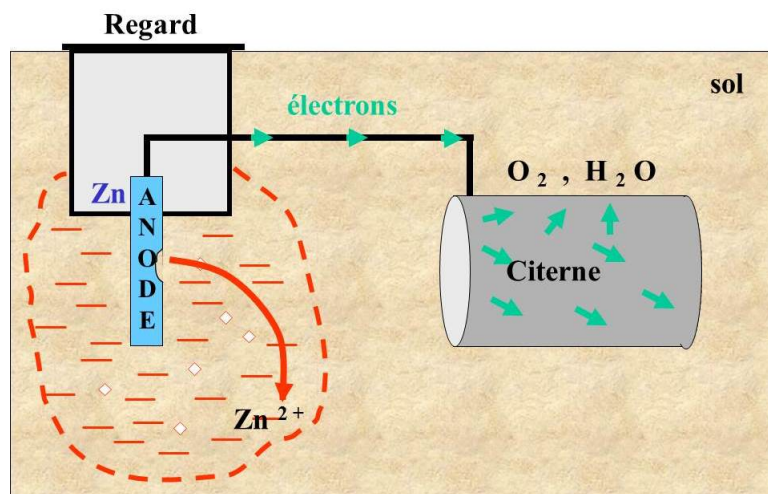


FIGURE 3.13 – Protection de cuves enterrées

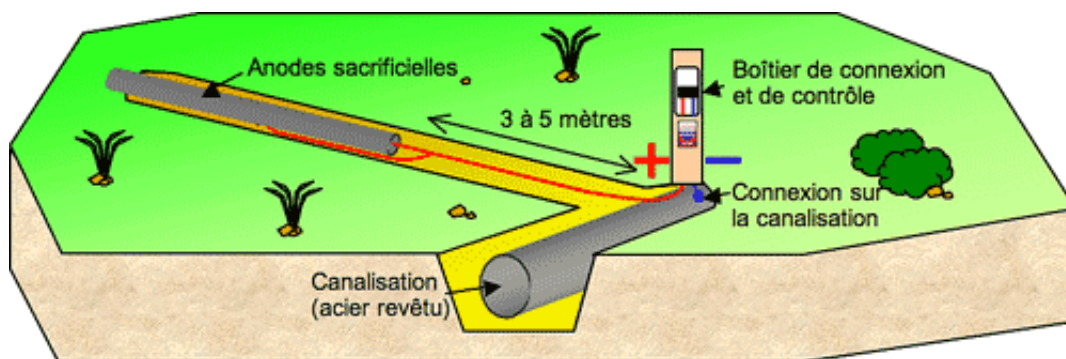


FIGURE 3.14 – Protection de canalisations enterrées