

Courbes intensité - potentiel.

Phénomènes de corrosion

Nous avons étudié au chapitre précédent les aspects thermodynamiques de l'oxydoréduction en solution. Notre étude s'est appuyée sur la loi de *NERNST* dont le domaine de validité se limite aux systèmes en équilibre électrochimique. De nombreuses situations réelles nécessitent d'étendre nos connaissances et outils aux systèmes hors-équilibres, c'est-à-dire parcouru par un courant. Nous étudierons plus particulièrement ici deux situations : le cas de l'électrolyse appliquée à l'élaboration d'un métal (le zinc) et les phénomènes de corrosion.

La lecture d'un dictionnaire renseigne sur le sens courant du mot **corrosion** : c'est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la destruction d'un objet à cause de réactions chimiques. Historiquement, les premiers matériaux utilisés de façon intensive ont été les métaux, facilement malléables et pouvant assez aisément être mis en forme. Les métaux sont des réducteurs qui réagissent en conséquence avec les oxydants. À la surface de la Terre, le dioxygène est très abondant ; sa présence explique d'une part que les métaux natifs sont rares et d'autre part que la plupart des métaux sont oxydés au contact de l'atmosphère. La notion de corrosion pour un chimiste prend alors un sens plus restrictif et se limite souvent à l'action des oxydants sur les métaux. Nous développerons dans ce chapitre les différentes caractéristiques de la corrosion par voie humide (en présence d'eau liquide) et montrerons qu'une analyse thermodynamique de la situation, bien qu'indispensable, s'avère insuffisante pour comprendre l'ensemble des phénomènes observés.

1. Étude thermodynamique

La construction du diagramme $E - pH$ permet de visualiser l'essentiel des propriétés thermodynamiques d'un élément vis-à-vis des oxydants dioxygène et eau. La position relative des couples de l'élément avec les couples O_2/H_2O et H^+/H_2 permet de prévoir, dans une certaine mesure, le comportement du métal vis-à-vis des oxydants précédemment cités. Comme la demi-équation d'oxydoréduction des couples cités met en œuvre des protons, le pouvoir oxydant dépend du pH de la solution.

1.1. Domaine de stabilité d'une espèce

Si un oxydant et un réducteur n'ont pas de domaine commun dans un $E - pH$, leur mise en présence correspond à une réaction d'oxydoréduction thermodynamiquement possible. Si nous appliquons cette méthode générale aux réactions d'oxydations des métaux par le dioxygène ou l'eau, nous pouvons prévoir le comportement des métaux.

Comportement vis-à-vis de l'oxydant dioxygène

Le potentiel standard d'oxydoréduction de ce couple est $E^0_{O_2(g)/H_2O} = 1,23 \text{ V}$. Les métaux sont généralement de bons réducteurs et la position des couples où le réducteur est le métal au nombre d'oxydation zéro sont, pour la plupart des éléments au comportement métallique, notablement plus bas dans un diagramme $E - pH$. À l'exception de métaux nobles, le comportement d'un métal vis-à-vis du dioxygène en présence d'eau liquide est l'oxydation du métal. Il est possible, dans le cas d'une expérience au laboratoire, de prévenir cette oxydation en utilisant de l'eau sans dioxygène dissous (celle-ci est obtenue en faisant barboter du diazote dans l'eau). Les eaux naturelles contiennent en revanche du dioxygène dissous. Seuls les métaux dits nobles résistent à cette corrosion : leur potentiel standard d'oxydoréduction est voisin supérieur à celui du couple O_2/H_2O , par exemple $E^0_{Au^{3+}/Au} = 1,52 \text{ V}$ ou $E^0_{Pt^{2+}/Pt} = 1,2 \text{ V}$.

Comportement vis-à-vis de l'oxydant eau

Le potentiel standard d'oxydoréduction de ce couple est $E^0_{H^+/H_2(g)} = 0,00 \text{ V}$. Le pouvoir oxydant de ce couple est notablement plus faible que celui du dioxygène dans le couple dioxygène/eau : il existe un plus grand nombre de métaux qui peuvent résister à l'eau oxydant. Dans le cas du zinc (on se reportera au diagramme $E - pH$ du zinc établi au chapitre précédent), on constate que les segments représentatifs des couples où le zinc métallique est le réducteur des couples sont toujours plus bas dans le diagramme que le couple H^+/H_2 : la thermodynamique prévoit l'oxydation du zinc métallique par l'eau quel que soit le pH de celle-ci. Dans le cas du cuivre, il existe quel que soit le pH un domaine commun au cuivre métallique et à l'eau : la réaction d'oxydation du cuivre par l'eau n'est pas thermodynamiquement favorisée et il est donc envisageable de placer le cuivre métallique en présence d'eau sans risque de corrosion : ceci explique l'emploi du cuivre en plomberie.

1.2. Choix du pH

Toutes les réactions d'oxydoréduction en solution n'ont pas la même dépendance vis-à-vis du pH . Un couple où le réducteur est le métal et l'oxydant l'un de ses ions est indépendant du pH . En revanche, si l'oxydant et le réducteur d'un couple sont des espèces non chargées (par exemple le métal et l'un de ses oxydes ou hydroxydes), l'équation du segment est de la forme $a - 0,06 pH$. Dans certaines situations, il y a croisement des segments : il peut exister un pH au-delà duquel la corrosion du métal par l'eau n'est plus thermodynamiquement possible, par exemple dans le cas du plomb.

Exercice : Oxydation du plomb

Déterminer les équations des frontières des couples $Pb^{2+}/Pb(s)$ et $H^+/H_2(g)$ pour une concentration en espèce dissoute de $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. En déduire le pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus thermodynamiquement possible.

Donnée : $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,12 \text{ V}$

Oxydation du plomb

Déterminer les équations des frontières des couples $Pb^{2+}/Pb(s)$ et $H^+/H_2(g)$ pour une concentration en espèce dissoute de $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. En déduire le pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus thermodynamiquement possible.

Donnée : $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,12 \text{ V}$

Réponse. La formule de NERNST appliquée au couple Pb^{2+}/Pb conduit à l'expression du potentiel E :

$$E = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,06}{2} \cdot \log([Pb^{2+}])$$

soit numériquement avec la concentration fixée en espèce dissoute Pb^{2+} :

$$E = -0,12 + \frac{0,06}{2} \cdot \log(10^{-2}) = -0,18 \text{ V}.$$

Pour le couple H^+/H_2 , le potentiel de NERNST s'écrit :

$$E = -0,06 \cdot pH.$$

La position relative des deux segments est indiquée figure 9.1. La valeur pH_f du pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus possible est donnée par la résolution de l'équation :

$$-0,18 = -0,06 \cdot \text{pH}_f$$

soit :

$$\text{pH}_f = 3,0.$$

Si $\text{pH} < \text{pH}_f$, il n'y a pas de domaine commun au plomb métallique et la corrosion du plomb par l'eau est thermodynamiquement possible. Si $\text{pH} > \text{pH}_f$, la corrosion n'est plus possible.

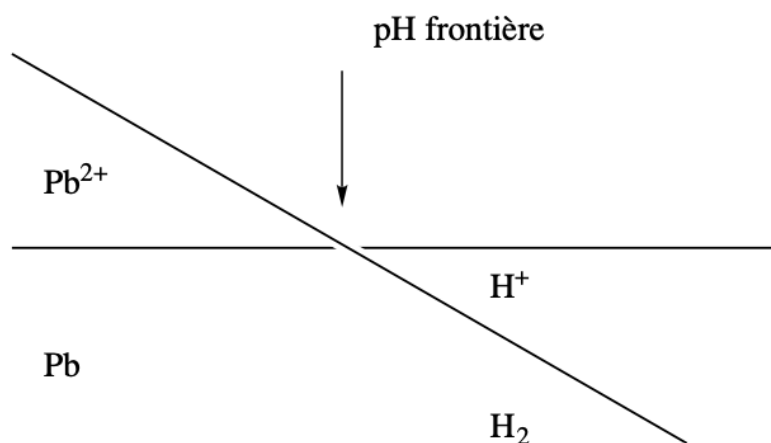


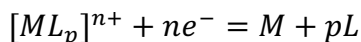
Figure 9.1 — Existence d'un pH frontière pour la corrosion du plomb en milieu aqueux

Notons deux points importants :

- ces pH frontières dépendent de la concentration totale en espèce dissoute : la dilution favorise l'oxydation (si on reprend le calcul précédent avec une concentration plus faible en espèce dissoute, le pH frontière croît) ;
- les milieux acides favorisent la corrosion des métaux : le pouvoir oxydant du proton est évidemment plus élevé dans des milieux riches en protons.

1.3. Influence de la présence d'autres espèces en solution

La possibilité d'une oxydation d'un métal M en présence d'eau liquide par le dioxygène ou l'eau est notablement influencée par la présence de complexant qui modifient la capacité d'un métal à se comporter comme un réducteur. Soit L le ligand (par exemple ammoniac, ion chlorure, ion thiocyanate SCN^-). En présence de ce ligand et de la possibilité de la formation d'un complexe soluble $[\text{ML}_p]^{n+}$, la demi-réaction d'oxydoréduction s'écrit :



(nous supposons ici, sans que cela nuise à la généralité de notre propos, que le ligand L est neutre). Soit β_p la constante globale de formation du complexe $[\text{ML}_p]^{n+}$:

$$\beta_p = \frac{[\text{ML}_p]^{n+}}{[L]^p [M^{n+}]}$$

L'écriture de la relation de *NERNST* donne :

$$E = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log ([M^{n+}])$$

et :

$$E = E^0_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[ML_p]^{n+}}{[L]^p} \right)$$

Le potentiel d'oxydoréduction de la solution étant unique, nous obtenons :

$$E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log ([M^{n+}]) = E^0_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[ML_p]^{n+}}{[L]^p} \right)$$

soit, en introduisant la constante de formation globale :

$$E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log ([M^{n+}]) = E^0_{[ML_p]^{n+}/M} + \frac{0,06}{n} \log (\beta_p [M^{n+}])$$

ce qui donne, après simplification :

$$E^0_{[ML_p]^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{0,06}{n} \log (\beta_p)$$

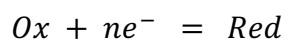
Dans le cas de complexes stables, les constantes de formation sont élevées, notablement supérieures à 1 : en conséquence, le potentiel standard d'oxydoréduction $E^0_{[ML_p]^{n+}/M}$ est notablement inférieur à $E^0_{M^{n+}/M}$, et l'oxydation du métal sera thermodynamiquement plus facile en présence du ligand L . Il sera alors judicieux de travailler avec un diagramme $E - pL$.

2. Description des phénomènes cinétiques se déroulant à une électrode

Il ne suffit pas qu'une réaction soit thermodynamiquement possible pour qu'elle se déroule effectivement : la vitesse de la réaction peut être très lente et dans ce cas, il n'y a pas d'évolution observée sur une échelle de temps compatible avec la mise en œuvre d'une expérience. Cette constatation s'applique aussi aux réactions d'oxydoréduction, en particulier, celles qui se déroulent à la surface d'un solide. Cette situation présente un aspect nouveau par rapport aux réactions en phase homogène : elle se déroule à une interface. Comme nous étudions des réactions d'oxydoréduction, il y a échange d'électrons lors du déroulement de la réaction. Ces éléments sont utilisés pour élaborer de nouvelles méthodes d'étude du déroulement de la réaction d'oxydoréduction.

2.1. L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction

Considérons une électrode où se déroule une réaction d'oxydoréduction :



Si nous définissons la vitesse de réaction v par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

en notant q la charge traversant l'électrode (sans se préoccuper pour l'instant du signe), nous avons :

$$\frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt}$$

soit :

$$i = nFv$$

où F est la constante de FARADAY (charge d'une mole d'électrons). Il apparaît ainsi que la mesure de l'intensité du courant traversant l'électrode est une mesure de la vitesse d'oxydoréduction se déroulant à l'électrode. Une convention est choisie pour le signe du courant : si la réaction se déroulant à l'électrode est une oxydation, le courant est par convention positif, si la réaction se déroulant à l'électrode est une réduction, le courant est par convention négatif.

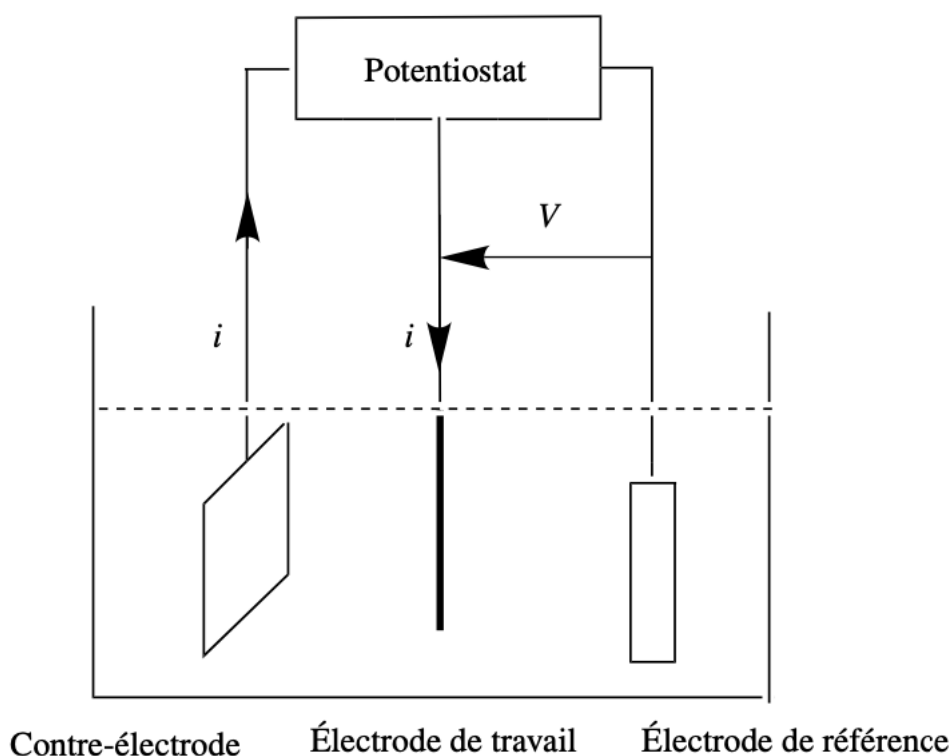
Une grandeur fondamentale du processus électrochimique qui se déroule à une électrode est la densité de courant parcourant cette électrode.

Le comportement d'un système électrochimique est bien compris lorsqu'est établie la dépendance de la densité de courant avec le potentiel de l'électrode. Il est utile pour comprendre les phénomènes cinétiques à une électrode de tracer les courbes intensité-potentiel où on représente en abscisse le potentiel de l'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence et en ordonnée la densité de courant ou l'intensité de courant traversant l'électrode. Pour cela, il faut disposer d'un montage expérimental appelé montage à trois électrodes.

2.2. Montage à trois électrodes

Un circuit électrique parcouru par un courant est fermé et cela impose, comme nous l'avons déjà remarqué lors de l'étude des piles, la présence de deux électrodes. Si aucune précaution n'est prise, la mesure du courant est dépendante des deux réactions d'oxydoréduction se déroulant à chaque électrode. Nous admettons ici que c'est l'électrode parcourue par la densité de courant la plus élevée qui fixe le comportement du système. Ainsi, en choisissant une électrode d'aire très inférieure à l'autre électrode, on étudie les processus électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode de petite aire.

Montage à trois électrodes



Représentation schématique d'un montage à trois électrodes

L'électrode dont on cherche à établir la courbe intensité-potentiel est l'électrode de petite aire : celle-ci est appelée électrode de travail.

L'électrode à la surface de laquelle se déroule l'autre réaction d'oxydoréduction est appelée contre-électrode ou électrode auxiliaire.

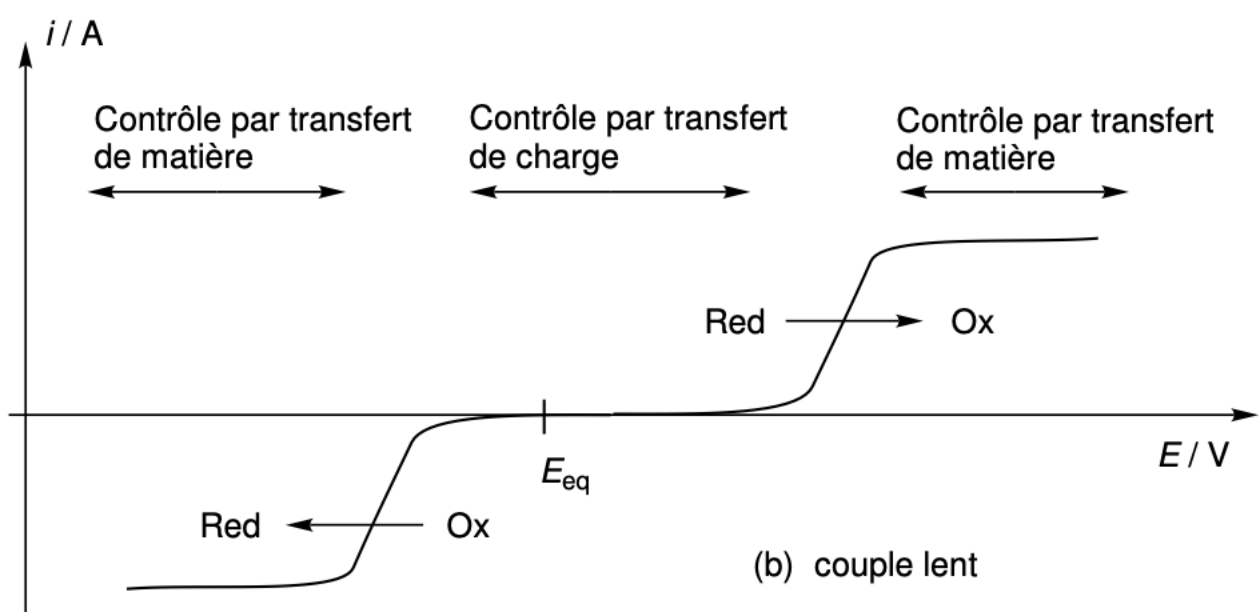
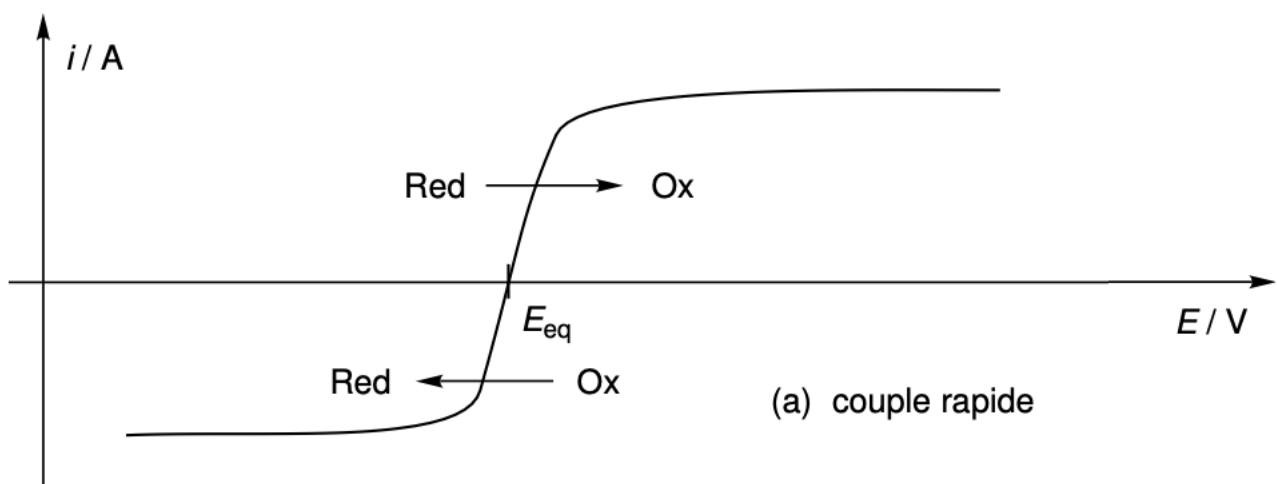
La troisième électrode est l'électrode de référence : elle est connectée à une entrée de haute impédance et n'est pas parcourue par un courant (cela est nécessaire car son potentiel doit rester constant au cours des mesures).

Fonctionnement d'un potentiostat

Ces trois électrodes sont connectées à un appareil appelé potentiostat : l'opérateur souhaite imposer une certaine différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et affiche cette valeur sur l'appareil. L'appareil impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode jusqu'à obtention de la valeur affichée (rétroaction). La lecture simultanée de l'intensité traversant électrode de travail et la contre-électrode et la différence de potentiel entre électrode de travail et électrode de référence permet de tracer la courbe intensité-potentiel relative à la réaction d'oxydoréduction se déroulant à la surface de l'électrode de travail.

Allure des courbes intensité-potentiel

Deux catégories de courbes sont observées selon la nature des systèmes rencontrés lorsque sont présents en solution à la fois l'oxydant et le réducteur du couple.



Ces courbes sont caractérisées par plusieurs paramètres :

- le potentiel correspondant au courant nul, indiqué par la relation de *NERNST* ;
- les courants asymptotiques lorsque l'électrode est portée à un potentiel notablement supérieur au potentiel d'équilibre (courant d'oxydation limite) ou lorsqu'elle est portée à un potentiel notablement inférieur au potentiel d'équilibre (courant de réduction limite) ;
- l'ordre de grandeur du potentiel qu'il faut appliquer par rapport au potentiel d'équilibre pour voir un courant d'oxydation (courant anodique) ou un courant de réduction (courant cathodique) notable.

L'important est désormais de préciser les facteurs qui influent sur ces paramètres.

2.3. Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques

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

- elle s'accompagne d'un transfert d'électrons à l'interface ;
- elle nécessite l'échange de matière entre la solution homogène (espace à trois dimensions) et la surface de l'électrode.

Ces deux processus peuvent être responsables de la valeur observée du courant pour un potentiel fixé.

Cinétique de transfert de l'électron

Comme toute réaction chimique, l'oxydation ou la réduction électrochimique est un processus qui se déroule à vitesse finie : celle-ci dépend du couple mis en jeu. Certaines réactions sont de simples transferts d'électrons : par exemple la transformation de l'ion hexacyanoferrate (II) en hexacyanoferrate (III). D'autres sont plus complexes : outre le transfert d'électron, il y a rupture et/ou formation de liaison(s) chimique(s). Cette deuxième catégorie s'accompagne souvent de processus plus lents : globalement la réaction d'oxydoréduction à la surface de l'électrode est beaucoup plus lente. Citons, pour son intérêt, la réaction de réduction des ions oxonium H_3O^+ en dihydrogène.

La vitesse de la réaction dépend aussi de la nature de l'électrode : la vitesse de réduction des ions oxonium dépend de la nature du métal de l'électrode. Le solvant et la présence d'autres ions modifient aussi la vitesse de la réaction électrochimique. Il est possible alors d'introduire un critère quantitatif pour mesurer à quel point le système est lent ou rapide : on compare le potentiel d'équilibre au potentiel nécessaire pour obtenir une densité de courant donnée ou une fraction donnée du courant-limite.

Existence de courant-limite

L'expérience montre qu'il existe, dans la plupart des cas, pour une électrode de travail donnée, des valeurs limites de courant d'oxydation et de courant de réduction. Ce phénomène est lié à la vitesse finie du transport de matière de la solution vers l'électrode et de l'électrode vers la solution. Les processus responsables de ce transport sont :

- la convection due à un mouvement macroscopique du solvant ;
- la diffusion due à un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution ;
- la migration due à l'existence d'un champ électrique et s'appliquant aux espèces chargées.

Ce dernier phénomène est en général rendu négligeable devant les deux autres par addition d'un électrolyte support, dont le rôle est d'assurer le transport du courant en solution.

Phénomènes de diffusion-convection : Ces phénomènes sont en général couplés. Pour simplifier, il existe au voisinage de toute surface solide une couche de liquide immobile. L'épaisseur de cette couche est d'autant plus fine que le milieu est fortement agité. Néanmoins, même en l'absence d'agitation mécanique, il existe toujours des mouvements aléatoires du fluide (convection naturelle) qui assurent l'équivalent d'une agitation du fluide. C'est dans cette couche immobile d'épaisseur δ , appelée couche de *NERNST* que se déroule le processus de diffusion. Celui-ci est décrit par la loi de *FICK* :

$$\vec{j} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(c)$$

$\vec{j}$ est le vecteur densité surfacique molaire de courant de matière, D est le coefficient de diffusion de l'espèce et c sa concentration volumique molaire. Dans le cas simplifié où le profil de concentration dans la couche de *NERNST* est supposé linéaire, nous obtenons une relation simple entre le courant traversant l'électrode et les concentrations :

$$i = \frac{nFAD_{Ox}(c_{Ox}^{elec} - c_{Ox}^{sol})}{\delta} = \frac{nFAD_{Red}(c_{Red}^{sol} - c_{Red}^{elec})}{\delta}$$

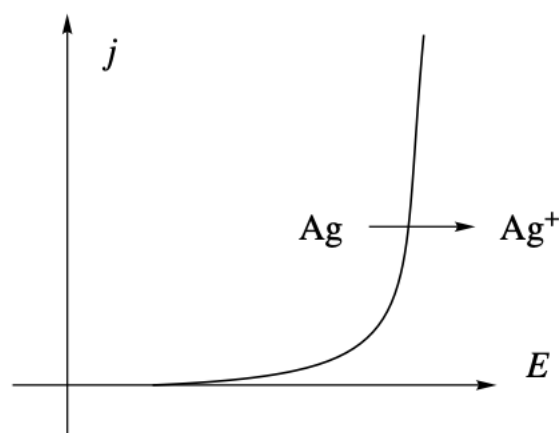
où n est le nombre d'électrons échangés dans l'équation-bilan à laquelle est associée l'intensité i , A l'aire de l'électrode de travail, F la constante de *FARADAY*, c_{Ox}^{elec} la concentration en oxydant au voisinage de l'électrode, et c_{Ox}^{sol} la concentration d'oxydant en solution.

On vérifie bien que, dans le cas d'une oxydation, le courant est positif et la réaction d'oxydation accroît la concentration locale en oxydant au voisinage de l'électrode ($c_{Ox}^{sol} < c_{Ox}^{elec}$) et diminue la concentration locale en réducteur. Le courant-limite correspond à une concentration nulle de l'espèce qui réagit à l'électrode.

Cas particuliers.

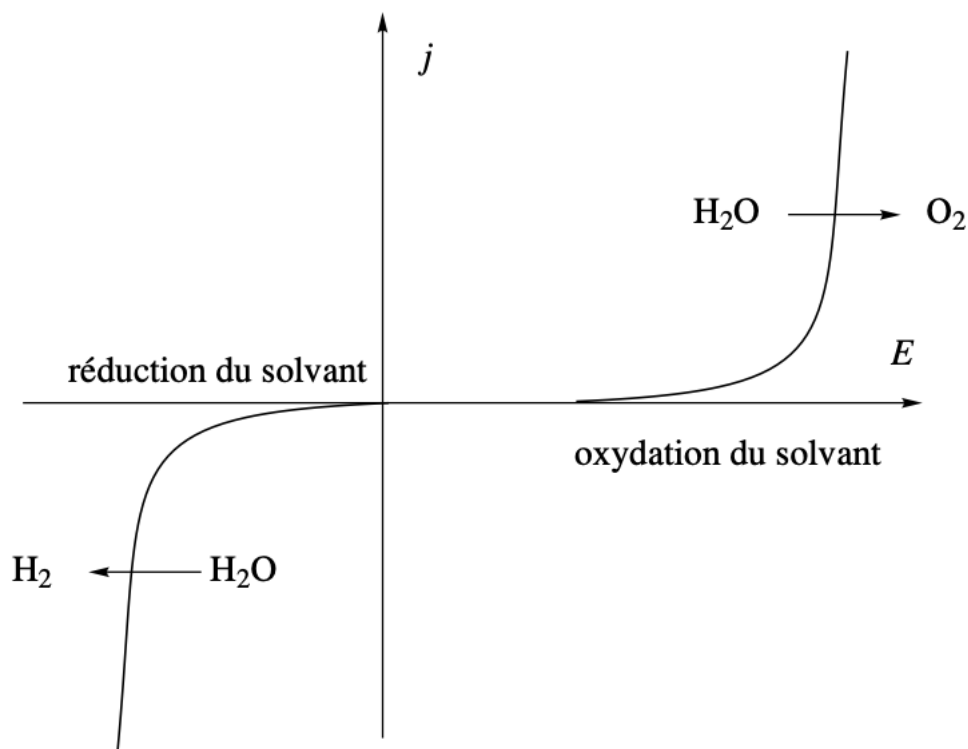
Dans certains cas, il n'existe pas de courants-limites de diffusion. Ces situations correspondent aux cas où la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode n'est pas un facteur limitant. Les deux cas les plus courants sont :

- l'électrode métallique elle-même participe au couple d'oxydoréduction et est un réactif ; c'est le cas de l'oxydation d'une électrode d'argent ;



- le solvant est l'espèce électroactive : sa présence en quantité considérable au voisinage de l'électrode en comparaison des autres espèces électroactives se traduit par des densités de courant beaucoup plus élevées que pour les autres espèces électroactives.

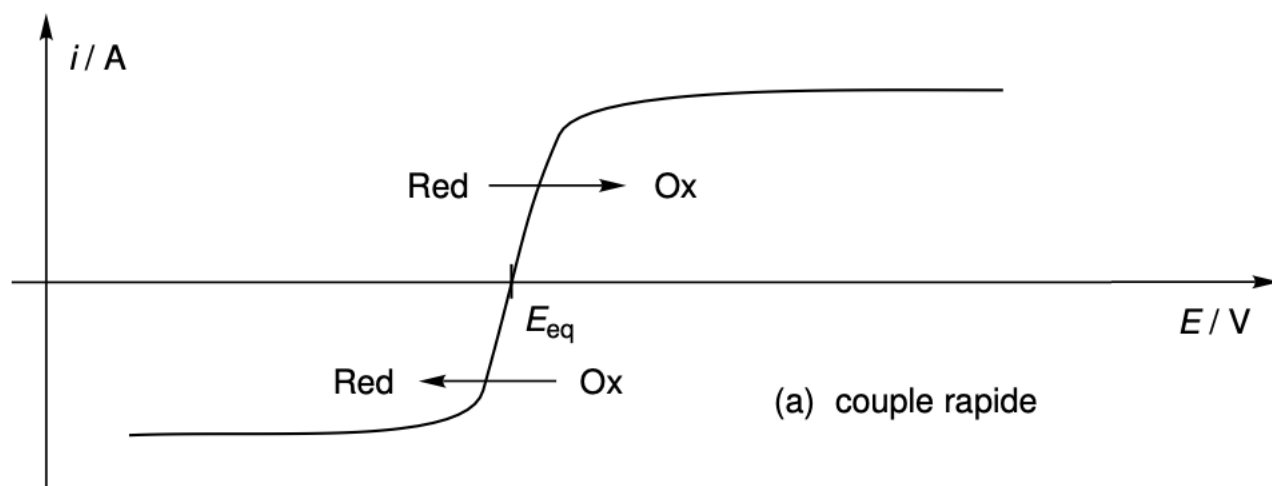
Les courbes intensité-potential des couples du solvant sont pour cette raison appelées murs du solvant et définissent son domaine pratique d'électroactivité. La position de ces courbes est bien sûr profondément liée aux phénomènes de surtension et dépend de la nature de l'électrode employée.



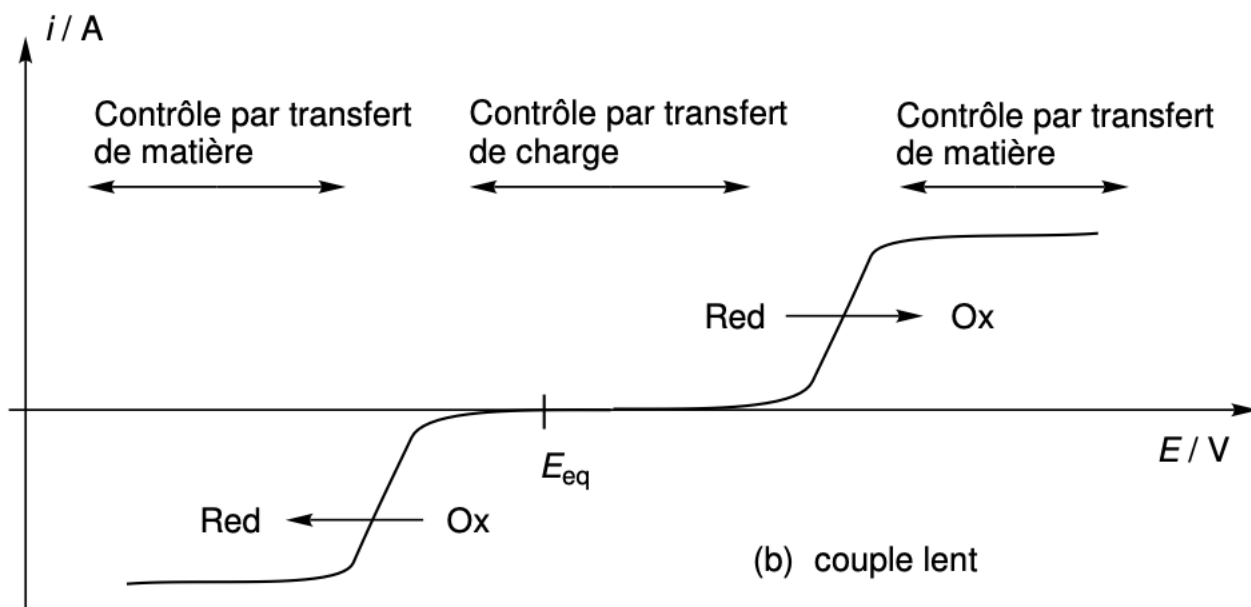
Existences des courbes intensité-potentiel d'oxydation et de réduction du solvant limitant l'utilisation du solvant pour la mise en œuvre de réactions électrochimiques

Systèmes rapides et systèmes lents

Une fois les facteurs limitant le courant explicités, il est possible d'interpréter les courbes intensité-potentiel. Les systèmes où la vitesse de la réaction électrochimique ne fixe pas la valeur du courant sont qualifiés de rapides. Les courbes intensité-potentiel correspondantes sont représentées ci-dessous :



En revanche, il existe des situations où le facteur limitant le courant est la vitesse de réaction électrochimique : les courbes intensité-potentiel correspondantes sont représentées ci-dessous :



Lorsque le potentiel s'écarte de plus en plus du potentiel d'équilibre, la vitesse de la réaction devient suffisante et le courant croît. Pour une valeur suffisante du potentiel, c'est le transfert de matière qui limite le courant et on tend vers une valeur asymptotique du courant. Pour fixer les ordres de grandeurs, les coefficients de diffusion rencontrés en solution aqueuse sont d'environ $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, l'épaisseur de la couche de NERNST d'une dizaine de microns. Ainsi pour une concentration d'une substance électroactive de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, la densité de courant-limite est égale à :

$$j_{lim} = \frac{96500 \times 10^{-9} \times 10}{10 \cdot 10^{-6}} \approx 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$$

ce qui indique la valeur maximale attendue pour ce type de phénomène. Il est maintenant possible d'introduire une grandeur quantitative qui mesure le caractère plus ou moins lent d'une réaction d'oxydoréduction. Il suffit de se fixer un critère d'intensité : par exemple une valeur donnée de densité de courant ou une fraction du courant-limite et indiquer l'écart entre le potentiel à atteindre pour avoir ce courant ou cette densité de courant, et le potentiel d'équilibre. Le potentiel à atteindre est noté, selon les cas, E_a' ou E_c' . Cette grandeur est appelée surtension (anodique ou cathodique). Pour une réaction d'oxydation, la surtension anodique est notée η_a et est définie par :

$$\eta_a = E_a' - E_{eq}$$

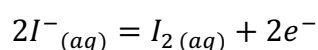
cette grandeur est positive. Pour une réaction de réduction, la surtension cathodique est notée η_c et est définie par :

$$\eta_c = E_c' - E_{eq}$$

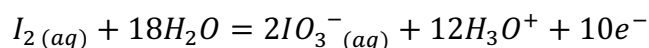
qui est négative car $E_c' < E_{eq}$.

Cas de vagues successives

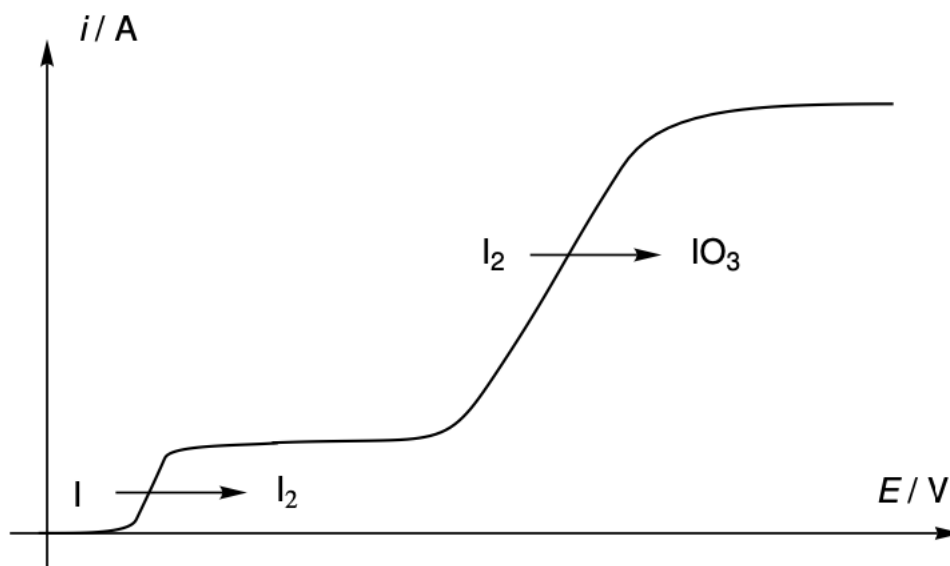
Les espèces électrogénérées au voisinage des électrodes peuvent, dans certaines conditions, subir aussi des réactions électrochimiques. Soit l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium conduite dans un milieu de $pH = 3$. Dans ces conditions de pH , l'étude du diagramme $E - pH$ de l'iode montre qu'il y a trois espèces envisageables : l'ion iodure qui peut s'oxyder en diiode selon :



Le diiode pouvant ensuite être oxydé en ion iodate IO_3^- selon :



Lorsqu'une électrode en platine est portée à des potentiels de plus en plus positifs, on observe d'abord la réaction d'oxydation de l'ion iodure en diiode. Si le potentiel continue à croître, celui-ci devient suffisant pour oxyder le diiode en ion iodate. On observe donc une deuxième vague d'oxydation, de hauteur environ 5 fois plus élevée que la précédente car pour la première réaction d'oxydation, il y a deux électrons échangés par molécule de diiode produite tandis que dans la seconde, il y a dix électrons échangés par molécule de diiode consommée. L'allure de la courbe intensité-potentiel est donnée ci-dessous :



Courbe intensité-potentiel relative à l'oxydation d'une solution d'ions iodure

Rq : Le facteur cinq n'est pas rigoureusement suivi car les différents participants n'ont pas le même coefficient de diffusion.

2.4. Utilisation des courbes intensité-potentiel

Nous utiliserons les courbes intensité-potentiel dans deux cas de figure assez précis : soit dans le cas de la connexion de deux électrodes par l'intermédiaire d'un circuit extérieur (contenant ou non un générateur de force électromotrice), soit dans le cas d'une seule électrode qui sera le siège de deux catégories de réactions électrochimiques.

a) Interprétation des électrolyses et explication du fonctionnement des piles

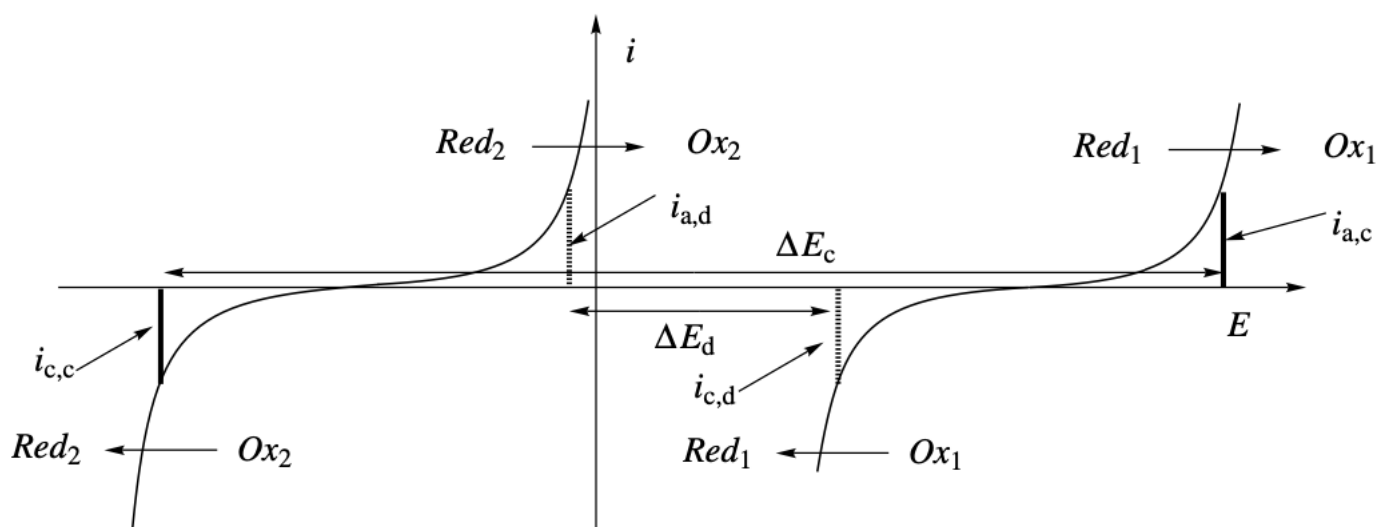
Dans ce mode de fonctionnement, deux électrodes sont parcourues par le courant global qui traverse le circuit. Une électrode est siège d'une réaction d'oxydation : c'est l'anode. L'autre électrode est siège d'une réaction de réduction : c'est la cathode.

Le système est étudié en régime stationnaire : il n'y a pas d'accumulation de charge dans une région du circuit et l'intensité est la même en tout point du circuit.

Nous avons précisé les conventions de signe choisies pour les courants : l'anode sera affectée d'un courant de signe positif et la cathode sera affectée d'un courant de signe négatif. L'unicité de l'intensité dans le circuit implique que ces deux courants sont égaux en valeur absolue : tous les électrons fournis par l'oxydation à l'anode sont consommés par la réduction à la cathode.

Notons Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu dans le système étudié et choisissons par convention que le potentiel d'équilibre du couple 1 est supérieur à celui du couple 2 ($E_{eq,1} > E_{eq,2}$ où E_{eq} est le potentiel de NERNST).

Considérons les courbes intensité-potential relatives à chaque couple, à chaque électrode. Rappelons que la forme exacte de ces courbes dépend à la fois du couple d'oxydoréduction mis en jeu mais aussi de la nature de l'électrode.



Courbes intensité-potential dans le cas de deux électrodes : fonctionnement en générateur (courbes en pointillés) et fonctionnement en électrolyse (courbes pleines)

Fonctionnement en générateur (piles).

Ce système électrochimique peut a priori permettre la production d'une force électromotrice par conversion de l'enthalpie libre de la réaction de pile : l'oxydant le plus fort Ox_1 est réduit en Red_1 et le réducteur le plus fort Red_2 est oxydé en Ox_2 . Lors de la connexion des électrodes à l'extérieur, le choix de la résistance interposée entre les deux électrodes fixe l'intensité i dans le circuit (choisie arbitrairement ici positive). Cette intensité est égale à l'intensité anodique $i_{a,d}$ et à l'opposé de l'intensité cathodique $i_{c,d}$. Ainsi, il est possible de faire apparaître sur les courbes intensité-potential la valeur des potentiels pris par chaque électrode et la force électromotrice ΔE_d obtenue lors de la décharge. Il apparaît clairement que si on souhaite une intensité plus élevée en diminuant la résistance extérieure, la force électromotrice diminuera. La force électromotrice obtenue est aussi plus faible que la différence des potentiels d'équilibre prévue par la formule de NERNST. Ceci sera d'autant plus sensible que le couple est lent. Il faut noter que, comme pour tout générateur, la différence de potentiel aux bornes du générateur est plus faible que la force électromotrice : ceci est dû à la résistance interne du générateur et elle est ici minimisée par l'emploi d'électrolytes très conducteurs.

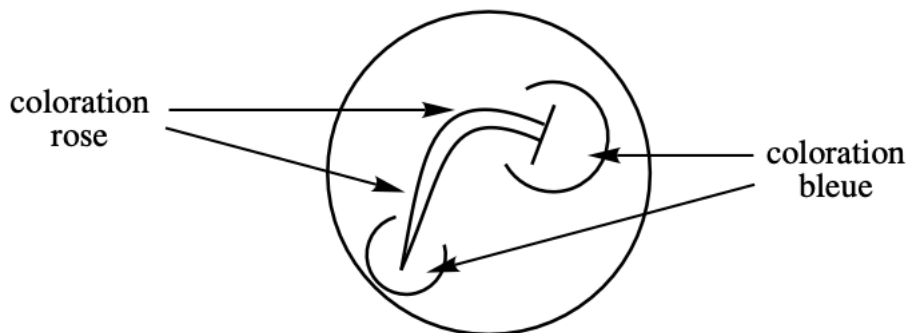
Fonctionnement en électrolyseur

Si on souhaite recharger l'accumulateur, il faudra connecter les deux électrodes à un générateur de tension extérieur qui impose une ddp suffisante pour que se déroulent les réactions dans l'autre sens que celui de l'évolution spontanée. On dit alors que l'on effectue une électrolyse ; les électrodes échangent leur rôle : il y a oxydation de Red_1 et réduction de Ox_2 . Si on souhaite obtenir l'intensité cathodique de charge $i_{c,c}$ et l'intensité anodique de charge $i_{a,c}$ (avec toujours $i_{c,c} = -i_{a,c}$), il faut imposer la différence de potentiel ΔE_c qui est la force contre-électromotrice du récepteur (l'électrolyseur). Pour une même valeur absolue de l'intensité traversant le circuit, cette force contre-électromotrice est supérieure à la force électromotrice qui sera fournie par le générateur en fonctionnement : cet écart est attribué aux phénomènes irréversibles (diffusion de la matière aux électrodes et processus cinétiques de transfert d'électrons aux électrodes). Cet écart entre ΔE_d et ΔE_c est d'autant plus grand que les systèmes électrochimiques sont lents. Ce récepteur possède aussi une résistance interne et donc à la force contre-électromotrice s'ajoute un terme de chute ohmique : la différence de potentiel qui doit être réellement imposée est encore supérieure à ΔE_c .

b) Cas d'une seule électrode non reliée à un circuit extérieur

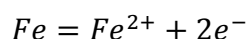
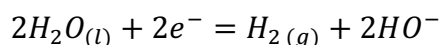
Les courbes intensité-potentiel peuvent aussi expliquer le comportement d'un métal (ou d'une électrode de façon plus générale) en contact avec un électrolyte. Si un seul couple d'oxydoréduction peut être mis en jeu et que le transfert d'électrons est possible, l'électrode a un comportement nernstien. Son potentiel est le potentiel d'équilibre prévu par l'application de formule de *NERNST* au couple d'oxydoréduction. La situation peut être notablement plus complexe si plusieurs couples d'oxydoréduction interviennent simultanément au voisinage de l'électrode.

Cas du fer plongé dans une solution aqueuse préalablement désaérée.

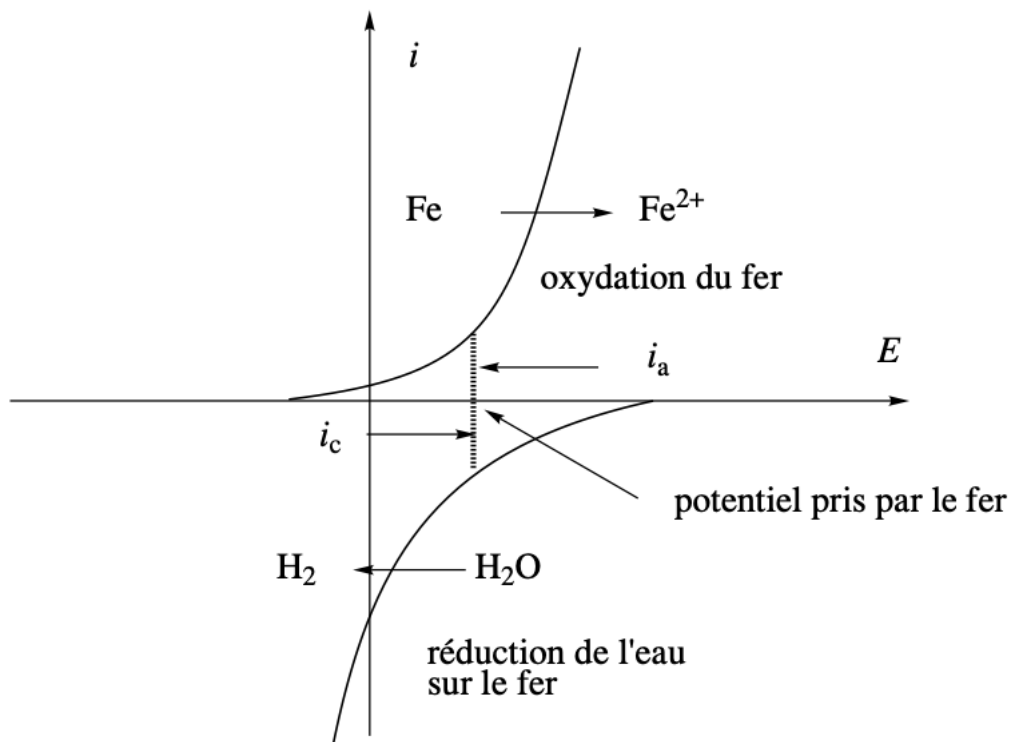


Expériences des boîtes de Petri

Dans une petite boîte transparente, un clou recourbé est recouvert d'une solution aqueuse chaude de chlorure de sodium à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine, de l'hexacyanoferrate (III) de potassium et de l'agar-agar (agent gélifiant, à base d'algues séchées qui prend en masse lors du refroidissement). Après plusieurs heures, une coloration bleue apparaît dans les régions où le métal a été travaillé (pointe, zone courbe, tête du clou) et une coloration rose ailleurs. La coloration rose est due à la phénolphtaléine qui met en évidence la formation d'ions hydroxyde. La coloration bleue est due à la formation de bleu de Prusse par réaction des ions fer (II) produits au voisinage du métal avec l'ion hexacyanoferrate (III). L'intérêt de l'utilisation de l'agar-agar est de fortement ralentir les mouvements de convection du solvant et donc de pouvoir savoir dans quelles régions sont produites les différentes espèces. Cette expérience montre que le métal fer a été oxydé par l'eau. Les deux réactions mises en jeu sont :



Ainsi, l'électrode métallique se comporte par endroits comme une anode : là où le métal a été fragilisé par un travail mécanique et les ions fer (II) produits par l'oxydation du métal apparaissent en ces endroits. Ailleurs, le fer se comporte comme cathode, là où se produit la réduction de l'eau solvant en hydrogène avec apparition d'ions hydroxyde, augmentation du *pH* et donc apparition de la coloration en rose de la phénolphtaléine. Tous les électrons émis lors de l'oxydation sont consommés par la réduction du solvant : ainsi le courant anodique i_a est égal en valeur absolue au courant cathodique i_c . D'autre part, le métal n'étant pas parcouru par un courant d'ensemble, il constitue un volume équipotentiel. Le tracé des courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples d'oxydoréduction mises en œuvre permet d'appréhender le potentiel pris par le métal : en ce point nous avons $i_a = -i_c$. Le potentiel pris par l'électrode étant dû à deux couples d'oxydoréduction, il est appelé *potentiel mixte* et est noté E_M . L'intensité i_a est appelée *intensité de corrosion*. La situation est représentée à la figure ci-dessous :



Oxydation du fer par l'eau : interprétation par l'utilisation des courbes intensité-potentiel

2.5. Utilisation des courbes intensité-potentiel

Nous traitons ce cas particulier qui nous concerne particulièrement car cette réaction se déroule lorsqu'un métal est soumis à l'action de l'eau oxydant. Le tracé de courbes intensité- potentiel permet de déterminer la surtension cathodique de dégagement du dihydrogène. Les résultats suivants ont été obtenus pour une densité de courant de $1 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$.

Métal	Cu	Ni	Fe	Zn	Pt _{poli}	Pt _{platiné}
Surtension / V	-0,52	-0,50	-0,46	-0,45	-0,31	-0,27

Le platine platiné est du platine métallique recouvert de platine très finement divisé. Ce comportement est profondément lié aux propriétés chimiques des métaux, à leur aptitude à former des hydrures de stabilité intermédiaire (pas trop instables pour se former, pas trop stables pour pouvoir ensuite réagir en surface et donner du dihydrogène). On notera, par exemple, que le platine (et surtout le platine platiné) est un bon catalyseur des réactions d'hydrogénation.

3. Application à la corrosion des métaux en présence d'eau

Il est important de comprendre et d'interpréter les conditions qui produisent ou non la corrosion d'un métal dans des conditions données de pH . Cette compréhension des phénomènes doit nous conduire à comprendre aussi les techniques de protection contre la corrosion. L'essentiel pour nous est de garder à l'esprit qu'une réaction électrochimique s'accompagne, au voisinage de l'électrode, d'un transfert d'électrons.

3.1. Protection d'un métal par protection d'une couche d'oxyde

L'examen de nombreux diagrammes $E - pH$ ne permet pas de comprendre pour quelle raison un métal notablement réducteur qui devrait s'oxyder reste à peu près inerte dans certaines conditions. Citons l'aluminium et le chrome qui résistent bien, lorsque le milieu n'est pas trop acide, à la corrosion. En effet, si le milieu n'est pas trop acide, ces métaux se recouvrent d'une couche d'hydroxyde (ou d'oxyde). Ces couches ont des propriétés adéquates :

- elles ont de bonnes propriétés couvrantes et adhérentes ;
- elles sont des isolants électriques

Une fois que ces couches sont formées, elles isolent électriquement et physiquement le métal de la solution. Les réactifs ne sont plus en contact, la réaction d'oxydoréduction ne peut se poursuivre. L'oxydation du métal cesse. On parle alors de passivation. Notons que la couche d'alumine hydratée qui se forme à la surface de l'aluminium est suffisamment fine pour que le matériau conserve un éclat métallique. Si on examine le diagramme $E - pH$ du fer, il existe des domaines d'existence des hydroxydes $Fe(OH)_2(s)$ et $Fe(OH)_3(s)$. Précisons d'une part que cette présentation est très simplifiée et qu'il existe en réalité des composés de structure mixte à la fois oxydes/hydroxydes et faisant intervenir des nombres d'oxydation (II) et (III) : c'est la rouille. Les qualités protectrices de cette couche ne sont pas suffisantes pour protéger le métal et le fer ne résiste pas à la corrosion en milieu humide. Indiquons aussi que l'augmentation de la conductivité de la solution en contact avec le métal et la présence d'anions complexant les ions du fer accroissent la capacité corrosive de la solution aqueuse : c'est la situation de la corrosion marine.

3.2. Autres moyens de protection apparentés

L'idée de protection par création d'un film à la surface du métal a été mise en œuvre dans plusieurs techniques de protection :

- emploi de peintures organiques ou minérales : se pose le problème du pouvoir couvrant et de l'adhérence ;
- dépôt d'un film métallique par immersion dans un bain de métal fondu ou par électrolyse ;
- formation d'un oxyde ou d'un phosphate en surface : le fer, une fois plongé dans un bain d'acide nitrique de concentration adéquate, est protégé de la corrosion.

3.3. Protection d'un métal par protection d'une couche d'oxyde

Il est possible de protéger un métal en le connectant à un générateur.

a) Protection cathodique

L'idée est assez simple : on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène. L'inconvénient de ce procédé est de nécessiter l'emploi d'un générateur de tension, de consommer de l'énergie et le dégagement d'hydrogène à la surface du métal se traduit par une fragilisation du réseau cristallin.

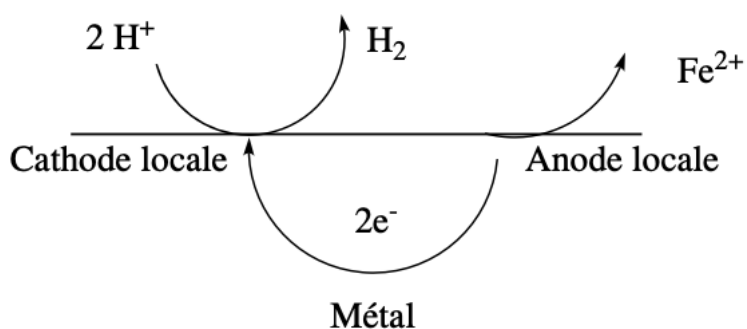
b) Protection anodique

Elle concerne les métaux passivables. Le métal est ici porté à un potentiel suffisamment positif pour avoir formation de la couche protectrice. C'est le cas de l'aluminium anodisé utilisé dans la fabrication des volets roulants.

3.4. Protection par anode sacrificielle

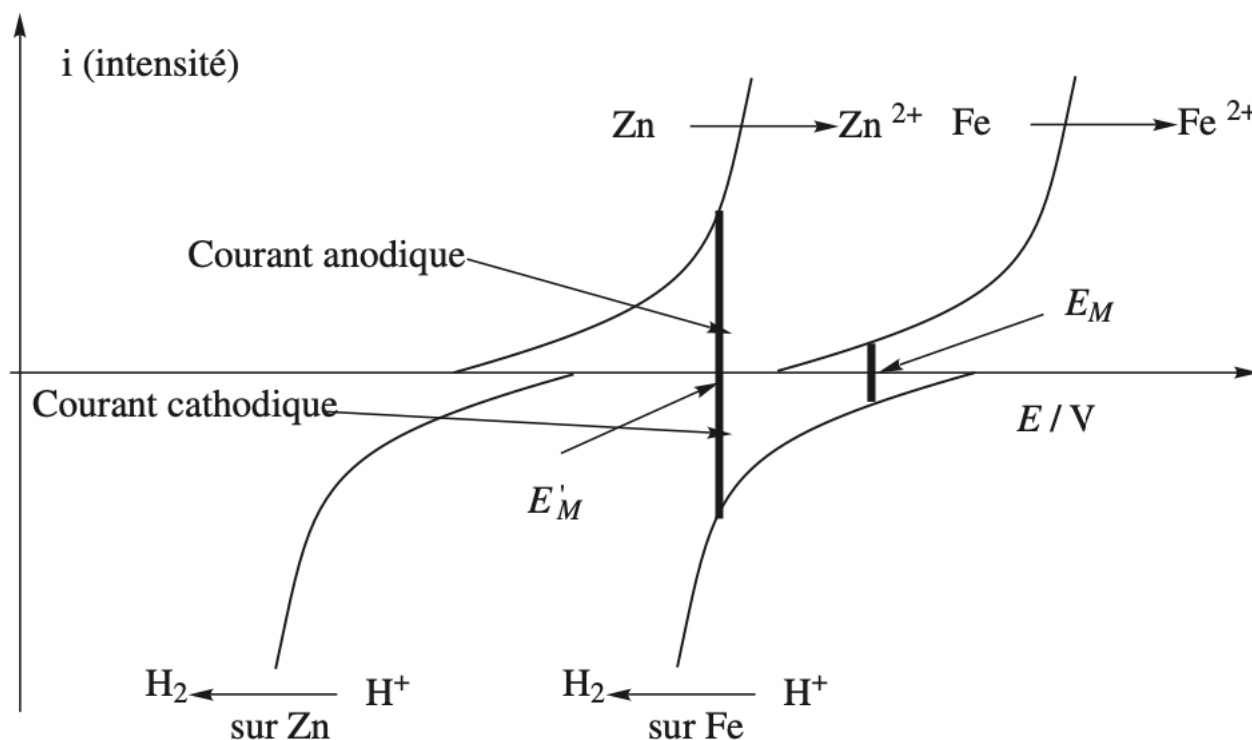
L'idée est d'associer le métal à protéger à un métal plus réducteur qui s'oxyde à la place du métal à protéger. Nous illustrerons le principe dans le cas du fer protégé par le zinc ou le magnésium. Un morceau de fer plongé dans un milieu acide aqueux est siège d'une réaction d'oxydation (il devient du fer (II)) et on observe à la surface du métal un dégagement de dihydrogène. Ceci s'explique au niveau microscopique par la formation d'anodes locales (le métal s'oxyde) et de cathodes locales.

Certains sites du métal se comportent comme des anodes et le métal y est oxydé. Les électrons émis lors de l'oxydation circulent dans le métal et atteignent un site cathodique où des protons proviennent de la solution pour y être réduits. La figure ci-dessous rend compte de ce mécanisme.



Oxydation du métal et réduction des ions oxonium à la surface du métal

Si on met en contact le métal à protéger avec un métal plus réducteur, la réaction d'oxydation a lieu à la surface du métal le plus réducteur (le zinc ou le magnésium). Pour expliquer le fonctionnement complet de la pile, il faut disposer des courbes intensité/potentiel de la réduction des ions oxonium sur les métaux zinc et fer.



Principe de la protection d'un métal par anode sacrificielle

Le potentiel pris par une électrode siège de deux réactions d'oxydoréduction est appelé potentiel mixte. Ce potentiel est unique et il est tel que la somme algébrique des courants d'oxydation et de réduction la traversant est égale à zéro. Dans le cas du fer seul, le potentiel mixte est E_M et il y a réduction des ions oxonium à la surface du fer.

Dans le cas du zinc en contact avec le fer, le potentiel mixte devient E_M' , plus négatif que le précédent. Les courants d'oxydation et de réduction sont plus élevés que dans le cas précédent mais le fer n'est plus oxydé à ce potentiel. L'hydrogène se dégage sur le fer (ce qui peut le fragiliser). On constate que ce principe est celui de la protection cathodique déjà évoquée avec comme inconvénient le dégagement de dihydrogène sur le fer (fragilisation du cristal). L'avantage par rapport à la protection cathodique est de ne pas nécessiter l'utilisation d'un générateur de tension.