

Oxydoréduction

Table des matières

I. Cellules électrochimiques	2		
1) Électrodes. Cellules électrochimiques	2		
a) Électrode	2		
b) Cellule électrochimique	4		
2) Principe de fonctionnement	4		
3) Force électromotrice d'une C.E.	6		
4) Origine physique de la f.é.m.	7		
a) Différence de potentiel interfacial	7		
b) Jonction dans une cellule électrochimique	8		
c) Force électromotrice (f.é.m.) d'une C.E	9		
II. Potentiel de Nernst d'un couple rédox	10		
1) Définition	10		
2) Expression de la f.é.m. d'une C.E	10		
3) Expression de $E(\text{Ox}/\text{Réd})$	11		
4) Potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$	12		
III. Thermodynamique de l'oxydoréduction	13		
1) Travail électrique reçu ou fourni par une C.E.	13		
a) Cas général	13		
b) Cas d'un travail électrique réversible	13		
2) Relation avec la variation de l'enthalpie libre de la C.E.	14		
a) Variation infinitésimale	14		
b) Cas d'une transformation finie	15		
3) Relations thermodynamiques fondamentales de l'oxydoréduction	16		
a) Potentiels chimiques	16		
		b) Énergie libre réactionnelle d'une réaction d'oxydoréduction	17
		4) Sens d'évolution de la réaction	17
		5) Équilibre chimique	18
		6) Enthalpie libre électrochimique standard	18
		7) Critère pour décider qu'une réaction est totale ou non	19
		8) Enthalpie et entropie standard de réaction	19
		9) Autres applications des enthalpies libres standard électrochimiques	20
		a) Détermination de E^0	20
		b) Influence d'un précipité sur E^0	20
		IV. Vitesse de réaction sur une électrode	21
		1) Convention d'orientation	21
		2) Vitesse de réaction à l'électrode	21
		3) Relation avec l'intensité électrique	22
		4) Tension interfaciale	22
		5) Facteurs cinétiques	23
		6) Montage à trois électrodes	23
		V. Allure générale des courbes intensité - potentiel	24
		1) Présence des deux espèces Ox et Réd du couple	24
		2) Cas où l'une des deux espèces (Ox ou Réd) est initialement absente	26
		a) Absence initiale de Ox	26
		b) Absence initiale de Réd	27
		3) Présence d'un palier de diffusion	27
		4) Additivité des courbes intensité - potentiel	28
		5) Le mur du solvant	28
		6) Cas d'un métal passivable	29
		VI. Application aux piles et électrolyseurs	31
		1) Cellules avec jonction	31

2)	Cas d'un électrolyseur sans jonction (cellule sans jonction)	34
3)	Conclusion : équation de fonctionnement d'une cellule électrochimique	34
VII. Le phénomène de corrosion		35
1)	Attaque des métaux par des oxydants	35
2)	Corrosion humide des métaux	36
a)	Aspect thermodynamique	36
b)	Zones d'immunité, de corrosion et de passivation	37
c)	Aspects cinétiques : corrosion différentielle . . .	38
3)	Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux	40
a)	Protection de surfaces	40
b)	Anode sacrificielle	40

I. Cellules électrochimiques

On étudie dans cette partie des dispositifs pouvant échanger des charges électriques avec un circuit extérieur : les **cellules électrochimiques** C.E. (on peut aussi les appeler cellules galvaniques); les processus chimiques en œuvre sont des *réactions d'oxydoréduction*.

1) Électrodes. Cellules électrochimiques

a) Électrode

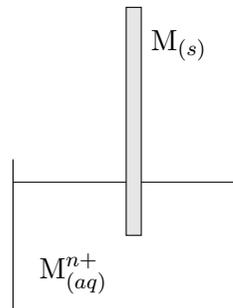
Définition *Électrode*

On appelle électrode un système constitué par :

- Un couple Ox/Réd ;
- Un *conducteur électronique*, c'est à dire un conducteur dont les PCM sont des **électrons de conduction** : métal, graphite ;
en contact avec :
 - un *conducteur ionique*, c'est à dire un conducteur dont les PCM sont des **ions** : solution aqueuse contenant des ions dissous la plupart du temps.

Exemples :

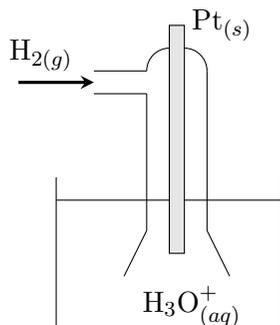
1. Les **électrodes métal-ion** (1^{ère} espèce, métallique) : le conducteur électronique est un métal $M_{(s)}$ qui plonge dans une solution aqueuse contenant un des ses ions $M_{(aq)}^{n+}$. Le couple rédox est : $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$.

**Remarque :**

La solution aqueuse est nécessairement *électriquement neutre* : elle contient des anions qui compensent la charge électrique positive des cations. Par exemple pour une électrode $Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$, le conducteur ionique est souvent une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag_{(aq)}^+ ; NO_3^-(aq)$).

2. Les **électrodes à gaz** (1^{ère} espèce, gazeuse) : le métal est chimiquement inerte (en général le platine $Pt_{(s)}$). On fait barboter le gaz dans la solution contenant des ions du gaz.

- Électrode au chlore : couple $Cl_{2(g)}/Cl_{(aq)}^-$
- **Électrode à hydrogène** : couple rédox $H^+/H_{2(g)}$ ou plutôt $H_3O_{(aq)}^+/H_{2(g)}$.



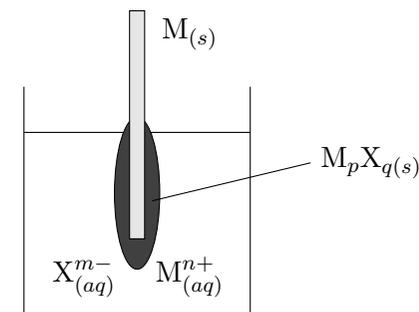
La solution est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O_{(aq)}^+ ; Cl_{(aq)}^-$) ou d'acide nitrique ($H_3O_{(aq)}^+ ; NO_3^-(aq)$)

3. Les électrodes de **deuxième espèce** : un métal $M_{(s)}$ est entouré d'un dépôt d'un sel peu soluble $M_pX_{q(s)}$, qui est cristal ionique formé des ions M^{n+} et X^{m-} , lui-même en contact avec une solution aqueuse contenant les ions $M_{(aq)}^{n+}$ et $X_{(aq)}^{m-}$. Il y a un équilibre chimique de dissolution du sel qui s'établit :

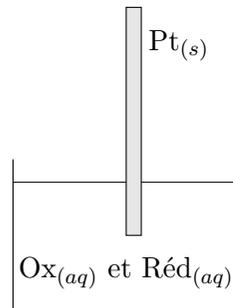


On a par exemple :

- Électrode d'argent : $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | Ag_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$
- **Électrode au calomel** :
 $Hg_{(l)} | Hg_2Cl_{2(s)} | Hg_{2(aq)}^{2+} + 2 Cl_{(aq)}^-$



4. Les **électrodes rédox** (3^{ème} espèce) : un métal chimiquement inerte (le plus souvent du platine $Pt_{(s)}$) plonge dans une solution aqueuse contenant les deux espèces dissoutes $Ox_{(aq)}$ et $Réd_{(aq)}$ du couple rédox.



C'est par exemple le cas d'une électrode basée sur le couple $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$.

b) Cellule électrochimique

Définition *Cellule électrochimique (ou galvanique)*

Une *cellule électrochimique* est une association de deux électrodes reliées par un corps conducteur de l'électricité appelé **jonction**. Une jonction peut être :

- une paroi poreuse : solide constitué de micro-trous permettant le passage des ions "au compte-goutte" entre les deux solutions aqueuses ;
- une jonction électrolytique (pont salin) : tube rempli d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}_{(aq)}^+$; $\text{Cl}_{(aq)}^-$) gélifiée avec de l'agar-agar.

Remarques :

- Le rôle d'une jonction est de permettre le transfert d'ions et donc le passage du courant électrique entre les deux électrodes. On verra plus loin un autre rôle fondamental de la jonction.
- Chaque électrode forme un *compartiment* de la cellule.

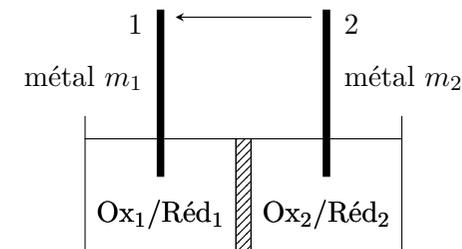
Écriture symbolique d'une cellule électrochimique

L'écriture symbolique de la pile se fait en partant de l'électrode située à gauche et en écrivant successivement tous les conducteurs rencontrés :

- une barre verticale représente une séparation entre deux phases ;
- une double barre verticale représente une jonction conductrice entre les deux électrodes.

2) Principe de fonctionnement

Considérons la C.E. ci-dessous :



- Électrode 1 basée sur le couple Ox_1/Red_1 ;
- électrode 2 basée sur le couple Ox_2/Red_2 .

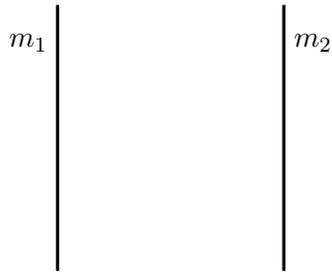
On pose : $u_{12} = V_{m_1} - V_{m_2}$

et on oriente la cellule en *convention récepteur* :



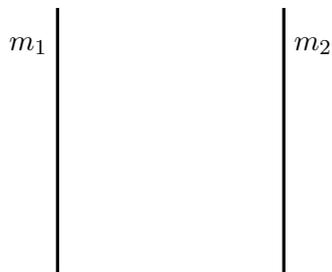
Deux cas se présentent :

1^{er} cas : $i < 0$



Rappel :

2^{ème} cas : $i > 0$



Équation-bilan globale : on combine les deux demi-équations électroniques en éliminant les électrons :

$$\begin{aligned} \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= \beta_1 \text{Réd}_1 && \times n_2 \\ \beta_2 \text{Réd}_2 &= \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- && \times n_1 \end{aligned}$$

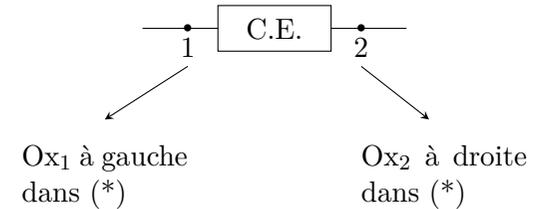
d'où :

$$\alpha_1 n_2 \text{Ox}_1 + \beta_2 n_1 \text{Réd}_2 = \beta_1 n_2 \text{Réd}_1 + \alpha_2 n_1 \text{Ox}_2 \quad (*)$$

(*) est l'équation-bilan globale de fonctionnement de la C.E.

Remarques :

- Ox_1 est à gauche dans (*). C'est important pour le signe des échanges d'énergie électrique (cf. plus loin). La règle est :



- Si $i < 0$ alors la réaction s'effectue dans le *sens direct* $\xrightarrow{1}$;
Si $i > 0$ alors la réaction s'effectue dans le *sens indirect* $\xleftarrow{2}$;
- On n'a pas forcément besoin de multiplier par n_1 et n_2 pour éliminer les électrons. Exemple :

3) Force électromotrice d'une C.E.

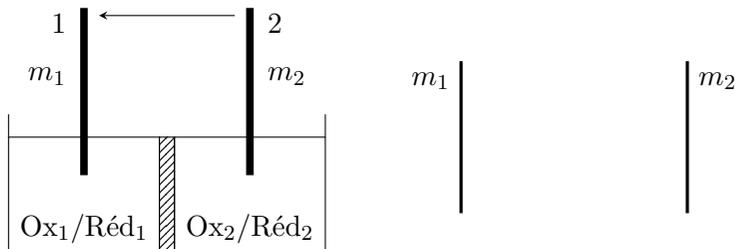
Définition. Force électromotrice d'une C.E.

La force électromotrice d'une cellule (f.é.m.), notée e_{12} , est la tension u_{12} à courant nul, c'est à dire :

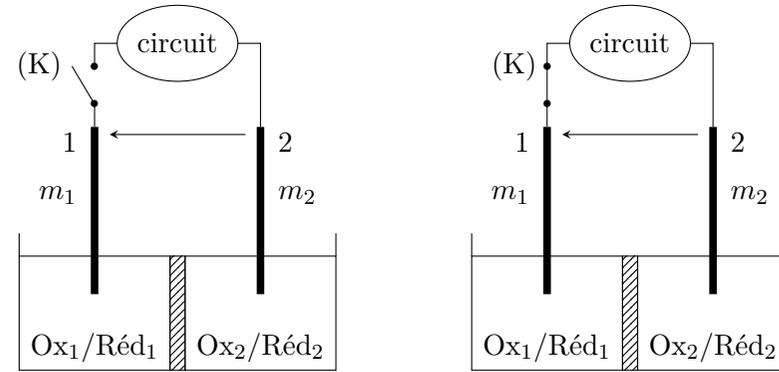
$$e_{12} = u_{12}(i = 0)$$

Cette force électromotrice dépend :

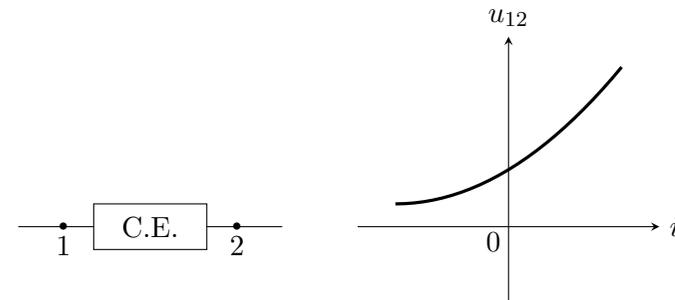
- de la nature des couples $Ox_1/Réd_1$ et $Ox_2/Réd_2$ qui constituent la cellule ;
- des quantités de matière en Ox_1 , $Réd_1$, Ox_2 et $Réd_2$ présents dans la cellule.



On peut mesurer cette f.é.m. grâce à un voltmètre de très grande résistance interne ($R_V \approx 10 \text{ M}\Omega$) connecté aux deux métaux m_1 et m_2 .

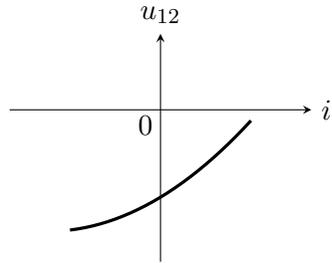


Si on referme l'interrupteur (K) et qu'on fait circuler un courant i (>0 ou <0) on obtient la caractéristique (i, u_{12}) ci-dessous :



Remarque :

Comme les compartiments (électrodes) 1 et 2 sont quelconques, on peut avoir $e_{12} > 0$ ou $e_{12} < 0$ selon les C.E. Il est donc tout à fait possible de rencontrer une caractéristique ayant l'allure ci-dessous :

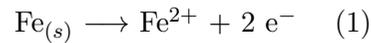
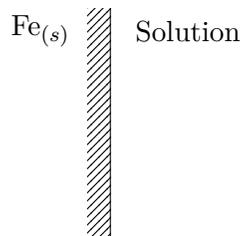


4) Origine physique de la f.é.m.

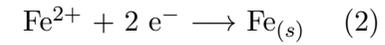
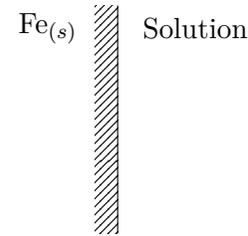
a) Différence de potentiel interfacial

Introduisons une tige de métal $Fe_{(s)}$ dans une solution aqueuse contenant des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$.

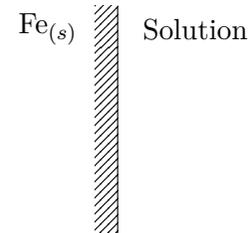
Le solvant étant ionisant, certains atomes du métal vont passer en solution selon la réaction :



Inversement, des ions $Fe_{(aq)}^{2+}$ peuvent venir au contact du métal y capter 2 électrons selon :



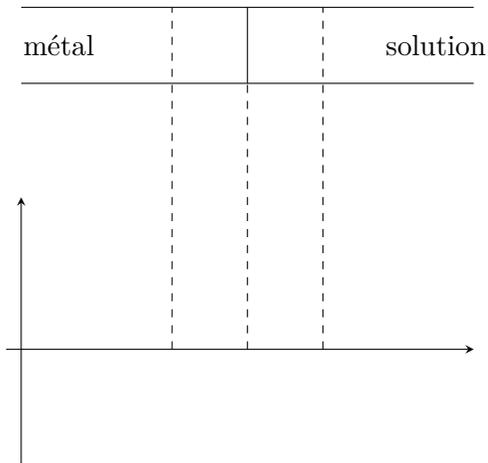
Les réactions (1) et (2) sont opposées mais elles n'ont pas les mêmes vitesses initiales! Cependant, ces vitesses tendent à s'égaliser peu à peu et un équilibre dynamique finit par s'établir :



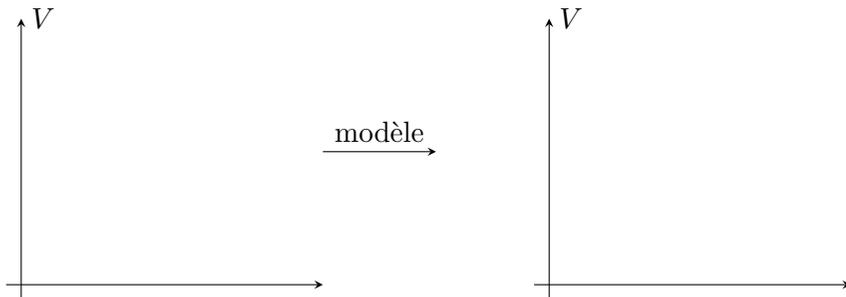
Les excès de charges positives et négatives sont localisés au voisinage de l'interface métal-solution dans une zone appelée *zone de charge d'espace ZCE* de l'ordre de qqes 10 nm.

Dans cet état d'équilibre dynamique, il n'y a plus de déplacement de charges électriques à l'échelle macroscopique et il en résulte que :

- dans le volume du métal (en dehors de ZCE) :
- dans le volume de la solution (en dehors de ZCE) :



Comme l'ordre de grandeur de la ZCE est de qqes 10 nm, la variation du potentiel V se fait sur une très courte distance ; *on la modélise par une discontinuité au niveau de l'interface métal - solution* :



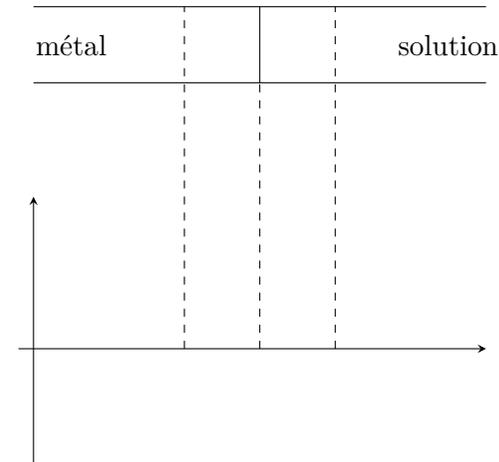
On définit la **tension interfaciale à courant nul** comme :

$$u_{m/s}(i = 0) = V_m - V_s$$

$u_{m/s}(i = 0)$ dépend :

- de la nature du métal et des ions en solution ;
- de la quantité d'ions dans la solution.

Selon les cas (nature du métal, des ions, quantités de matière), le métal peut aussi se charger positivement (déficit d'électrons dans le métal) et la solution se charger négativement (déficit de cations dans la solution) au niveau de la ZCE. On obtient alors les figures ci-dessous :



b) Jonction dans une cellule électrochimique

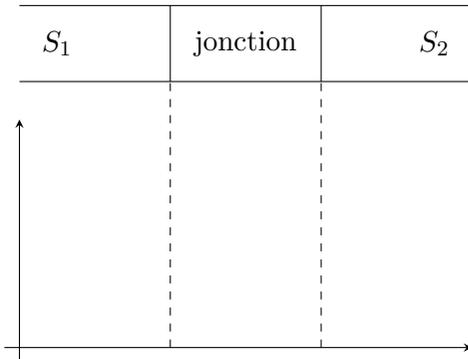
La jonction permet de relier les deux solutions S_1 et S_2 des deux électrodes d'une cellule électrochimique.

- la jonction permet le passage d'ions entre les deux solutions : passage du courant électrique. C'est un milieu conducteur et en l'absence de courant : $\vec{E} = \vec{0}$ en tout point de la jonction.

En l'absence de courant électrique, le volume de la jonction est équipotentiel.

- Cependant, il y a aussi des différences de potentiel interfaciales à courant nul aux interfaces S_1 - jonction et jonction - S_2 . Cela est dû à la différence de nature chimique des matériaux qui constituent S_1 , la jonction et S_2 .

On a donc, à courant nul :



Cependant :

- l'ordre de grandeur des tensions interfaciales à courant nul est très inférieur à ce qu'on observe au niveau des interfaces métal - solution :

$$|V_j - V_s| \approx \text{qqes mV} \quad \text{alors que} \quad |V_m - V_s| \approx 1 \text{ V}$$

- On sait fabriquer des jonctions qui rendent $|V_j - V_s|$ négligeable.
Ex : jonction (K^+ ; Cl^-) dans un gel.

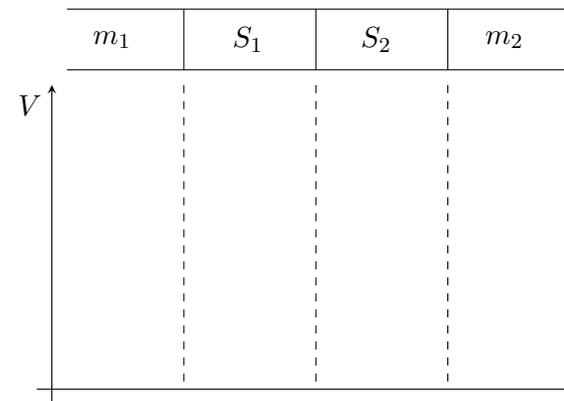
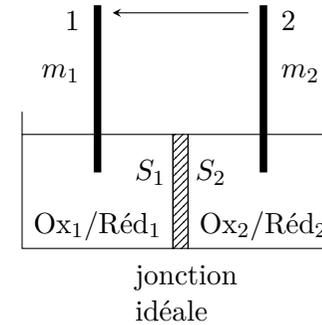
Définition. *Jonction idéale*

On appelle *jonction idéale* une jonction réalisant $V_j - V_{S_1} = V_j - V_{S_2} = 0 \text{ V}$. Dans ce cas on aura $V_{S_1} = V_{S_2}$. Une jonction idéale assure donc la continuité du potentiel électrique entre les deux solutions.

Dans la suite on ne considèrera que des jonctions idéales.

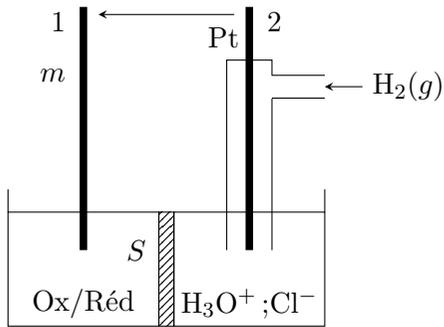
c) Force électromotrice (f.é.m.) d'une C.E

On considère maintenant une C.E. à courant nul ($i = 0$).



II. Potentiel de Nernst d'un couple rédox

1) Définition



jonction
idéale

On considère une cellule électrochimique formée :

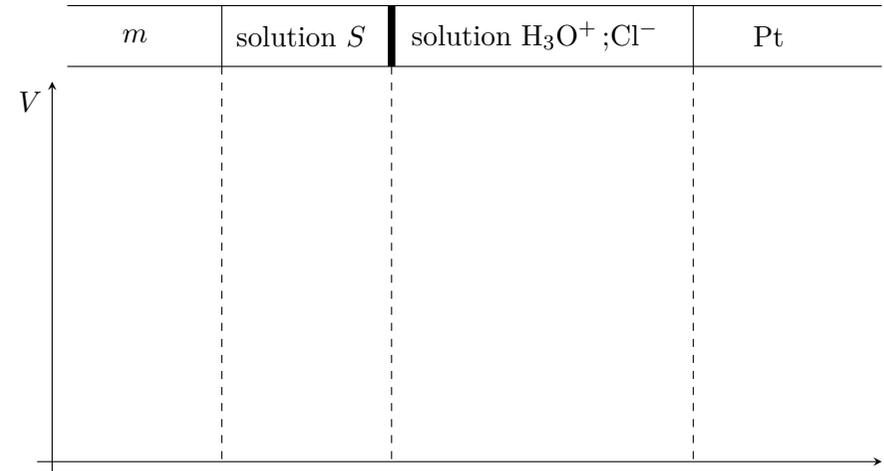
- **Compartment 1 :**
Une électrode basée sur un couple Ox/Réd
- **Compartment 2 :**
Une *électrode standard à hydrogène* (E.S.H.), c'est à dire dans les conditions particulières suivantes :
 $P(\text{H}_2) = P^0 = 1 \text{ bar}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Définition. Potentiel de Nernst

Le *potentiel de Nernst* d'un couple rédox Ox/Réd donné, noté $E(\text{Ox/Réd})$ est la force électromotrice de la C.E. précédente. On a donc :

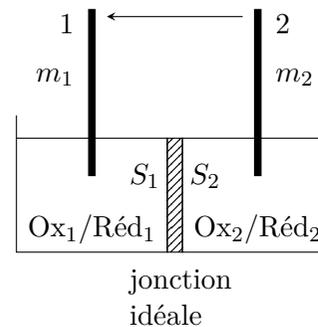
$$E(\text{Ox/Réd}) \stackrel{\text{déf}}{=} e_{12} = (V_m - V_{\text{Pt}})_{i=0}$$

Schéma :



Si on note $u_{\text{ESH}}(i = 0)$ la tension interfaciale de l'E.S.H. à courant nul, on aura donc :

2) Expression de la f.é.m. d'une C.E



jonction
idéale

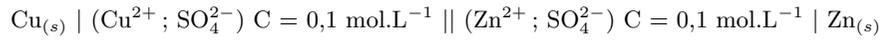
En conclusion :

La f.é.m. d'une C.E. est la différence des potentiels de Nernst de chaque électrode. Par définition :

- le pôle + de la C.E. est l'électrode dont le potentiel de Nernst est le plus grand ;
- le pôle – de la C.E. est l'électrode dont le potentiel de Nernst est le plus petit.

3) Expression de $E(\text{Ox/Réd})$

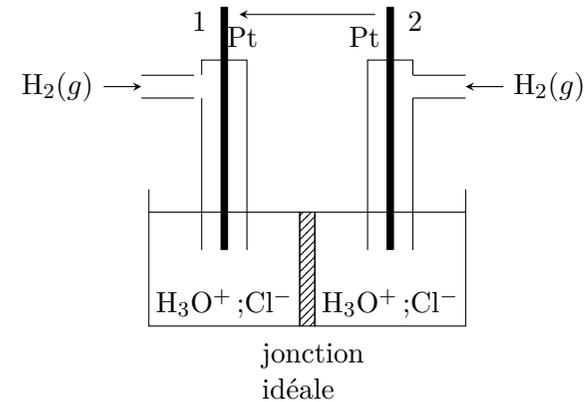
Exemple : pile Daniell



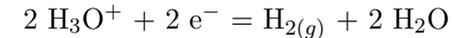
On donne à 25°C : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

En déduire la f.é.m. de cette C.E. ainsi que les pôles + et -.

4) Potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)$



Prenons pour le moment dans le compartiment 1 une électrode à hydrogène **quelconque** (on a donc provisoirement $P(\text{H}_2) \neq 1 \text{ bar}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme :



la f.é.m. de cette cellule est donc :

$$e_{12} = E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2, T) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} \right)$$

Plaçons-nous maintenant dans le cas particulier où on fait $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le compartiment 1. On obtient :

$$e_{12} = E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2, T)$$

Or, comme les deux compartiments sont maintenant identiques, on a forcément $e_{12} = 0 \text{ V}$. En conclusion :

Le potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est **nul** à toute température :

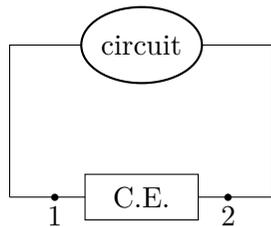
$$\forall T, E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2, T) = 0$$

III. Thermodynamique de l'oxydoréduction

1) Travail électrique reçu ou fourni par une C.E.

a) Cas général

Considérons une cellule électrochimique connectée à un circuit électrique de tel sorte qu'un courant électrique i la traverse.



En convention récepteur, la puissance électrique instantanée échangée entre la cellule et le circuit est :

$$P_{\text{él}}(t) = u_{12}(t) i(t)$$

avec :

Travail électrique échangé :

- Entre les instants t et $t + dt$:

$$\delta W_{\text{él}} = P_{\text{él}}(t) dt = u_{12}(t) i(t) dt$$

Or, $i(t) dt = \delta q$: charge électrique traversant une section des fils de connexion entre les instants t et $t + dt$: δq est du même signe que i . On aura donc :

$$\delta W_{\text{él}} = u_{12}(t) \delta q$$

- Entre deux instants quelconques t_a et $t_b > t_a$, on écrira :

$$W_{\text{él}}(t_a, t_b) = \int_{t_a}^{t_b} u_{12}(t) i(t) dt$$

- Si $W_{\text{él}}(t_a, t_b) > 0$: la cellule a globalement reçu de l'énergie électrique entre t_a et t_b : *fonctionnement récepteur* ;
- Si $W_{\text{él}}(t_a, t_b) < 0$: la cellule a globalement cédé de l'énergie électrique entre t_a et t_b : *fonctionnement générateur* ;

b) Cas d'un travail électrique réversible

Atteinte de la réversibilité :

On peut considérer qu'une transformation est réversible si et seulement si elle est à la fois très lente et sans effets dissipatifs.

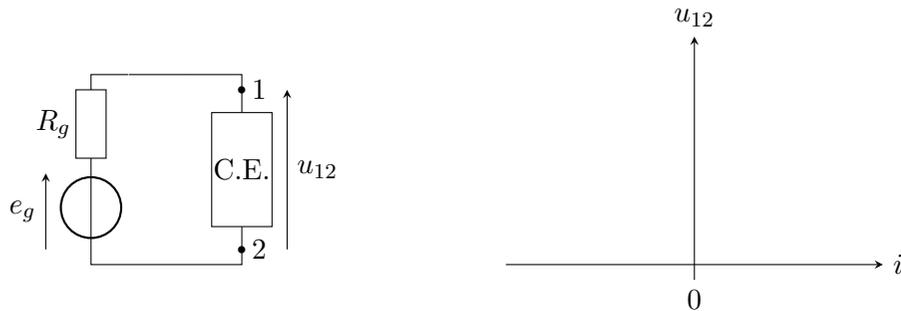
Dans le cas d'une C.E., le transfert de charges doit se faire très lentement :

Dans ce cas, l'effet dissipatif est l'effet Joule. Si R est la résistance totale du circuit + de la C.E., alors la puissance dissipée par effet Joule est $R i^2$ et comme $R i^2 \rightarrow 0$, on tend vers la réversibilité. De plus :

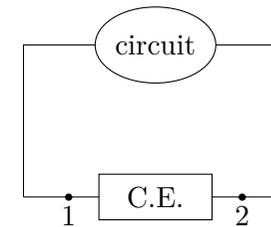
Remarque :

Une transformation réversible n'est qu'un cas limite qui n'est jamais totalement atteint en réalité.

En pratique : le circuit est un générateur de tension G de fém e_g réglable et de résistance interne R_g monté en série avec la C.E.

**2) Relation avec la variation de l'enthalpie libre de la C.E.****a) Variation infinitésimale**

On revient au cas où la C.E. est connectée à un circuit quelconque et on étudie son évolution entre deux instants t et $t + dt$



On suppose que, au cours de cette évolution, la C.E. échange :

- une chaleur δQ avec *un seul thermostat* de température constante T_a (par exemple l'atmosphère) ;
- un travail des forces de pression δW_P avec un seul pressostat de pression constante P_a (par exemple l'atmosphère) ;
- un travail électrique δW_{el} avec le circuit.

On se place en outre dans les hypothèses restrictives habituelles du programme de thermochimie MP. À tout instant :

- $P = P_a$: transformation **isobare** ;
- $T = T_a$: transformation **isotherme**.

1^{er} principe2^{ème} principe**Discussion :**

On s'intéresse à une C.E. qui fonction en générateur : $W_{\text{él}}(I \rightarrow F) < 0$: il fournit de l'énergie électrique circuit (pile par ex.). Dans ce cas :

Conclusion :

$|G_F - G_I|$ représente *le travail électrique maximal* (en valeur absolue) que peut fournir une C.E. génératrice (pile) au circuit au cours d'une transformation E.I \rightarrow E.F. Ce travail maximal fourni est obtenu pour un *fonctionnement réversible*.

b) Cas d'une transformation finie

On suppose maintenant que l'état final $E.F.$ n'est pas très voisin de l'état initial E.I. La variation globale d'enthalpie libre s'obtient en intégrant l'équation (1) entre E.I. et E.F. En notant :

- $W_{\text{él}}(I \rightarrow F)$ le travail électrique échangé ;
- $S_C(I \rightarrow F)$ l'entropie créée

on obtient :

$$G_F - G_I = W_{\text{él}}(I \rightarrow F) - T_a S_C(I \rightarrow F)$$

et donc :

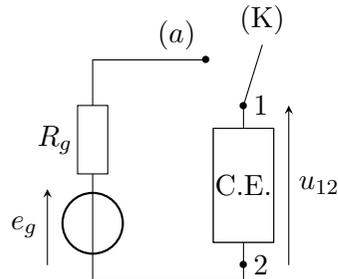
$$G_F - G_I \begin{cases} < W_{\text{él}}(I \rightarrow F) & \text{si transfo. irréversible} \\ = W_{\text{él}}(I \rightarrow F) & \text{si transfo. réversible} \end{cases}$$

—————→ G

3) Relations thermodynamiques fondamentales de l'oxydoréduction

a) Potentiels chimiques

Imaginons l'expérience ci-dessous :



1. L'interrupteur (K) étant ouvert ($i = 0$), la C.E. contient les quantités de matière n_{Ox_1} , n_{Red_1} , n_{Ox_2} et n_{Red_2} . La tension à ses bornes est la fém e_{12} qui correspond à ces quantités de matière : $u_{12} = e_{12} = E_1 - E_2$.
2. On règle la f.é.m. e_g du générateur de sorte que $e_g = e_{12}$ et on bascule (K) en position (a). Comme le générateur équilibre exactement la cellule, on a toujours $i = 0$ et la réaction reste bloquée.
3. On augmente ou on diminue très légèrement e_g de sorte à faire circuler un courant très faible, jusqu'à ce que la charge transférée soit égale à δq puis on ouvre à nouveau l'interrupteur.

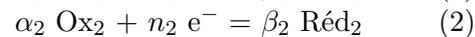
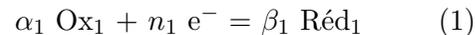
La transformation est infinitésimale et peut être considérée comme étant réversible.

b) Énergie libre réactionnelle d'une réaction d'oxydoréduction

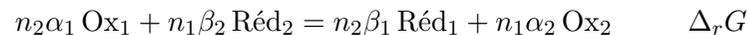
Une réaction d'oxydoréduction est un *transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple*. Celle-ci peut se faire :

- Dans une cellule électrochimique : les deux couples ne sont pas mélangés et les électrons transitent via un circuit électrique extérieur.
- En mélangeant directement les deux couples (ou simplement l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple) dans une solution aqueuse : le transfert électronique est alors **direct** (les e^- n'existent pas en solution).

Dans les deux cas on a :



L'équation-bilan globale de la réaction est obtenue en éliminant les électrons. On peut faire par exemple : $(1) \times n_2 - (2) \times n_1$:



La relation précédente est tout à fait générale et peut être appliquée que la réaction se déroule dans une C.E. ou bien directement en solution aqueuse.

En particulier, dans les conditions standard :

$$a_{\text{Ox}_1} = a_{\text{Réd}_1} = a_{\text{Ox}_2} = a_{\text{Réd}_2} = 1$$

et on obtient :

$$\Delta_r G^0(T) = -n_1 n_2 F \left\{ E_1^0(T) - E_2^0(T) \right\}$$

4) Sens d'évolution de la réaction

D'après les lois de la thermodynamique chimique, le sens d'évolution de la réaction est déterminé par le signe de $\Delta_r G(\xi = 0)$:

- $\Delta_r G(\xi = 0) < 0 \iff E_1(\xi = 0) > E_2(\xi = 0)$: sens $\leftarrow \frac{1}{2}$
- $\Delta_r G(\xi = 0) > 0 \iff E_1(\xi = 0) < E_2(\xi = 0)$: sens $\leftarrow \frac{1}{2}$

On peut visualiser cela sur un diagramme :



Règle du "gamma"

La réaction se déroule dans le sens où on peut tracer un gamma

Remarque :

Lorsqu'un des constituants physico-chimiques est absent, le sens de la réaction est évident. Par exemple : dans un becher contenant une solution avec des ions Cu^{2+} et une lame de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$, on introduit une lame de Zinc $\text{Zn}_{(s)}$. Écrire la réaction qui se produit.

Données : couples Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn

5) Équilibre chimique

L'équilibre chimique est caractérisé par : $\Delta_r G(T, P, \xi_{\text{éq}}) = 0$. On a donc : $-n_1 n_2 F \{ E_1(\xi_{\text{éq}}) - E_2(\xi_{\text{éq}}) \} = 0$ d'où :

$$E_1(\xi_{\text{éq}}) = E_2(\xi_{\text{éq}})$$

À l'équilibre chimique il y a donc égalité des potentiels de Nernst des deux couples $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$.

Méthode MPSI pour calculer la constante d'équilibre.

Exemple :

On donne à 25°C : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E_1^0 = 0,77 \text{ V}$ et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: $E_2^0 = 0,15 \text{ V}$.

Écrire l'équation-bilan de la réaction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} . Calculer sa constante d'équilibre à 25°C .

6) Enthalpie libre électrochimique standard

On va introduire un outil très efficace pour calculer les $\Delta_r G^0(T)$ en oxydoréduction. À toute demi-équation-électronique on associe une *enthalpie libre électrochimique standard* $\Delta_r g^0(T)$ définie par :

$$\alpha \text{Ox} + n e^- = \beta \text{Réd} \quad \Delta_r g^0(T) = -nF E^0(T)$$

L'intérêt de cette grandeur est qu'on peut l'utiliser dans le **théorème des combinaisons linéaires d'enthalpies libres standard**. Par exemple :

$$\begin{aligned} (1) \quad \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 e^- &= \beta_1 \text{Réd}_1 & \Delta_r g_1^0 &= -n_1 F E_1^0 \\ (2) \quad \alpha_2 \text{Ox}_2 + n_2 e^- &= \beta_2 \text{Réd}_2 & \Delta_r g_2^0 &= -n_2 F E_2^0 \end{aligned}$$

On fait $n_2 \times (1) - n_1 \times (2)$:

$$n_2 \alpha_1 \text{Ox}_1 + n_1 \beta_2 \text{Réd}_2 = n_2 \beta_1 \text{Réd}_1 + n_1 \alpha_2 \text{Ox}_2 \quad \Delta_r G^0(T)$$

On a alors :

$$\Delta_r G^0(T) = -n_1 n_2 F \{ E_1^0 - E_2^0 \} = n_1 \Delta_r g_1^0 - n_1 \Delta_r g_2^0$$

Les $\Delta_r g^0$ vérifient le théorème des combinaisons linéaires et on s'en sert pour calculer les $\Delta_r G^0$.

Exemple : reprendre le calcul de K^0 de la réaction entre Fe^{3+} et Sn^{2+} .

Critère :

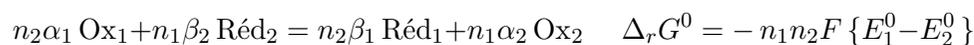
- Si $E_1^0 - E_2^0 \geq 0,25$ V alors la réaction est totale dans le sens $\xrightarrow{1}$;
- Si $E_1^0 - E_2^0 \leq 0,25$ V, on ne peut pas conclure et il faut calculer K^0 .

Remarque :**Remarque :**

En pratique pour calculer $\Delta_r G^0$ on n'utilise jamais une formule toute faite comme $-n_1 n_2 F (E_1^0 - E_2^0)$! On utilise le théorème des combinaisons linéaires.

7) Critère pour décider qu'une réaction est totale ou non

On cherche un critère rapide pour décider si une réaction d'équation-bilan :



est totale dans le sens $\xrightarrow{1}$ ou non.

 E^0 

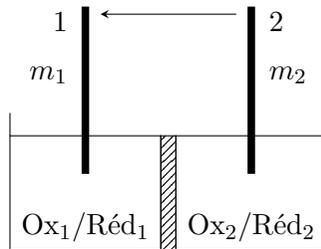
Réaction totale dans le sens où on peut tracer un "gamma" :

8) Enthalpie et entropie standard de réaction

On a :

$$\Delta_r G^0(T) = -n_1 n_2 F \{E_1^0(T) - E_2^0(T)\}$$

Or, $E_1^0(T) - E_2^0(T)$ est la *force électromotrice standard* e_{12}^0 à la température T de la cellule électrochimique dont l'électrode 1 est basée sur le couple $\text{Ox}_1/\text{Réd}_1$ et dont l'électrode 2 est basée sur le couple $\text{Ox}_2/\text{Réd}_2$.



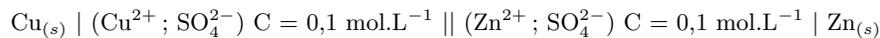
On en déduit :

$$\Delta_r S^0(T) = - \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = n_1 n_2 F \frac{de_{12}^0}{dT}$$

La grandeur $\frac{de_{12}^0}{dT}$ est appelée *coefficient de température de la cellule*. Dans la plupart des cas on peut se contenter d'un développement limité de $e_{12}^0(T)$ tant qu'on reste proche d'une température de référence T_0 (298 K par exemple) :

$$e_{12}(T) \approx e_{12}(T_0) + \frac{de_{12}^0}{dT}(T_0)(T - T_0)$$

Exemple : pile Daniell



On donne à 25°C : $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $\frac{de_{12}^0}{dT} = -1,67 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ au voisinage de 25°C.

Calculer $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ pour l'équation-bilan de fonctionnement.

9) Autres applications des enthalpie libres standard électrochimiques

a) Détermination de E^0

Exemple :

Déterminer à 25°C le potentiel standard du couple NO_3^-/NO connaissant $E^0(\text{HNO}_2/\text{NO}) = 0,98 \text{ V}$ et $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}$.

b) Influence d'un précipité sur E^0

Exemple :

On donne à 25°C :

- couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$: $E^0 = -2,37 \text{ V}$
- produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_s = 1,8 \cdot 10^{-11}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Déterminer le potentiel standard E^0 du couple $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Mg}_{(s)}$ à 25°C.

IV. Vitesse de réaction sur une électrode

1) Convention d'orientation

On considère une *électrode*, c'est à dire une tige métallique plongeant dans une solution aqueuse contenant un couple Ox/Réd.

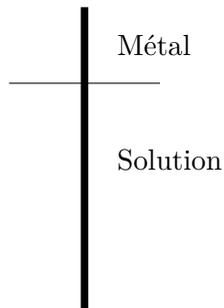
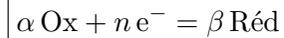
Remarque :

Ox ou Réd peut être le métal lui-même, par exemple avec le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$.

Ox et Réd sont liés par une demi-équation électronique dont la forme la plus générale est :

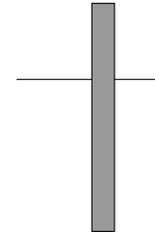


qu'on va noter plus simplement :

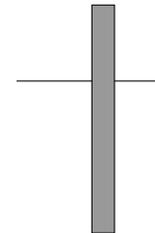


Deux cas se présentent :

1^{er} cas : $i > 0$:

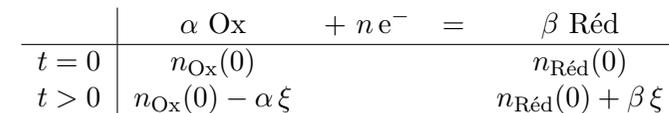


2^{ème} cas : $i < 0$:



2) Vitesse de réaction à l'électrode

Soit $\xi = \xi(t)$ l'avancement à l'instant t associé à la demi-équation électronique :



On a donc :

- $\xi > 0$ et ξ *croissant* dans le cas d'une réduction (cathode) ;

- $\xi < 0$ et ξ *décroissant* dans le cas d'une oxydation (anode).

Définition. *Vitesse de réaction à l'électrode*

On appelle *vitesse de réaction à l'électrode* la grandeur :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \text{ (en mol.s}^{-1}\text{)}$$

$v > 0$ si l'électrode fonctionne en cathode (réduction) et $v < 0$ si l'électrode fonctionne en anode (oxydation).

Remarque :

v est une vitesse **extensive**. Contrairement à la définition utilisée en cinétique chimique homogène, on ne divise pas par le volume V de la solution !

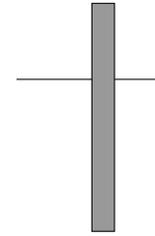
3) Relation avec l'intensité électrique

Entre les instants t et $t + dt$ le nombre de moles de Réd varie de $dn_{\text{Réd}} = \beta d\xi$, ce qui se traduit par la transfert de $n d\xi$ moles d'électrons.

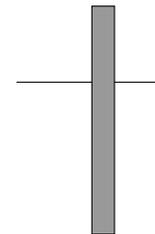
Cela correspond à une charge électrique $\delta q = -Fn d\xi$ qui traverse une section du fil de connexion à l'entrée de l'électrode d'où :

$$i = \frac{\delta q}{dt} = -Fn \frac{d\xi}{dt} = -Fn v$$

Remarque : v et i sont de signes opposés



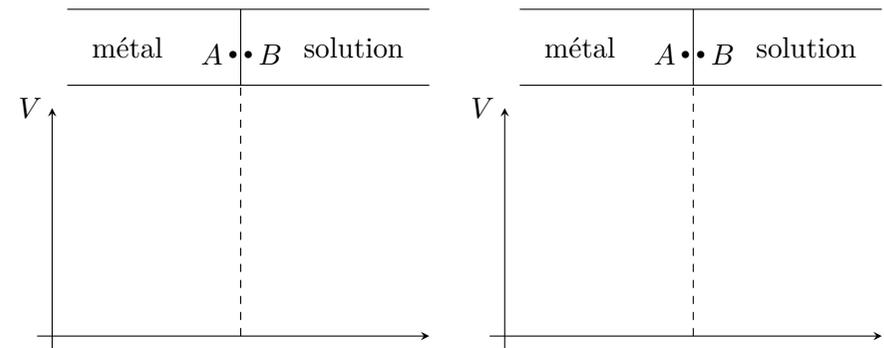
4) Tension interfaciale



On a toujours une discontinuité (en fait une variation très rapide sur une distance de qqes 10 nm) entre le potentiel électrique du métal (en A) et celui de la solution (en B). *Pour un courant i donné*, on pose donc :

$$u_{m/s}(i) = V_{\text{métal}} - V_{\text{Solution}}$$

C'est la *différence de potentiel (tension) interfaciale* : sa valeur dépend de i .



5) Facteurs cinétiques

La vitesse v de réaction à l'électrode dépend de plusieurs facteurs, appelés *facteurs cinétiques*, qui sont :

- la tension interfaciale $u_{m/s}$;
- les concentrations des ions dans la solution ;
- la température T ;
- la surface S séparant le métal de la solution. Plus S est grande, plus le passage des charges est important.

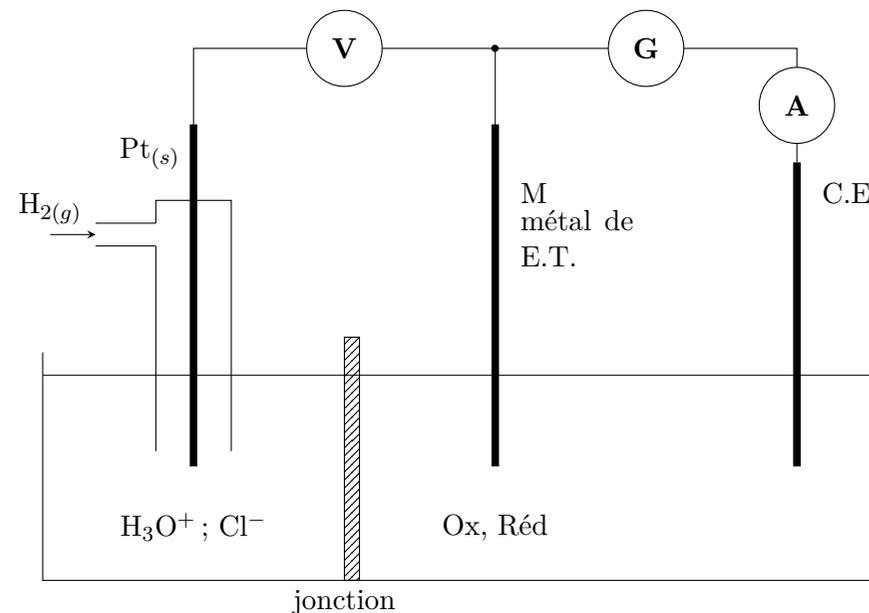
Dans la suite on étudie les courbes $i = f(u_{m/s})$, appelées **courbes intensité-potentiel**, en gardant constants les autres facteurs cinétiques (T , S , concentrations des ions).

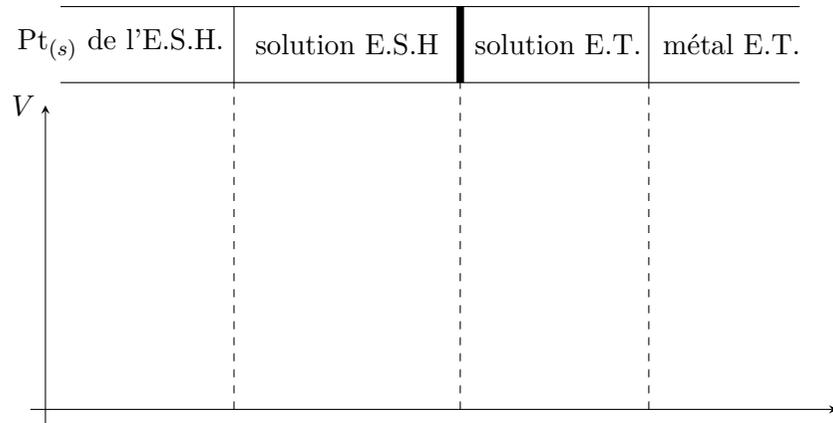
Remarque :

Si $i \neq 0$ les quantités de matière des ions vont varier et leurs concentrations ne peuvent donc pas rester constantes. On suppose donc que la durée de l'expérience (passage du courant) *reste suffisamment petite* pour pouvoir négliger les variations des concentrations ioniques.

6) Montage à trois électrodes

Pour étudier la courbe $i = f(u_{m/s})$ d'une électrode, on utilise le *montage à trois électrodes*.





V. Allure générale des courbes intensité - potentiel

Hypothèse de travail :

Comme seule la tension $u_{\text{mes}} = u_{\text{m/s}}(i) - u_{\text{m/s}}^{\text{ESH}}(i = 0)$ est accessible à l'expérience, c'est cette tension qui est prise pour tracer les courbes intensité - potentiel. On posera donc :

$$u_{/\text{ESH}}(i) = u_{\text{m/s}}(i) - u_{\text{m/s}}^{\text{ESH}}(i = 0)$$

Une courbe I-V sera alors le graphe $i = f(u_{/\text{ESH}})$. Plusieurs cas se présentent.

1) Présence des deux espèces Ox et Réd du couple

- Lorsque $i = 0$ on a :

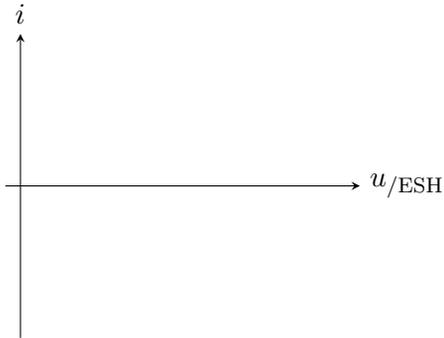
$$u_{/\text{ESH}}(i = 0) = u_{\text{m/s}}(i = 0) - u_{\text{m/s}}^{\text{ESH}}(i = 0) = E(\text{Ox/Réd}) - E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2)$$

d'où :

$$u_{/\text{ESH}}(i = 0) = E(\text{Ox/Réd})$$

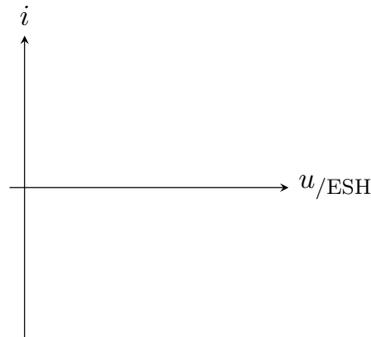
Si Ox et Réd sont présents tous les deux alors $E(\text{Ox/Réd})$ est bien défini et c'est la valeur de $u_{/\text{ESH}}(i = 0)$.

- Si $i \neq 0$: on a l'allure suivante :

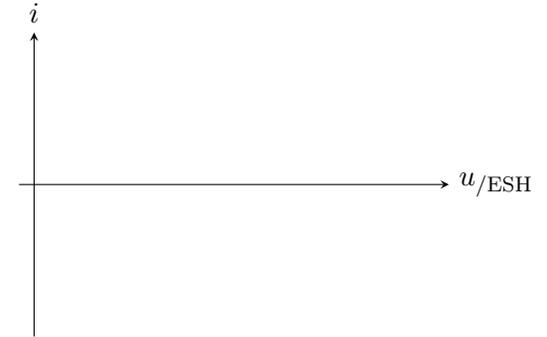


Plus précisément, il y a deux types d'électrodes :

1. Électrode (ou système) rapide :



2. Électrode (ou système) lent :



On définit :

- La *surtension anodique* : $\eta_a > 0$: le courant anodique ne devient non négligeable que si :

$$u_{\text{ESH}} > E(\text{Ox/Réd}) + \eta_a$$

- La *surtension cathodique* : $\eta_c < 0$: le courant cathodique ne devient non négligeable que si :

$$u_{\text{ESH}} < E(\text{Ox/Réd}) + \eta_c$$

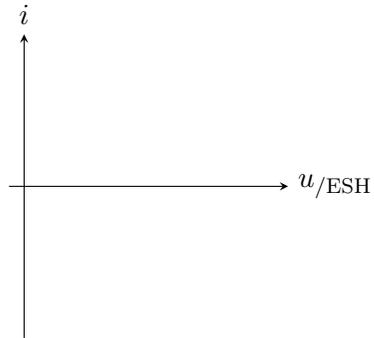
Les caractères lent ou rapide de l'électrode et les valeurs de η_a et η_c dépendent du couple Ox/Réd ainsi que du métal utilisé pour l'électrode.

Exemple :

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)$ est rapide avec $\text{Pt}_{(s)}$ mais il devient lent si on utilise une tige de $\text{Zn}_{(s)}$; il y a alors une surtension cathodique $\eta_c = -0,2 \text{ V}$.

Remarque :

On peut avoir $\eta_a = 0$ avec $\eta_c \neq 0$ ou le contraire, c'est à dire $\eta_a \neq 0$ avec $\eta_c = 0$. Par exemple :



2) Cas où l'une des deux espèces (Ox ou Réd) est initialement absente

a) Absence initiale de Ox

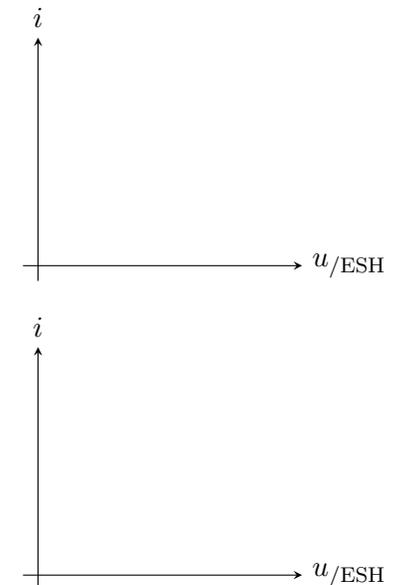
Dans ce cas la réaction $\alpha \text{Ox} + n e^- \rightarrow \beta \text{Réd}$ est **impossible** (du moins au début). Ainsi :

La branche cathodique est absente

De plus le potentiel de Nernst $E(\text{Ox}/\text{Réd})$ n'est pas défini car $a(\text{Ox})$ ne l'est pas.

Qu'observe-t-on ?

Ici aussi il y a les systèmes lents et rapides :

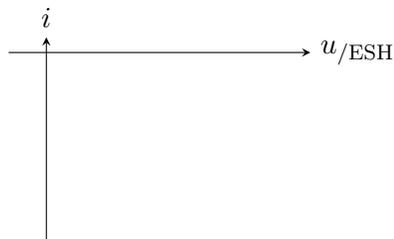
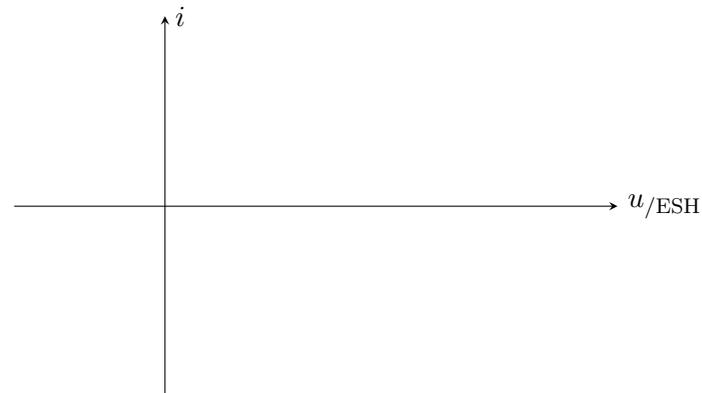


b) Absence initiale de Réd

Dans ce cas c'est la réaction $\beta \text{ Réd} \rightarrow \alpha \text{ Ox} + n e^-$ qui est **impossible** (du moins au début). Ainsi :

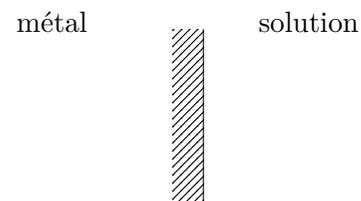
La branche anodique est absente

Ici encore, le potentiel de Nernst $E(\text{Ox}/\text{Réd})$ n'est pas défini car $a(\text{Réd})$ ne l'est pas. *C'est encore une fois le potentiel apparent qui est la grandeur pertinente pour tracer l'allure de la courbe I-V.*



Explication :

1. Plus l'écart $|u_{\text{ESH}} - E(\text{Ox}/\text{Réd})|$ est important et plus le transfert d'électrons est favorisé : i augmente (en valeur absolue) et la vitesse à l'électrode v aussi .
2. Cependant, le phénomène précédent est limité par la **lenteur** du déplacement des ions dans la solution aqueuse.



L'expression des intensités des paliers anodique et cathodique est donnée par une *loi expérimentale* de la forme :

$$\text{Branche anodique : } i_{\text{palier}}^{(a)} = k_D^{(a)} [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{Branche cathodique : } i_{\text{palier}}^{(c)} = k_D^{(c)} [\text{Fe}^{3+}]$$

3) Présence d'un palier de diffusion

Prenons l'exemple du couple $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ sur le métal $\text{Pt}_{(s)}$. On suppose que les deux constituants physico-chimiques sont présents.

où $k_D^{(a)}$ et $k_D^{(b)}$ sont les **coefficients de diffusion** (coefficients >0).

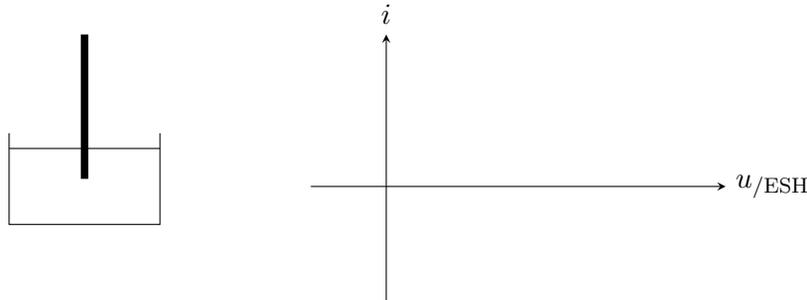
Il n'y a pas de palier de diffusion en intensité lorsque l'un des deux constituants physico-chimiques (ou les deux) est présent en *très grande quantité*.

- C'est le cas du solvant : H_2O

Exemple : couple $O_{2(g)}/H_2O$ dans une eau désaérée (pas de $O_{2(g)}$ au début) sur métal $Pt_{(s)}$



- C'est le cas lorsque le réducteur du couple est le métal de l'électrode



4) Additivité des courbes intensité - potentiel

Si plusieurs couples rédox sont présents, *ils se partagent l'intensité électrique disponible*.



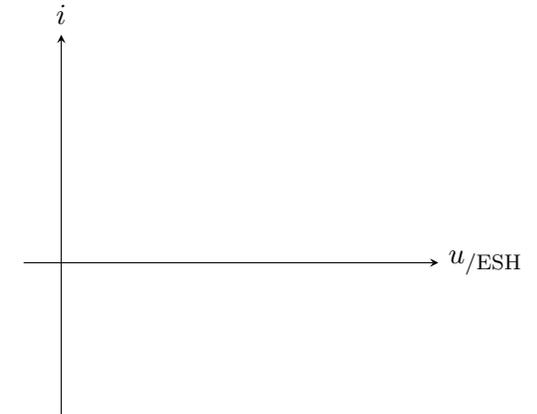
Pour chaque valeur de u_{ESH} , le courant i est la **somme** des courants dus à chaque couple :

$$i(u_{ESH}) = i_1(u_{ESH}) + i_2(u_{ESH})$$

Exemple :

On suppose pour fixer les idées que :

- couple 1 : Ox_1 et $Réd_1$ présents, rapide
- couple 2 : Ox_2 absent, rapide

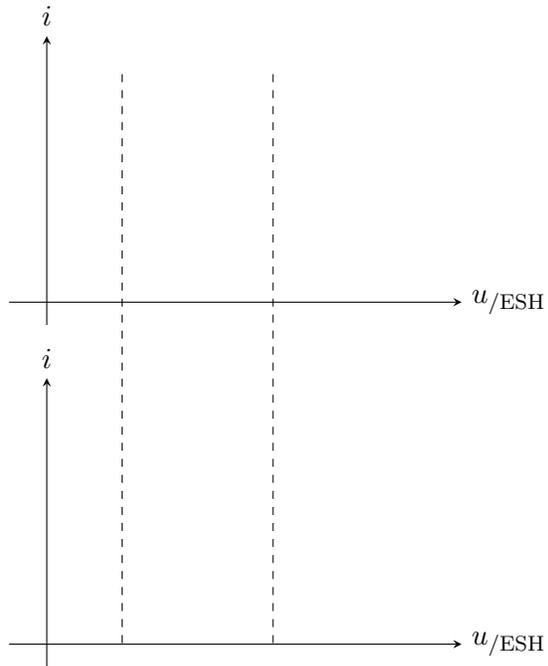


5) Le mur du solvant

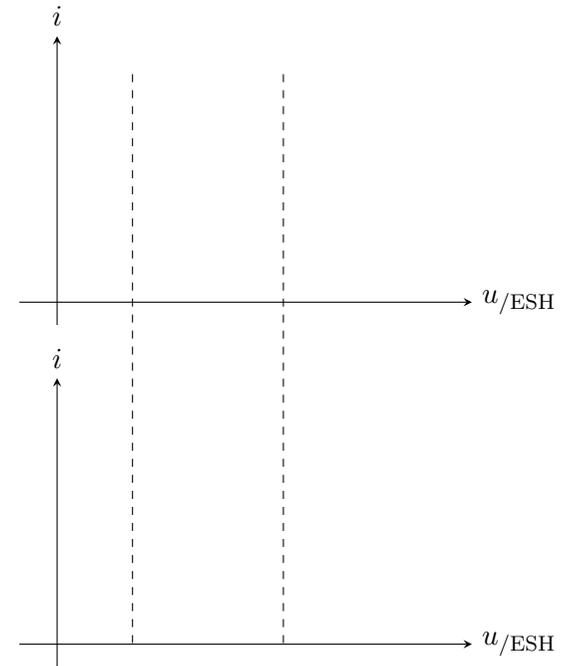
H_2O est toujours présent en grande quantité dans la solution (pas de palier) et c'est un réducteur : couple $O_{2(g)}/H_2O$.

On prend l'exemple d'une eau désaérée (pas de $O_{2(g)}$) et qui contient en plus un autre couple $Ox/Réd$.

1^{er} cas :



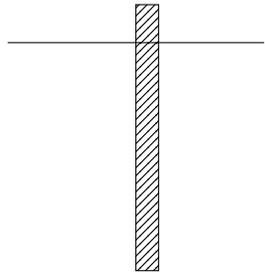
2^{ème} cas :



6) Cas d'un métal passivable

On suppose maintenant que le métal qui constitue l'électrode peut être **passivé**.

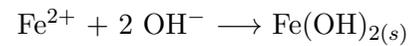
Exemple du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$



Dans la branche anodique ($i > 0$) on peut assister à la réaction :



puis immédiatement, en raison de la présence des OH^{-} :



Le métal se recouvre progressivement d'une couche d'oxyde $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$:

adhérente — peu soluble — isolante électrique

Allure caractéristique

On suppose qu'au début il n'y a pas de Fe^{2+} ni de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$

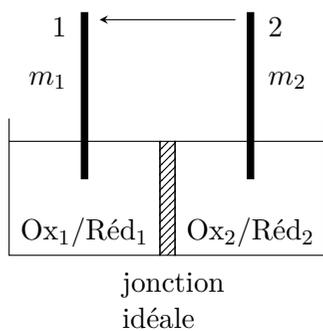


VI. Application aux piles et électrolyseurs

On distingue dans cette partie les cellules électrochimiques avec jonction (paroi poreuse, pont électrolytique) des cellules électrochimiques sans jonction.

1) Cellules avec jonction

Elles sont formées de 2 électrodes (encore appelées compartiments) séparées par une jonction supposée idéale (continuité du potentiel entre les deux solutions aqueuses).



- **Électrode 1** : basée sur le couple $Ox_1/Réd_1$ qui sont tous les deux initialement présents.
- **Électrode 2** : basée sur le couple $Ox_2/Réd_2$ qui sont tous les deux initialement présents eux aussi.

Si $i = 0$ alors $u_{12} = E(Ox_1/Réd_1) - E(Ox_2/Réd_2)$

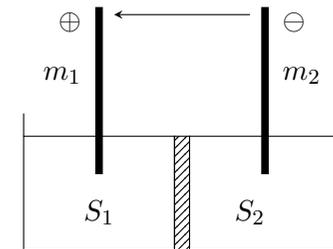
Pour fixer les idées on va supposer que :

$$E(Ox_1/Réd_1) > E(Ox_2/Réd_2)$$

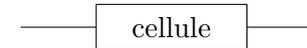
L'électrode 1 est donc le pôle \oplus de la cellule et l'électrode 2 est le pôle \ominus .

Convention d'orientation :

- On oriente la flèche du courant pour qu'elle entre dans la borne \oplus et qu'elle sorte de la borne \ominus .
- On prend $u = V_{\oplus} - V_{\ominus} > 0$



On a donc :



Résistance interne de la cellule :

- Les métaux m_1 et m_2 sont de très bons conducteurs ohmiques ($\gamma \approx 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) donc $\vec{E} = \vec{j} / \gamma \rightarrow \vec{0}$:

On peut supposer que le volume de chaque métal m_1 ou m_2 est équipotentiel.

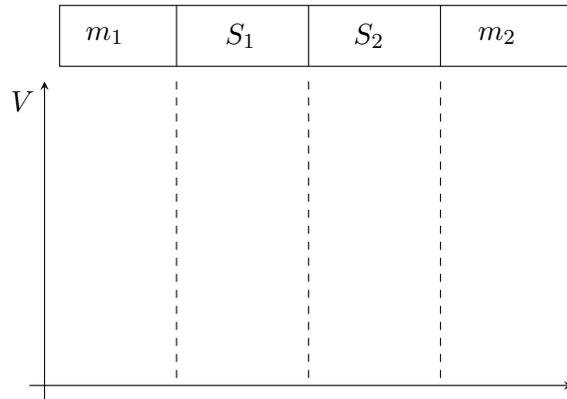
- En revanche les solutions aqueuses des 2 électrodes et la jonction sont de moins bons conducteurs ohmiques. Il y a donc une résistance R_{int} telle que :

$$V_A - V_B = R_{\text{int}} i$$

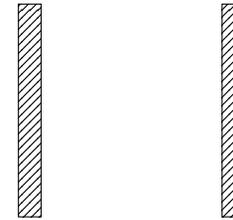
R_{int} est la **résistance interne** de la cellule.

A) Fonctionnement en générateur : pile

On a $P_{\text{él}} = u \times i < 0$ donc $i < 0$.



Analyse des courbes intensité - potentiel

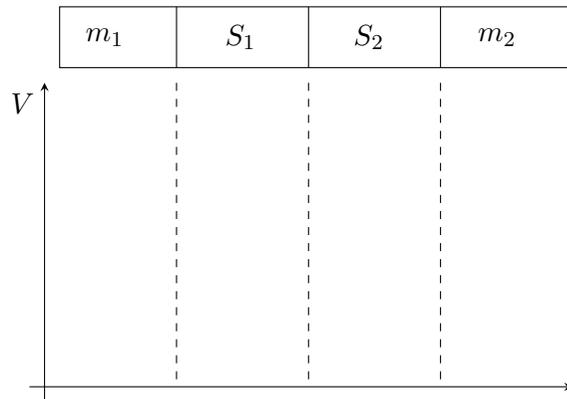


On se donne i et on suppose que $\text{Ox}_1 - \text{Réd}_1$ sont les seules espèces qui réagissent sur l'électrode 1 et que $\text{Ox}_2 - \text{Réd}_2$ sont les seules espèces qui réagissent sur l'électrode 2.

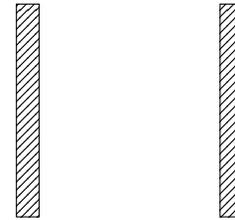


B) Fonctionnement en récepteur : accumulateur ou électrolyseur

On a $P_{\text{él}} = u \times i > 0$ donc $i > 0$.



Analyse des courbes intensité - potentiel



On se donne i et on regarde les points de fonctionnement sur les courbes I-V (qu'on superpose).



Remarque :

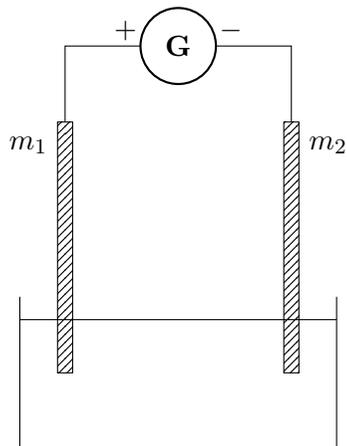
Dans beaucoup de problèmes (mais pas toujours!) on néglige R_{int} qui est de l'ordre de qqes $1/10 \Omega$. Dans ce cas :

$$u = u_{/ESH}^{(1)} - u_{/ESH}^{(2)}$$

2) Cas d'un électrolyseur sans jonction (cellule sans jonction)

Dans ce cas l'électrolyseur est constitué **d'une seule solution** dans laquelle plongent les deux tiges métalliques.

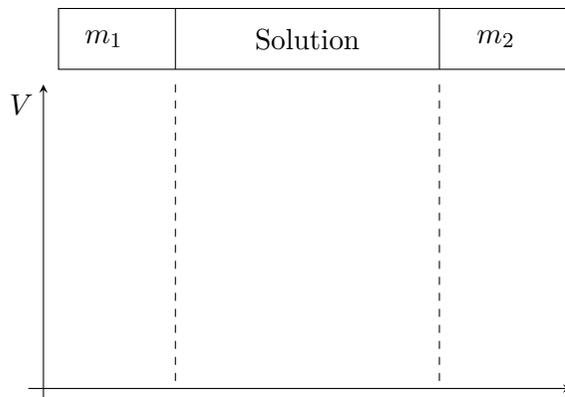
Il n'y a pas de notion de borne \oplus et \ominus de la cellule ici.



Pour que l'électrolyseur puisse fonctionner, un générateur G **doit être branché à ses bornes.**

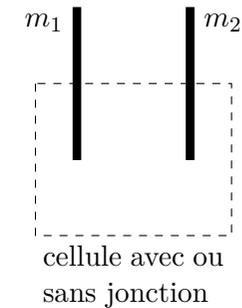
G impose le sens du courant : $i > 0$

- L'électrode 1 reliée au + de G est l'**ANODE**.
- L'électrode 2 reliée au - de G est la **CATHODE**.



3) Conclusion : équation de fonctionnement d'une cellule électrochimique

Pour une cellule électrochimique *avec ou sans jonction* on a toujours les relations suivantes :



Schémas équivalents

VII. Le phénomène de corrosion

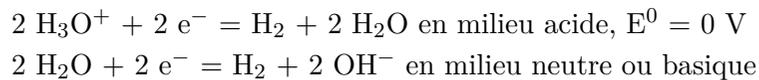
La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). Seule la corrosion humide sera étudiée ici.

La corrosion coûte cher, plusieurs dizaines de milliards d'euros par an pour la planète et pose de redoutables problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables.

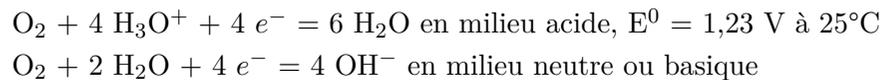
1) Attaque des métaux par des oxydants

Lorsqu'un métal $M_{(s)}$ est plongé dans une solution aqueuse, il peut s'oxyder selon $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ sous l'action des différents oxydants présents dans cette solution. Les deux oxydants les plus présents sont :

1. Le solvant lui-même H_2O , sous la forme de H_3O^+ en milieu acide. Il s'agit du couple $H_3O^+ / H_{2(g)}$. Il y a deux façons d'écrire la demi-équation électronique relative à ce couple :

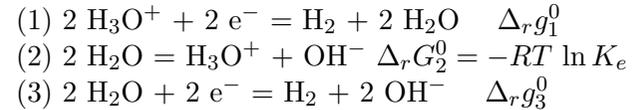


2. Le dioxygène dissout $O_{2(g)}$ en quantité plus ou moins importante selon que l'eau soit désaérée ou non. Le couple est alors : $O_{2(g)} / H_2O$.



Attention :

Le potentiel standard $E^0(H_2O/H_2)$ du couple H_2O/H_2 (qui est donc l'écriture de H_3O^+/H_2 en milieu basique) **n'est pas égal** à 0 V. Pour le calculer, il faut partir de la demi-équation électronique en milieu acide et la combiner avec l'autoprotolyse de l'eau :



d'où :

La même remarque peut être faite pour le potentiel standard $E^0(O_2/OH^-)$ du couple O_2/OH^- qui est la forme basique du couple O_2/H_2O . Tous calculs faits, nous obtenons : $E^0(O_2/OH^-) = 1,23 - 0,06 \text{ p}K_e = 0,39 \text{ V}$

Cependant, le potentiel apparent reste le même :

2) Corrosion humide des métaux

La corrosion constitue alors un phénomène électrochimique dans lequel l'oxygène de l'air et le solvant H_2O (ou sa forme acide H_3O^+) interviennent systématiquement.

La limitation essentielle de l'action du dioxygène se trouve dans sa faible solubilité dans l'eau : une fois consommé, cet oxygène doit être renouvelé : on peut ainsi diminuer fortement la corrosion à l'aide d'un film huileux interposé à la surface du liquide (O_2 ne traverse pas l'huile), ou en consommant O_2 dissout (en le réduisant par exemple avec de l'hydrazine, N_2H_4).

a) Aspect thermodynamique

L'aspect thermodynamique s'étudie en prenant le diagramme (E-pH) du métal avec une concentration de trace qui correspond à la réalité du problème étudié et à lui superposer la **zone de stabilité de l'eau**.

On sait qu'à l'équilibre chimique, les potentiels E des différents couples rédox en présence doivent être égaux : le point représentatif du système à l'équilibre chimique ne peut se trouver que dans la zone de stabilité de l'eau, c'est à dire entre les deux droites d'équation :

$$E = -0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Exemple du Fer

Superposons le diagramme (E, pH) du Fer, établi pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et le diagramme de l'eau.

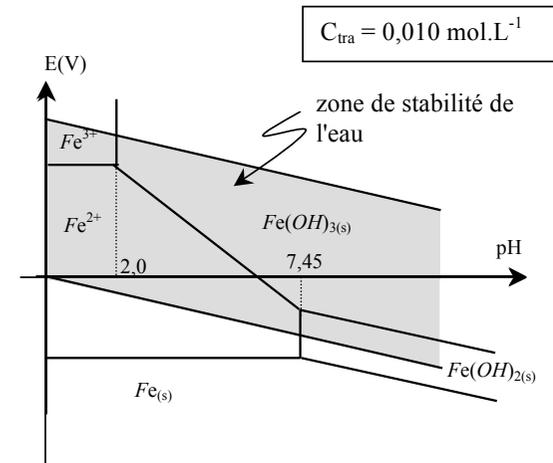
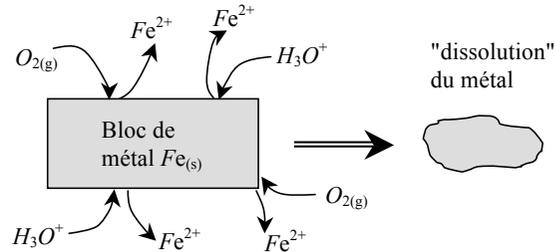


FIGURE 1 – Superposition du diagramme E - pH du fer et de la zone de stabilité de l'eau.

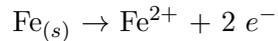
Conclusions :

1. Les domaines d'existence ou de prédominance des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ont tous une partie commune avec la zone de stabilité de l'eau. Ces espèces peuvent donc être stables en solution aqueuse.
2. En revanche, le domaine d'existence du métal $\text{Fe}_{(s)}$ est **disjoint** de la zone de stabilité de l'eau : le fer **n'est pas stable en solution aqueuse**.
3. Pour $\text{pH} < 2,0$ on peut assister à : $\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$ et/ou $\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 e^-$: cela va dépendre de la position du point

représentatif du système dans l'état final. L'attaque se poursuit jusqu'à la disparition complète du métal car les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} passent en solution ce qui libère la surface pour une attaque ultérieure.



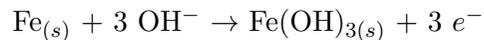
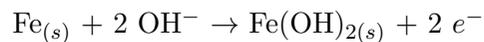
4. Pour $2, 0 < \text{pH} < 7,45$ on peut assister aux deux réactions :



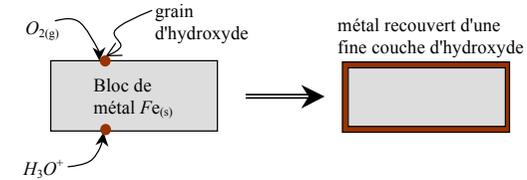
ou bien :



5. Pour $\text{pH} > 7,45$ on aura plutôt les réactions :



Dès qu'il se forme des hydroxydes comme $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, ceux-ci adhèrent à la surface du métal qui se recouvre progressivement d'une couche protectrice insoluble ; cela a pour effet d'arrêter l'attaque car l'oxydant ne peut plus parvenir au métal ; on dit que le **métal est passivé**.



Dans ce cas le métal est temporairement protégé. Cependant, cette protection n'est en général pas très efficace car la couche d'hydroxyde peut être poreuse (O_2 peut quand même passer) ou peu adhérente : un simple choc mécanique, un grattage de la surface peut enlever la couche et l'attaque du métal repart.

b) Zones d'immunité, de corrosion et de passivation

Dans le diagramme potentiel- pH d'un élément métallique donné, on regroupe les différents domaines de prédominance ou d'existence en trois ensembles :

1. La **zone d'immunité** est constituée du domaine d'existence du métal.
2. La **zone de corrosion** regroupe l'ensemble des domaines de prédominance des espèces dissoutes. Dans le cas du Fer, il s'agit donc de la réunion des zones de prédominance des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .
3. La **zone de passivation** est formée de la réunion des domaines d'existence des hydroxydes solide. Pour le Fer, il s'agit donc de la réunion des domaines d'existence de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$.

Dans le cas du Fer et du Zinc, ces différentes zones sont visualisées sur les schémas ci - contre :

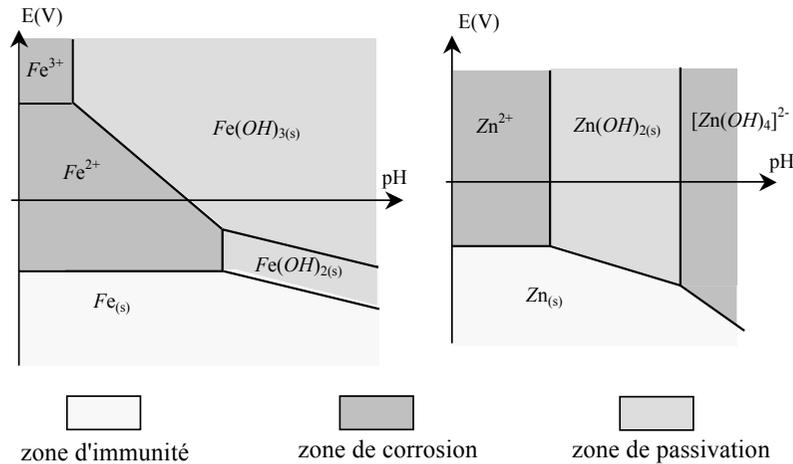


FIGURE 2 – Zones d'immunité, de corrosion et de passivité dans les diagramme E - pH du Fer et du Zinc.

c) Aspects cinétiques : corrosion différentielle

Principe

Lorsque la surface du métal est attaquée de façon uniforme en tous ses points, on parle de **corrosion uniforme**. Cependant, ce type de corrosion est assez rare.

Très souvent la concentration en O_2 dissout (donc sa pression partielle) n'est pas uniforme au niveau de la surface du métal (FIGURE 3). De plus, cette surface elle-même ne présente pas un état homogène d'un point à l'autre : c'est par exemple le cas d'un clou ayant subi de fortes contraintes mécaniques lors de l'usinage au niveau de la tête et de la pointe (FIGURE 4).

Dans ces cas, on constate toujours que l'attaque du métal ne se fait pas de façon uniforme sur toute sa surface :

- En certains points de la surface on assiste à la corrosion du métal : $M \rightarrow \text{forme oxydée} + n e^-$.
- En d'autres points de la surface, on assiste à la réduction de $O_{2(g)}$ en H_2O .
- Les deux régions ne se recouvrent pas.

Ce phénomène porte le nom de **corrosion différentielle** et on peut l'expliquer à partir des courbes intensité - potentiel. Il se forme alors une **pile** que l'on peut décrire de la façon suivante :

1. il y a une **zone anodique** où a lieu l'oxydation du métal,
2. il y a une **zone cathodique** où se produit la réduction du dioxygène $O_{2(g)}$,
3. une **circulation des électrons** est assurée à l'intérieur du conducteur métallique, de la zone anodique vers la zone cathodique.

Analyse par courbe intensité potentiel :

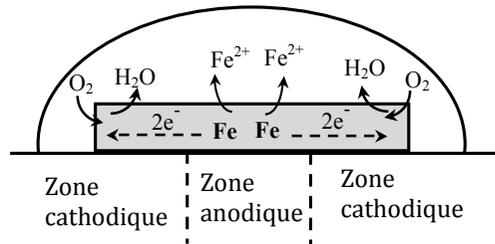


FIGURE 3 – Expérience de la goutte d’Evans. Une petite tige de fer est immergée dans une goutte. O_2 se dissout plus facilement sur les bords de la goutte et sa concentration y est donc plus élevée qu’au centre. On observe une réduction de O_2 sur les cotés (cathode) et une oxydation de Fe au centre (anode). Les électrons circulent à l’intérieur du métal.

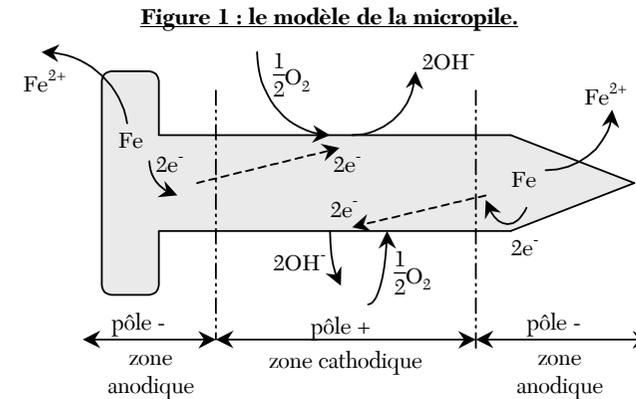


FIGURE 4 – Clou plongé dans une solution aqueuse. Les deux bords usinés (point et tête) ont subi de fortes contraintes mécaniques et sont le siège d’une oxydation de Fe en Fe^{2+} (anode). Au contraire, au centre du clou, il y a réduction de O_2 en H_2O (cathode). Les électrons circulent dans le métal. Le dioxygène dissout est l’agent oxydant principal, la réaction avec H_3O^+ étant trop lente.

Corrosion par aération différentielle

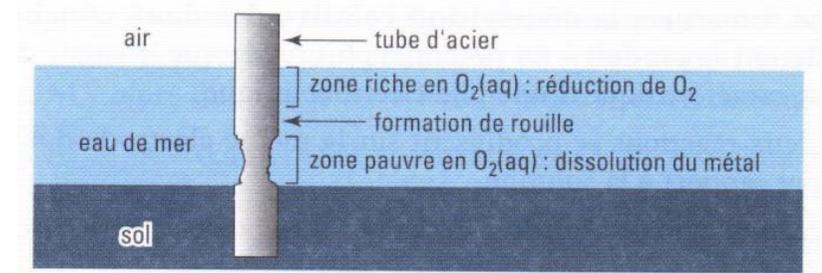
C’est donc l’un des deux mécanismes cités plus haut pour la corrosion différentielle et il est très fréquent. Il peut être la cause de pertes métalliques importantes, fragilisant le métal en profondeur, alors que sa partie apparente semble intacte.

Ce phénomène se produit lorsqu’une pièce métallique est soumise à des milieux de teneurs différentes en oxygène : pièces posées sur le sol, pièces peintes ou enduites d’un seul côté, tuyaux. Dans ce cas, des pressions partielles différentes en O_2 forment des micro-piles d’où la formation d’anodes et de cathodes. le mécanisme de corrosion est alors enclenché !

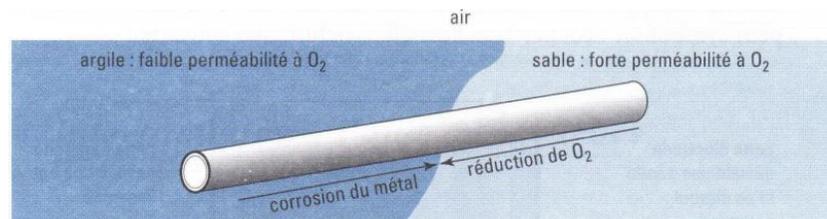
Sur des zones de la surface du métal qui sont plus riches en O_2 on assiste à la réduction de O_2 (cathode) tandis que sur les zones plus pauvres en O_2 , on assiste à la corrosion du métal (anode)

Exemples :

- Cas d'une barre enfouie dans le sol et recouverte d'eau de mer** : l'attaque du métal se produit au fond de l'eau, dans la zone où $[O_2]$ est la plus faible alors que le métal au niveau de la surface n'est pratiquement pas corrodé.



- Cas d'une canalisation en fer enterrée dans un sol entre une zone argileuse (très faiblement perméable à O_2) et une zone sableuse (fortement perméable à O_2)** : la corrosion du métal a lieu dans la zone argileuse (faible $[O_2]$) alors que la partie dans la zone sableuse n'est pratiquement pas altérée.



3) Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux

a) Protection de surfaces

Protection par revêtement non métallique

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre les agents oxydants (O_2 , H_2O) et le métal, ce qu'on réalise par : peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.

L'inconvénient majeur de ces procédés est lié au phénomène de corrosion par aération différentielle lorsque le métal est mis à nu.

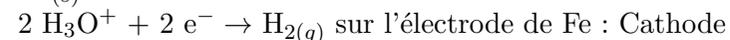
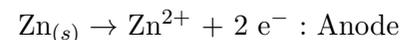
Protection par revêtement métallique

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé : soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage,...), soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc)

b) Anode sacrificielle

On relie le métal que l'on veut protéger à un métal plus réducteur, typiquement le Zinc : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V. Ce dernier s'oxyde plus facilement et empêche la corrosion du métal.

Prenons par exemple du Fer que l'on souhaite protéger. On le relie à un bloc de Zinc et on suppose que l'ensemble est plongé dans une solution aqueuse potentiellement corrosive en raison de H_2O (on suppose que l'eau est désaérée et qu'il n'existe pas de O_2 en quantité notable). On observe que le Zinc se transforme en Zn^{2+} et un dégagement de $H_{2(g)}$ au niveau du Fer.



Analyse par courbe intensité potentiel :