

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction et de corrosion

Table des matières

I	Courbes intensité-potentiel ($I - E$)	2
I.1	Réaction électrochimique et facteurs cinétiques	2
I.2	Intensité du courant et vitesse de réaction - convention	3
I.3	Mesure du potentiel E d'une l'électrode	4
	a) <u>Première approche</u>	4
	b) <u>Équilibre thermodynamique - potentiel de Nernst : $E = E_{eq}$</u>	4
	c) <u>Cas d'un électrolyseur : $E > E_{eq}$ (le générateur "gagne", et c'est lui qui produit le courant)</u>	4
	d) <u>Cas d'une pile : $E < E_{eq}$</u>	4
I.4	Courbes intensité-potentiel	5
	a) <u>Définition</u>	5
	b) <u>Tracé d'une courbe intensité-potentiel : montage à 2 électrodes</u>	5
	c) <u>Tracé d'une courbe intensité-potentiel : montage à 3 électrodes</u>	5
I.5	Systèmes rapides et systèmes lents	6
	a) <u>Systèmes rapides</u>	6
	b) <u>Systèmes lents</u>	6
I.6	Palier de diffusion	8
II	Utilisation des courbes intensité-potentiel	10
II.1	Généralités	10
II.2	Réactions spontanées en solution : potentiel mixte	10
II.3	Réaction spontanée dans une pile	11
II.4	Réactions forcées : électrolyse	12
	a) <u>Tension seuil à appliquer</u>	12
	b) <u>Prévision et optimisation des réactions d'électrolyse</u>	13
II.5	Bilan : comparaison entre une seule solution, une pile et un électrolyseur	14
III	Corrosion humide	15
III.1	Définition	15
III.2	Facteurs de corrosion humide	15
III.3	Corrosion uniforme et corrosion différentielle	16
	a) <u>Corrosion uniforme</u>	16
	b) <u>Corrosion différentielle</u>	17
III.4	Protection contre la corrosion	19
	a) <u>Protection par passivité</u>	19
	b) <u>Protection par traitement de surface</u>	19
	c) <u>Protection par le zinc</u>	19

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, l'utilisation des diagrammes potentiel-pH pour la prévision des réactions d'oxydoréduction correspond à un aspect thermodynamique. Cependant, en oxydoréduction, le **contrôle cinétique** est très fréquent et il est indispensable de connaître les facteurs déterminant la vitesse des échanges électroniques. C'est l'objet de ce chapitre.

Parmi les réactions spontanées, les réactions de corrosion et leur contrôle thermodynamique et cinétique sont d'une énorme importance pratique et économique. Chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit environ 20% de la production mondiale.

Chaque seconde, ce sont quelques 5 tonnes d'acier qui sont ainsi transformées en oxydes de fer...

La protection du fer et de l'acier, et plus généralement de tous les métaux corrodables, est donc une question d'importance.

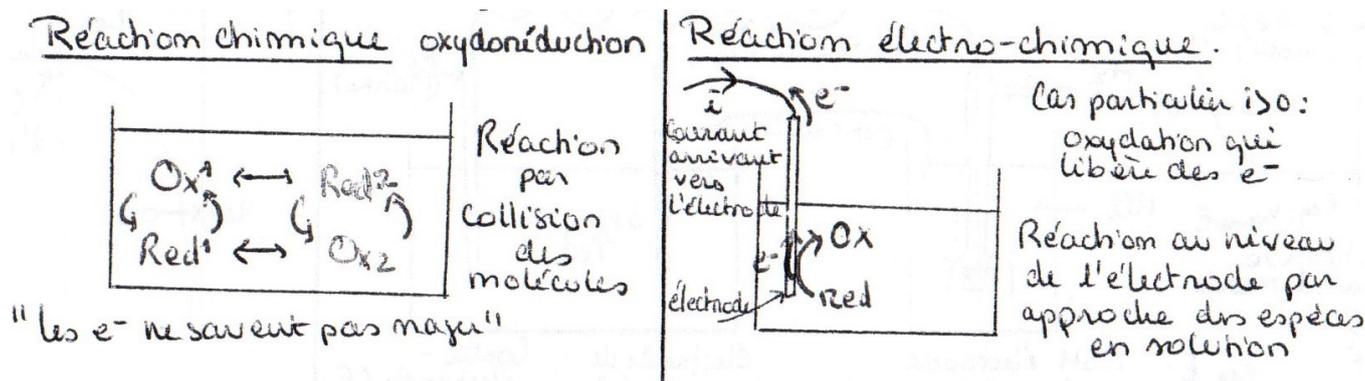


FIGURE 1 – Quelques exemples de corrosion.

I Courbes intensité-potentiel ($I - E$)

I.1 Réaction électrochimique et facteurs cinétiques

• Lorsqu'une réaction rédox a lieu directement en solution aqueuse, les électrons n'existent pas à l'état libre : il s'agit d'une **réaction chimique**.



• Lorsque les électrons sont échangés entre une électrode et les corps en solution, il s'agit d'une **réaction électrochimique**. L'étude cinétique tient compte de :

- la vitesse des échanges électroniques au niveau de la surface de contact métal/solution ;
- la vitesse de transport de matière (migration, diffusion, convection) de la solution vers l'électrode et réciproquement.

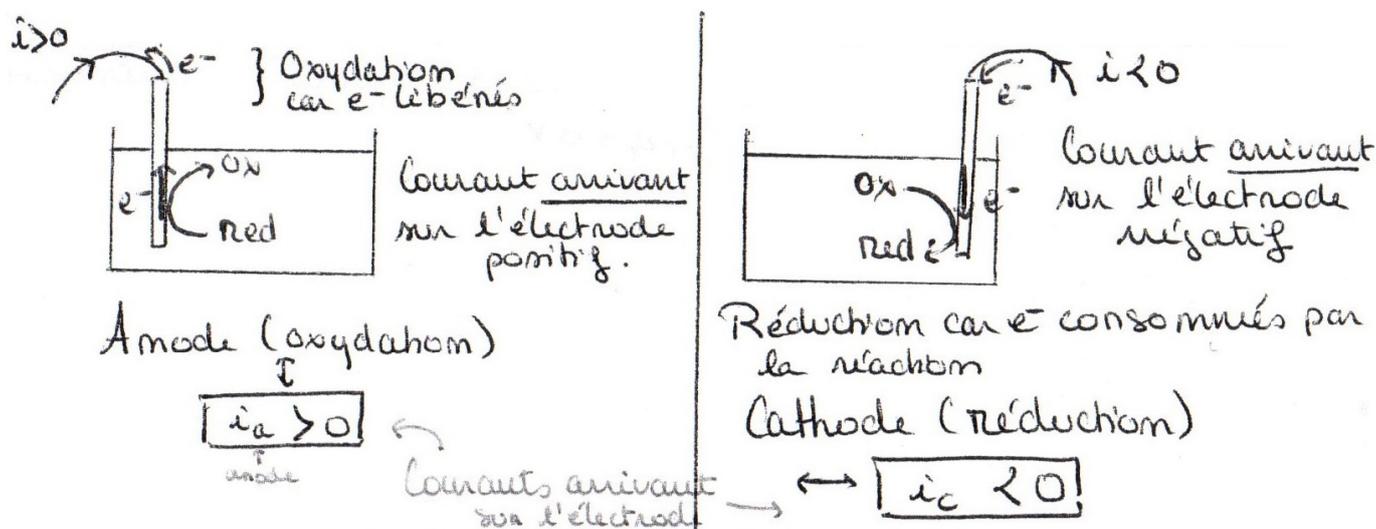
Propriété

La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de l'électrode (nature, surface, état de surface), des concentrations c_i des espèces en solution, de la température, mais aussi du potentiel V de l'électrode :

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

I.2 Intensité du courant et vitesse de réaction - convention

On appelle i le courant arrivant à une électrode dans une cellule électrochimique.



Convention

Lorsqu'une électrode subit une oxydation, nécessairement à l'anode, l'intensité du courant arrivant à l'électrode est positive : $i_a > 0$.

Lorsqu'une électrode subit une réduction, nécessairement à la cathode, l'intensité du courant arrivant à l'électrode est négative : $i_c < 0$.

Convention :

$$\alpha \text{ Ox} + m e^- \rightleftharpoons \beta \text{ Red} \quad \begin{matrix} \text{Réduction} \\ \text{Oxydation} \end{matrix}$$

$\bar{i} = \frac{dq}{dt} = n(e) d_A \frac{d\xi}{dt} = -n \bar{v} \frac{d\xi}{dt}$
(idem def) Δ_{26}

Avec la demi-équation écrite avec la convention (⊗)

$\rightarrow v > 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \exists \text{ réduction} \Rightarrow \text{Cathode} \\ i_c < 0 \end{array} \right.$

$\rightarrow v < 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \exists \text{ oxydation} \Rightarrow \text{Anode} \\ i_a > 0 \end{array} \right.$

Remarque

On introduit souvent dans les exercices les grandeurs suivantes afin d'obtenir des résultats indépendants de la surface de l'électrode :

- le courant surfacique j (attention, malgré son nom, il correspond à une densité volumique de courant et non une densité surfacique de courant j_s ...) :

$$j = \frac{i}{S} \quad \text{en} \quad \text{A.m}^{-2}$$

- la vitesse molaire surfacique :

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt}$$

I.3 Mesure du potentiel E d'une l'électrode

a) Première approche

Fermons le circuit entre la demi-pile et l'électrode standard à hydrogène (on rappelle que $E_{ESH} = 0$), d'une part par un pont salin, d'autre part par une source de tension idéale de force électromotrice E .

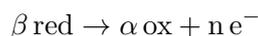
b) Équilibre thermodynamique - potentiel de Nernst : $E = E_{eq}$

À l'équilibre, la réaction redox ne se produit pas, i.e. il n'y a plus d' e^- consommés ou formés. $\Rightarrow E$ est donné par Nernst $[i=0]$

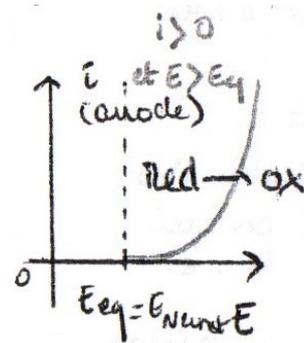
$E = E(\text{ox}|\text{red}) + \frac{0,06}{n} \log\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right)$ À l'équilibre : $\boxed{\begin{matrix} i=0 \\ E = E_{eq} = E_{Nernst} \end{matrix}}$ \heartsuit

c) Cas d'un électrolyseur : $E > E_{eq}$ (le générateur "gagne", et c'est lui qui produit le courant)

Si $E > E_{eq}$, la source de tension idéale impose le passage d'un courant et la cellule électrochimique étudiée se comporte en récepteur (**électrolyseur**). Le sens du courant, de l'électrode de référence vers l'électrode d'étude, implique qu'il se produit la réaction :



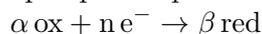
Il s'agit d'une oxydation donc l'électrode d'étude joue le rôle d'anode, et $i > 0$ par convention. La variation de i en fonction de E , obtenue expérimentalement^a, est représentée dans la figure ci-contre. L'oxydant du couple est placé du côté des potentiels élevés et le réducteur du côté des potentiels les plus faibles.



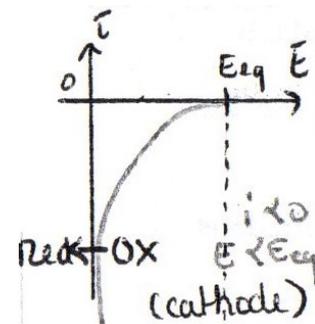
a. Les expressions théoriques des courbes sont difficiles à prédire de façon très précises et sortent du cadre du programme.

d) Cas d'une pile : $E < E_{eq}$

Si $E < E_{eq}$, la cellule électrochimique impose le passage d'un courant : elle se comporte en générateur (**pile**). Le sens du courant, de l'électrode d'étude vers l'électrode de référence, implique qu'il se produit la réaction :



Il s'agit d'une réduction donc l'électrode d'étude joue le rôle de cathode, et $i < 0$. La variation de i en fonction de E est donnée dans la figure ci-contre.



I.4 Courbes intensité-potentiel

a) Définition

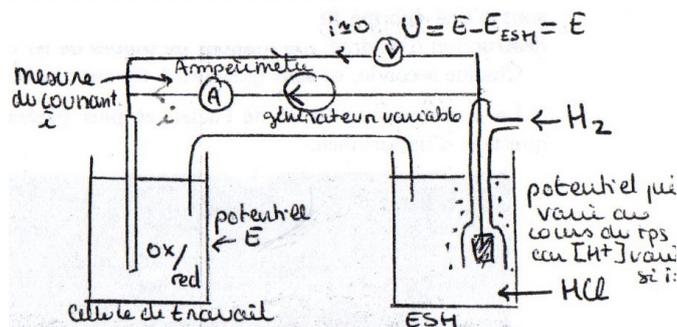
Définition

Soit une électrode plongeant dans une solution contenant les espèces ox et red d'un couple rédox. Les courbes représentant les variations de l'intensité i arrivant sur une électrode en fonction du potentiel E de l'électrode à T , S et c_i fixés, sont appelées courbes intensité-potentiel du couple ox/red pour l'électrode considérée.

b) Tracé d'une courbe intensité-potentiel : montage à 2 électrodes

L'inconvénient d'un montage à deux électrodes est que les conditions dans lesquelles se trouve l'électrode de référence vont changer au cours de la réaction (la solution dans laquelle baigne l'E.S.H. ne sera plus à $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ par exemple).

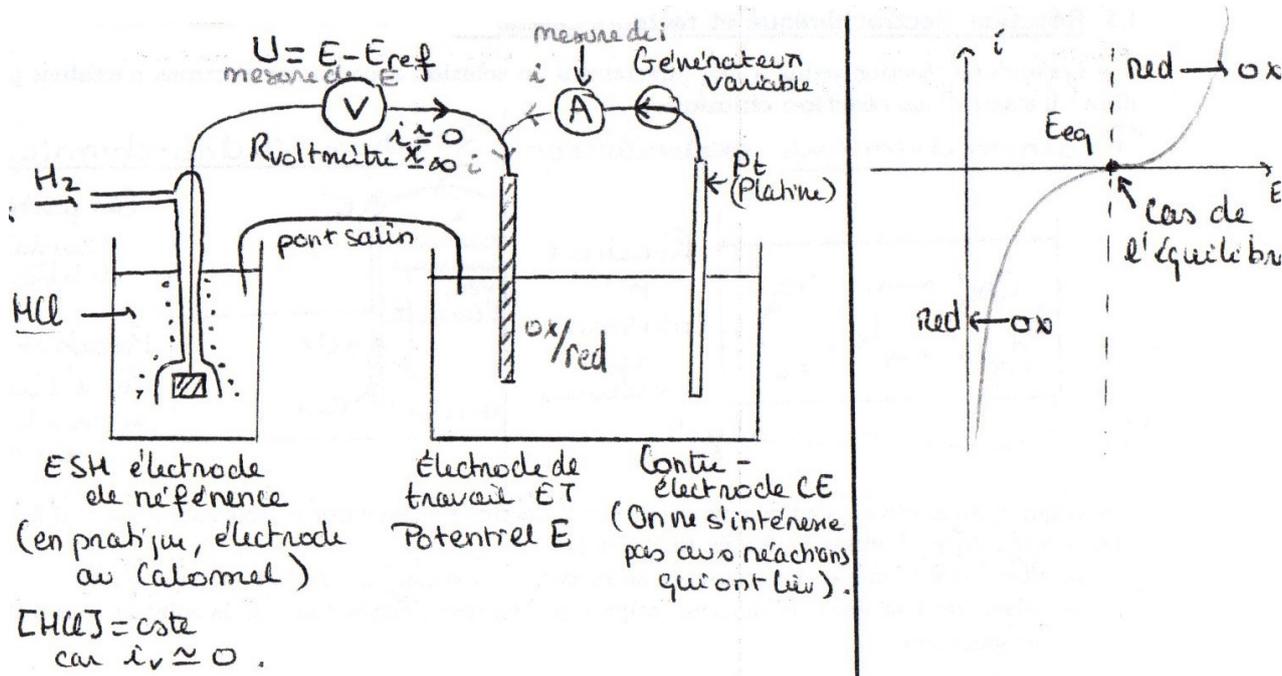
Le potentiel E_{ref} de cette dernière varie et ne peut alors plus servir de référence fiable.



c) Tracé d'une courbe intensité-potentiel : montage à 3 électrodes

Afin d'obtenir la courbe intensité potentiel d'un couple rédox, on réalise un montage à 3 électrodes :

- L'électrode étudiée, appelée **électrode de travail E.T.** pourra jouer le rôle de cathode ou d'anode en fonction de la tension imposée. On notera E son potentiel.
- Une deuxième électrode, en métal inerte, est appelée **contre-électrode C.E.** Son rôle est de permettre la circulation du courant électrique i (mesuré par un ampèremètre). On ne s'intéressera pas aux réactions qui y ont lieu. On notera V_{CE} son potentiel.
- Une troisième électrode sert d'**électrode de référence E.R.** On utilisera par exemple une électrode au calomel. Pour jouer son rôle de référence de potentiel, elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable, ce qui est assuré par la présence d'un voltmètre (forte impédance) qui mesure une différence de potentiel U_{mes} . On notera E_{ref} son potentiel.



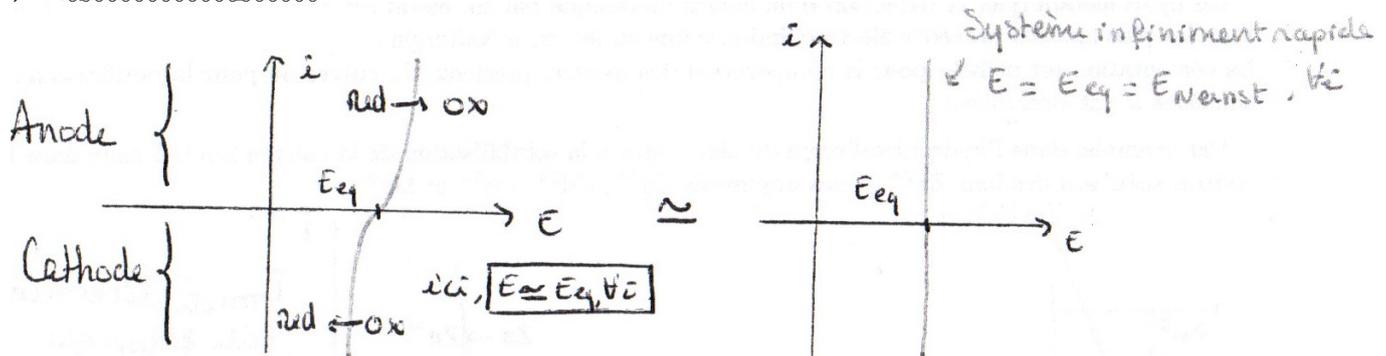
I.5 Systèmes rapides et systèmes lents

Définition

On appelle système électrochimique l'ensemble constitué par un couple rédox et l'électrode de travail (E.T.) au contact de laquelle se déroule la réaction électrochimique.

Selon l'allure des courbes intensité-potentiel, on distingue deux types de systèmes : rapides ou lents.

a) Systèmes rapides



On constate que :

- $i = 0$ lorsque $E = E_{eq}$. Il s'agit du potentiel du couple red/ox donné par la formule de Nernst ;
- l'électrode peut être parcourue par un courant très important pour des valeurs de potentiels proches du potentiel d'équilibre E_{eq} . Ceci traduit la rapidité des échanges électroniques du couple sur l'électrode d'où le nom de système rapide.

Propriété

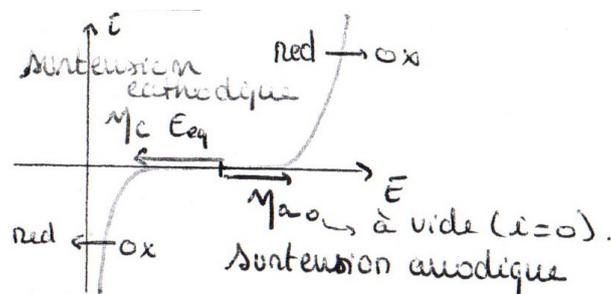
Si l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs de E voisines de E_{eq} , le système est dit rapide.

Remarque

Le caractère rapide d'un système dépend du couple ET de l'électrode. Par exemple, pour le couple H^+/H_2 , les échanges électroniques sont 2 millions de fois plus rapides sur une électrode de platine que sur une électrode de mercure.

Les prédictions sont difficiles, mais en général, des couples dont ox et red ont des structures proches appartiennent souvent à des systèmes rapides.

b) Systèmes lents



On constate :

- que i ne s'annule pas pour une valeur bien définie de E . On ne peut donc pas déterminer expérimentalement la valeur de E_{eq} avec un système lent¹.

1. Les électrodes de référence sont donc constituées de systèmes rapides.

- qu'il faut appliquer une grande différence de potentiel $E - E_{eq}$ pour observer un courant notable ($\frac{di}{dE}$ est nul ou faible pour une grande plage de potentiel). On définit alors le **surpotentiel** ou la **surtension**² η par :

$$\eta = E - E_{eq}$$

électrode Nernst

$$\left. \begin{array}{l} \eta_a > 0 \\ \eta_c < 0 \end{array} \right\}$$

On appelle $\eta_a > 0$ le surpotentiel cathodique et $\eta_c < 0$ le surpotentiel cathodique à vide ($i = 0$), avant l'apparition d'un courant aux électrodes.

Propriété

Si l'électrode est parcourue par une intensité très faible sur une large gamme de potentiels, le système est dit lent.

▷ **Expérience 1** : électrolyse de l'eau / couples de l'eau (cf Annexe I)

Données :

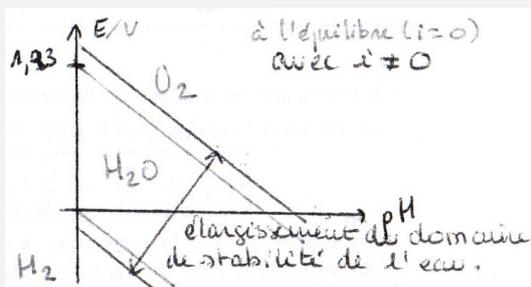
- $pH \simeq 0$ pour simplifier ($pH \simeq 1$ dans l'expérience de l'annexe)
- $E(H^+/H_2) = -0.06pH \simeq 0 \text{ V}$ et $E(O_2/H_2O) = 1.23 - 0.06pH \simeq 1.23 \text{ V}$
- Systèmes rapides sur *Pt*

2. Le "surpotentiel" était appelé "surtension" jusqu'en 2022, et vous trouverez donc les deux termes dans les livres.

Remarque

D'après la figure précédente, on voit que le domaine de stabilité déterminé pour l'eau par la thermodynamique dans le chapitre précédent est en fait plus large que ce que nous avons représenté.

Il s'étend par exemple ici en milieu très acide entre $-0.3V$ et $2V$ au lieu de $0V$ et $1.23V$ à cause des surpotentiels aux électrodes.



I.6 Palier de diffusion

Si le surpotentiel appliquée à l'électrode devient importante, il existe localement un fort champ électrique ; le processus de transfert de charge devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est alors le processus de transfert de matière (migration, convection et diffusion) qui devient, en général, cinétiquement déterminant.

Ce transfert est assuré par trois processus différents :

- la **migration** : déplacement des ions sous l'action du champ électrique créé par le gradient de potentiel dans l'électrolyte ;
- la **convection** : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet de l'agitation ;
- la **diffusion** : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'un gradient de concentration.

Ces trois phénomènes sont limités et ne permettent pas une approche instantanée des ions de l'électrode. C'est pourquoi la courbe intensité-potential présente parfois un **palier de diffusion dont l'ordonnée est proportionnelle à la concentration en réactifs** lorsque le courant i devient important (voir ci-dessous).

Si le réactif considéré est le solvant, la concentration est si élevée que le transfert de matière ne devient jamais le processus limitant : la courbe intensité-potential ne présente alors pas de palier (voir ci-dessous). Il en est de même si le réactif est le matériau constituant l'électrode (voir ci-dessous).

▷ **Expérience 2** : couples des ions Fer en solution aqueuse (cf Annexe II)

Données :

- $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.45 \text{ V}$
- Système rapide sur Pt

▷ Autre exemple : Couple Ag^+/Ag sur Ag .

Données :

- $[Ag^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $E^0(Ag^+/Ag) = 0.80 \text{ V}$
- Système rapide sur Ag

Transition : dans toute la suite, on ne s'intéresse plus au tracé des courbes intensité-potentiel (réalisable avec le montage à 3 électrodes), mais à leur utilisation avec deux couples redox différents, correspondant à deux électrodes de travail.

II Utilisation des courbes intensité-potentiel

II.1 Généralités

Toutes les réactions d'oxydoréduction mettant en jeu deux couples rédox, il faut prendre en compte les courbes intensité-potentiel de deux systèmes électrochimiques pour interpréter les phénomènes. La non-existence d'électrons libres dans la solution impose la relation : $I_{a2} = -I_{c1}$.

Propriété

Soient deux couples rédox, l'un noté (1) subissant une réduction, l'autre noté (2) subissant une oxydation.

La vitesse des échanges électroniques entre ces deux couples rédox se visualise à partir des courbes $i = f(V)$ grâce à la condition traduisant le caractère conservatif de la charge :

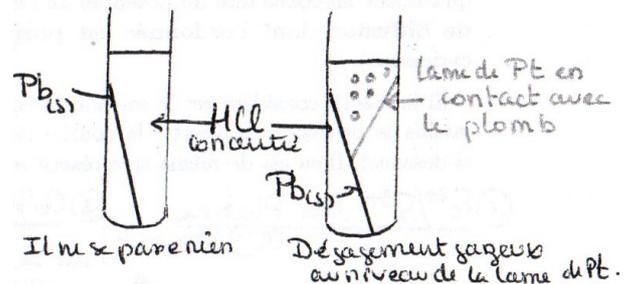
$$I_{a2} = -I_{c1}$$

II.2 Réactions spontanées en solution : potentiel mixte

Expérience : On constate que le métal plomb n'est pas attaqué par une solution de HCl , même concentrée.

Si, en revanche, on touche le morceau de plomb, immergé dans l'acide, avec un fil de platine, on observe un dégagement de dihydrogène, et le plomb est attaqué.

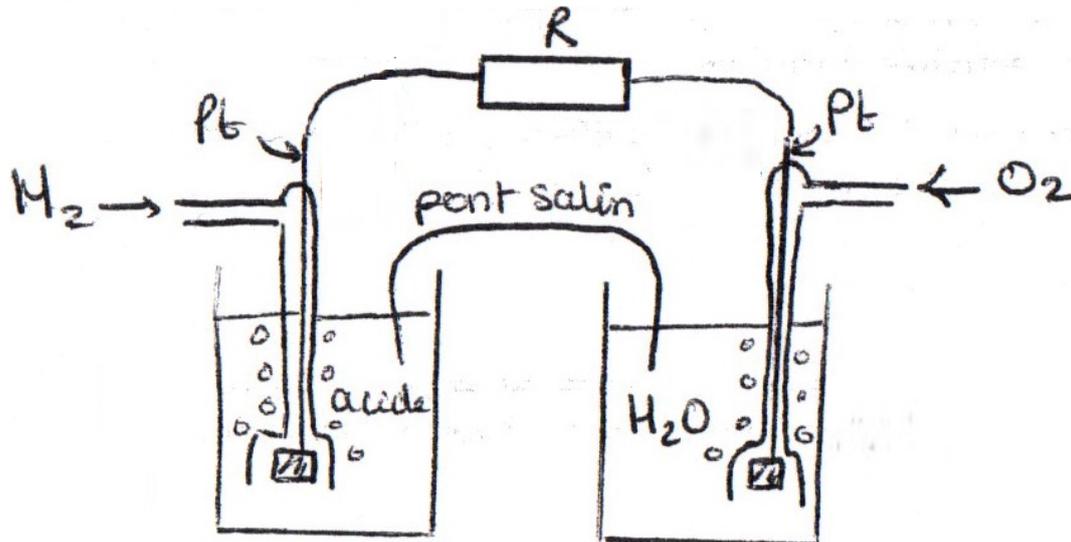
Essayons d'interpréter cette expérience avec les données thermodynamiques et cinétiques ci-dessous.



Cette expérience montre qu'il y a **blocage cinétique** de l'attaque du plomb par les ions H^+ car le **surpotentiel cathodique** du couple H^+/H_2 sur une surface de plomb est importante. Ce surpotentiel, qui dépend du métal sur lequel s'effectue le dégagement gazeux, est négligeable sur le platine, ce qui permet l'attaque du plomb. Il existe en effet une valeur non nulle de courant telle que $I_a = -I_c$ pour une valeur de E souvent appelée **potentiel mixte**.

II.3 Réaction spontanée dans une pile

Intéressons-nous à la pile oxhydrique dans laquelle deux électrodes de platine plongent dans de l'eau en milieu acide ($pH = 0$). Du dihydrogène et du dioxygène barbotent dans le milieu.



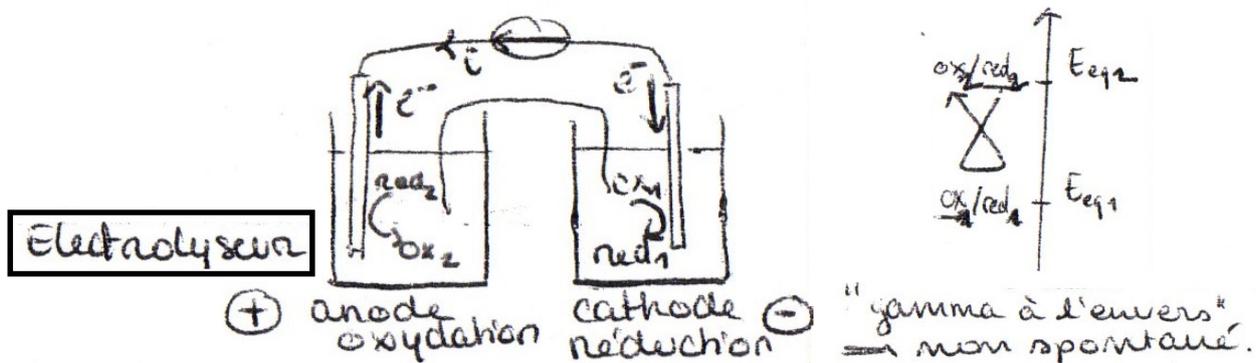
Propriété

Lorsqu'une pile débite, sa f.é.m. est inférieure à la différence de potentiels standard des deux couples mis en jeu.

II.4 Réactions forcées : électrolyse

a) Tension seuil à appliquer

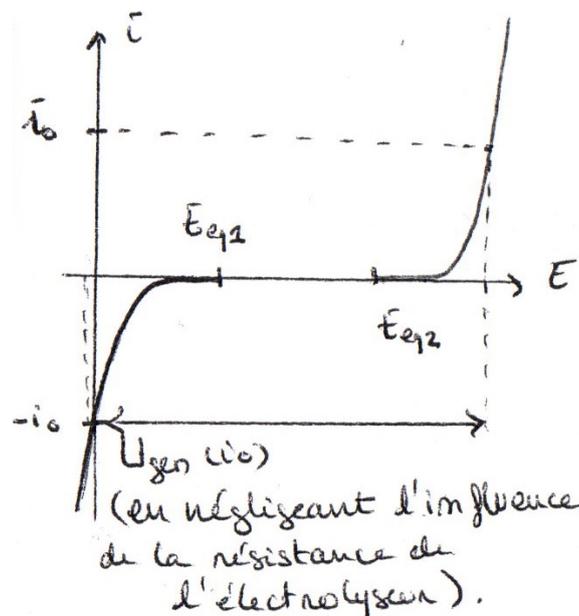
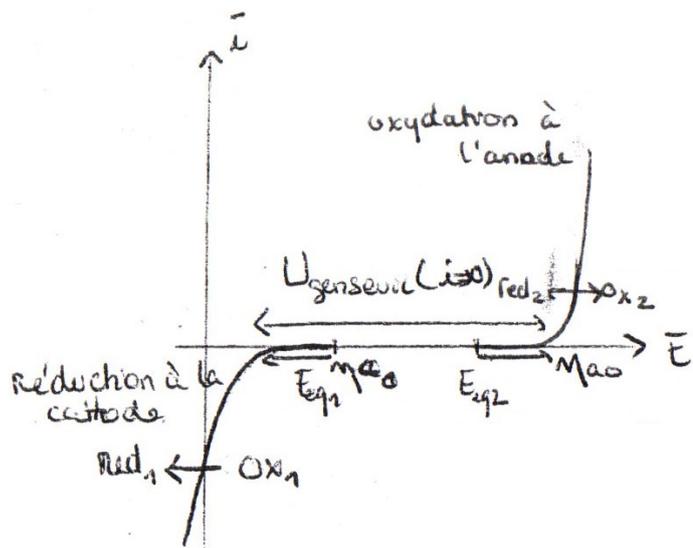
On peut déterminer la tension à appliquer pour réaliser une électrolyse grâce à la lecture des courbes intensité-potentiel.



On veut imposer un courant $I_a = -I_c = i$. Il suffit de lire quels potentiels anodiques V_A et cathodiques V_C permettent d'obtenir un tel courant. La d.d.p. minimale à imposer pour qu'une électrolyse se produise et la d.d.p. à courant non nul, en prenant en compte la résistance équivalente r des cellules électrochimiques (faible en pratique et souvent négligée) sont données par :

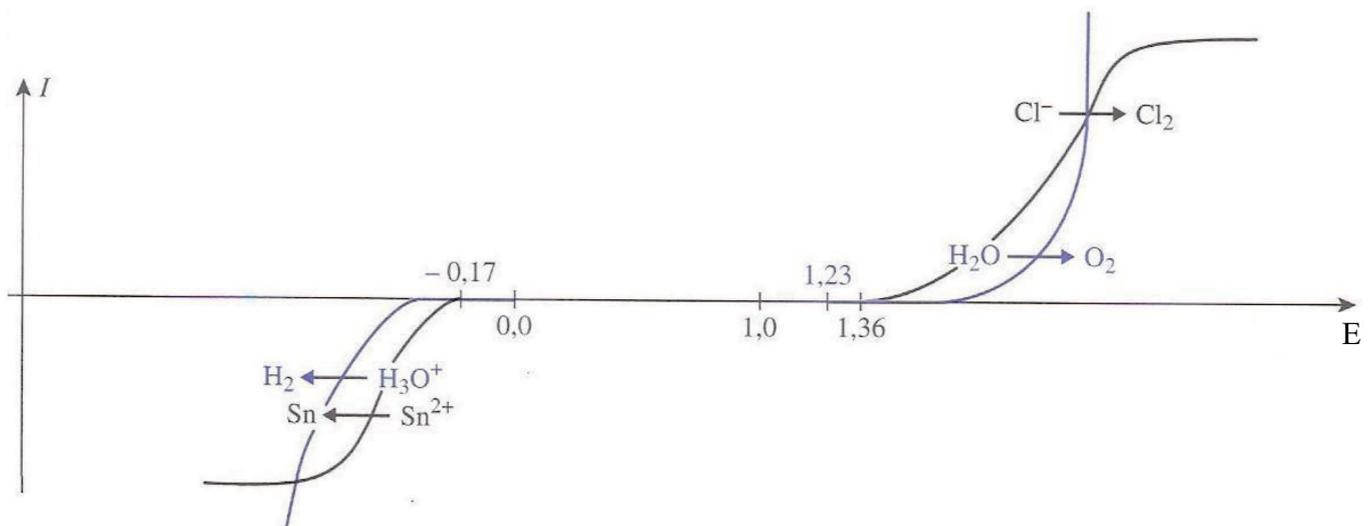
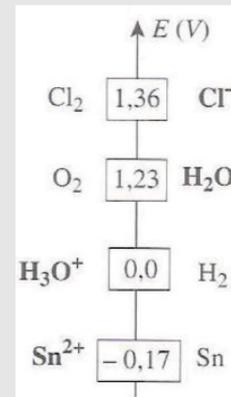
$$U_{gen_{seuil}} = V_A - V_C = \underbrace{E_{eq,2} - E_{eq,1}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c}_{\text{cinétique}}$$

$$U_{gen}(i) = V_A - V_C = \underbrace{E_{eq,2} - E_{eq,1}}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{\eta_a(i) - \eta_c(i)}_{\text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}$$



b) Prévision et optimisation des réactions d'électrolyseExemple

1. À l'aide des données de la figure de droite, prévoir les réactions que l'on devrait observer aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique.
2. L'expérience montre que, lorsqu'on fait croître la tension U_{gen} à partir de 0, l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain (II) entre des électrodes de graphite donne un dégagement de dichlore à l'anode et des arborescences métalliques d'étain à la cathode. Interpréter ces résultats à l'aide de la figure ci-dessous.



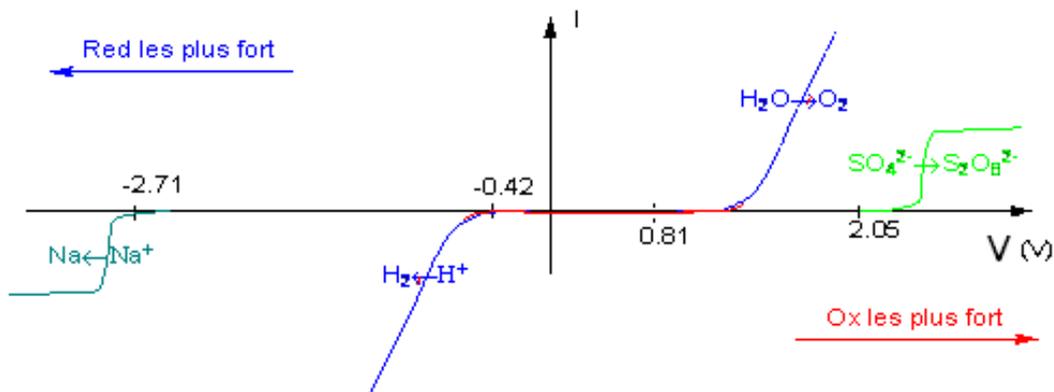
Courbes $I(V)$ pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (II).

- Sur graphite, η_{0c} pour le couple H_3O^+/H_2 est de l'ordre de -300 mV, tandis que η_{0c} pour le couple Sn^{2+}/Sn est négligeable.
- Sur graphite, η_{0a} pour le couple O_2/H_2O est de l'ordre de $+600$ mV, tandis que η_{0a} pour le couple Cl_2/Cl^- est faible.

Nous voyons sur cet exemple que les surpotentiels sont déterminantes puisqu'elles peuvent avoir pour conséquence l'observation de la réaction qui n'est pas celle attendue par un raisonnement thermodynamique strict.

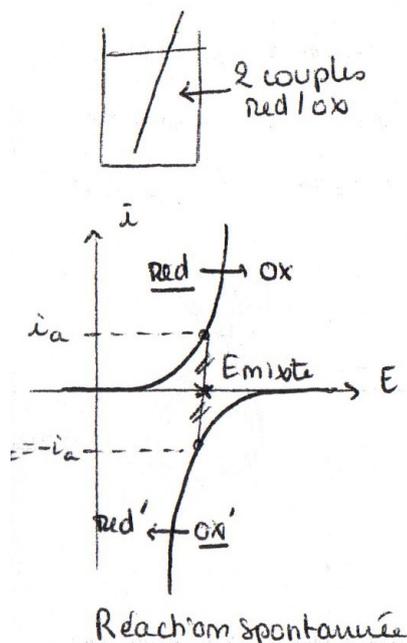
Exemple

D'après la courbe ci-dessous, quels sont les produits d'une électrolyse d'une solution de Na_2SO_4 ? À quel pH de solution ces courbes sont-elles adaptées ?

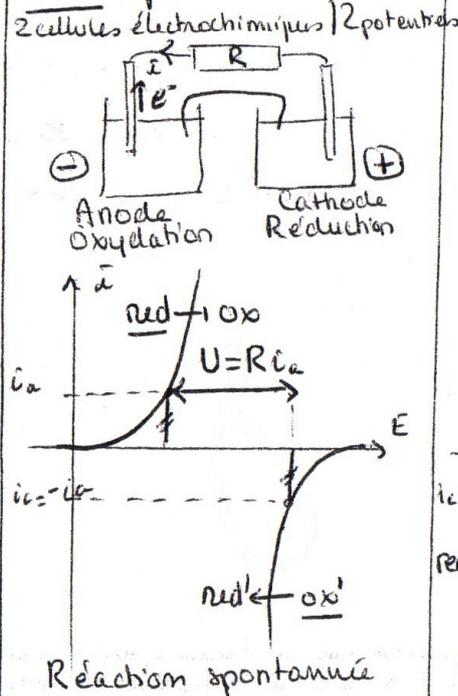


II.5 Bilan : comparaison entre une seule solution, une pile et un électrolyseur

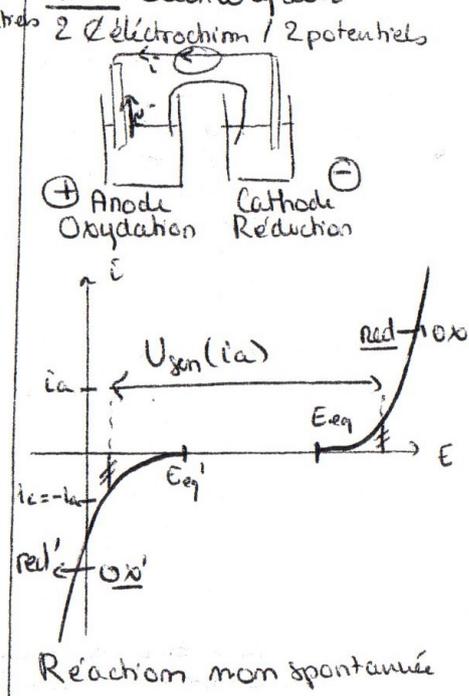
Cas 1 : Une seule solution



Cas 2 : pile



Cas 3 : Electrolyseur



III Corrosion humide

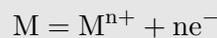
Nous allons appliquer les résultats de la thermodynamique et de la cinétique à l'altération des métaux au contact d'un milieu aqueux. Ces phénomènes de corrosion jouent par exemple un rôle très important dans notre vie quotidienne, dans l'industrie, dans les activités maritimes.

Nous étudierons plus particulièrement la corrosion du fer qui se manifeste par l'apparition de rouille et nous nous intéresserons aux différentes méthodes permettant de protéger ce métal contre son altération.

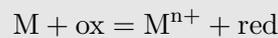
III.1 Définition

Définition

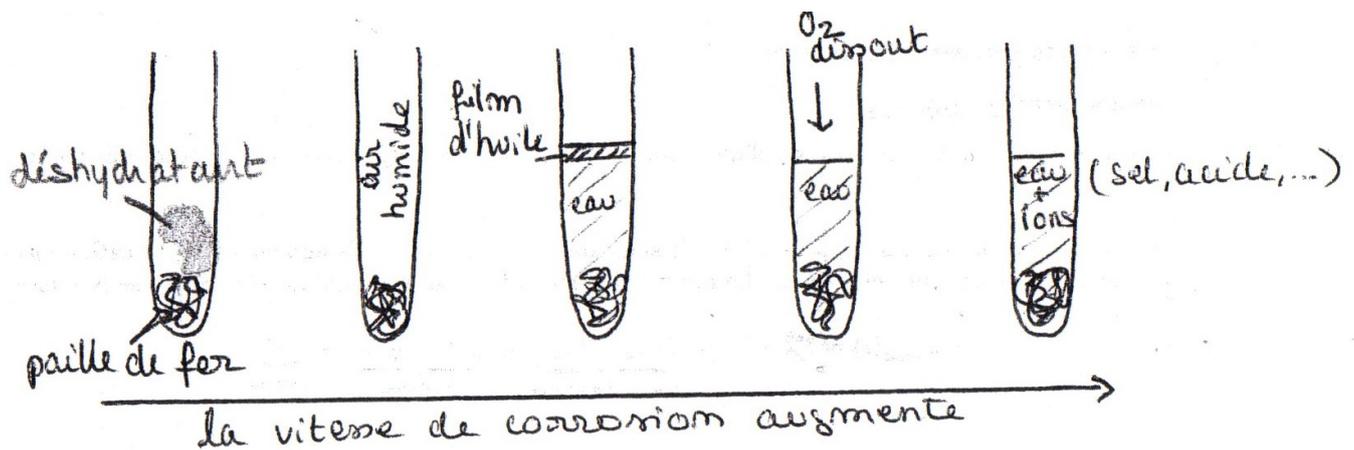
La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique :



Cette réaction nécessite la présence d'un oxydant ox tel que



III.2 Facteurs de corrosion humide



Facteurs qui augmentent la corrosion :

- * eau
- * présence de dioxygène
- * la présence d'ions accélère la corrosion (conductivité)

III.3 Corrosion uniforme et corrosion différentielle

a) Corrosion uniforme

Définition

Il y a corrosion uniforme si toute la surface du métal est attaquée de la même façon et s'il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

Selon les conditions de pH, le métal peut soit passer en solution sous forme de cations, soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

La facilité thermodynamique de corrosion d'un métal est donnée par l'étude du diagramme potentiel-pH du métal. La corrosion étant un phénomène relativement lent, les concentrations des espèces métalliques produites sont généralement faibles. Les diagrammes E -pH sont alors tracés avec une concentration de trace de l'ordre de $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs, l'expérience montre que les solides qui se forment sont le plus souvent des oxydes et non des hydroxydes (ils sont moins stables mais se forment plus vite). Ainsi, dans le cas du fer III, l'oxyde Fe_2O_3 apparaît à la place de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Le diagramme potentiel-pH ci-dessous montre alors que le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. On distingue alors trois zones.

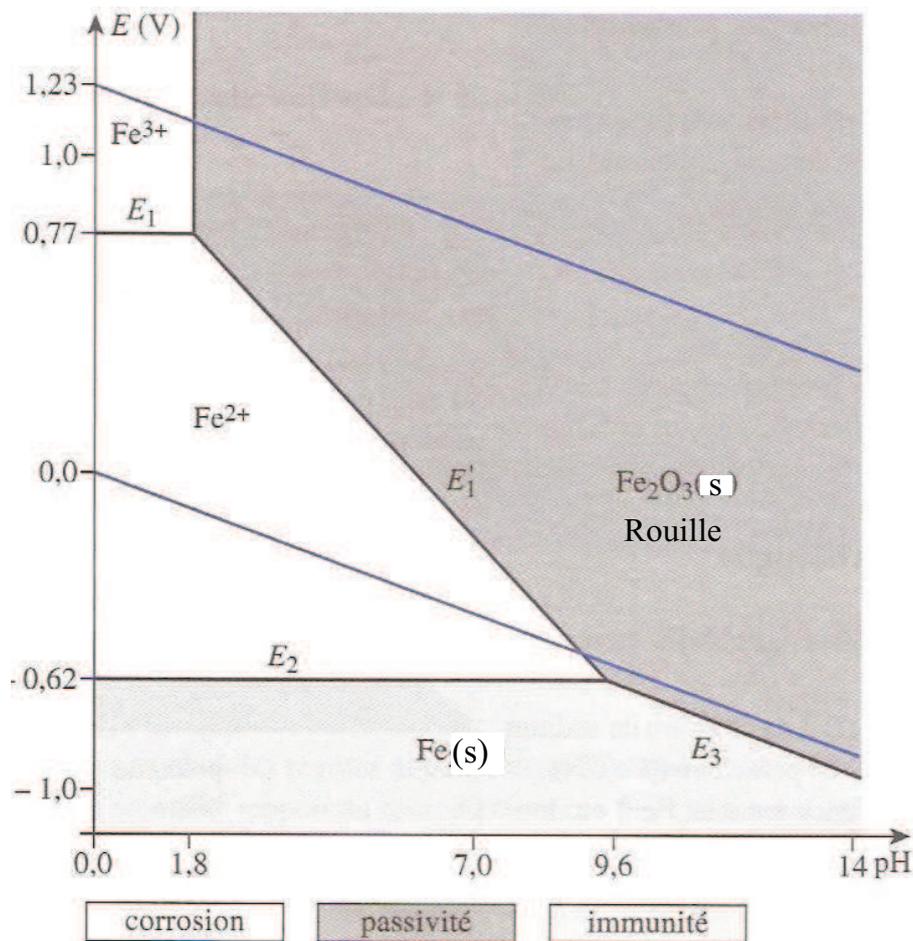


Diagramme potentiel-pH pour l'étude de la corrosion du fer
($C_{\text{tra}} = 1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$).

Propriété

On peut souvent définir, sur le diagramme potentiel-pH d'un élément métallique, trois domaines si le potentiel est imposé dans cette zone :

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

Par exemple, pour le fer, la formation d'une couche d'oxyde Fe_2O_3 adhérente et imperméable protège le fer métallique. De même, au contact de l'oxygène de l'air, les toitures en zinc ou en cuivre s'oxydent : la couche d'oxyde formée (gris mat pour le zinc et vert pour le cuivre) crée alors une passivation qui protège la toiture.

b) Corrosion différentielle

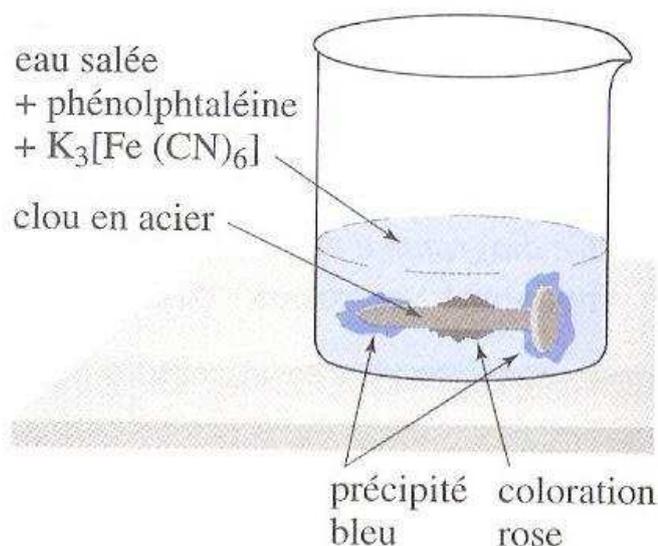
Définition

Il y a corrosion différentielle lorsque l'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces deux zones.

▷ Analyse d'une expérience de corrosion différentielle

Déposons un clou au fond d'un bécher et immergeons-le dans une solution aqueuse contenant du chlorure de sodium, de l'hexacyanoferrate (III) de potassium et de la phénolphthaléine.

Les ions hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ permettent de mettre en évidence la présence d'ions Fe^{2+} en formant avec eux un précipité bleu. La phénolphthaléine est un indicateur coloré qui devient rose en milieu basique.



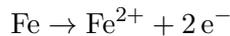
Un précipité bleu indique la formation d'ions Fe^{2+} , c'est-à-dire l'oxydation du fer, tandis que la coloration rose met en évidence les ions HO^- formés.

L'oxydation du fer se produit à la tête et à l'extrémité du clou tandis que les ions hydroxyde HO^- apparaissent dans sa partie centrale.

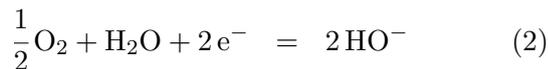
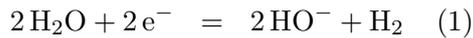
Après quelques minutes, on s'aperçoit qu'un précipité bleu s'est formé aux extrémités du clou tandis que la solution autour de la zone centrale du clou s'est colorée en rose. Il y a donc formation d'ions Fe^{2+} aux extrémités du clou et d'ions HO^- en son centre.

Interprétation

Les ions Fe^{2+} proviennent de l'oxydation du fer :



Les ions HO^{-} proviennent soit de la réduction de l'eau (1), soit de la réduction du dioxygène dissous (2) (il n'y a aucune raison d'équilibrer cette réaction en milieu acide car la solution est neutre initialement) :



La deuxième réaction prédomine dès que la quantité de dioxygène est suffisante (ce qui est le cas ici car on ne constate pas de dégagement gazeux de H_2).

Les électrons mis en jeu dans ces réactions passent de la zone d'oxydation du fer à la zone de réduction du dioxygène en se déplaçant à l'intérieur de la pièce métallique tandis qu'un déplacement d'ions vient fermer le circuit des charges électriques.

Cette expérience montre que l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène ont lieu simultanément mais dans des zones différentes. Cela ressemble au fonctionnement d'une cellule électrochimique ; on parle alors de **micropile de corrosion**.

La présence initiale d'ions Na^{+} et Cl^{-} dans la solution en contact avec le métal rend la solution plus conductrice et accélère donc la corrosion du métal.

▷ Facteurs favorisant la corrosion différentielle - règle d'Evans

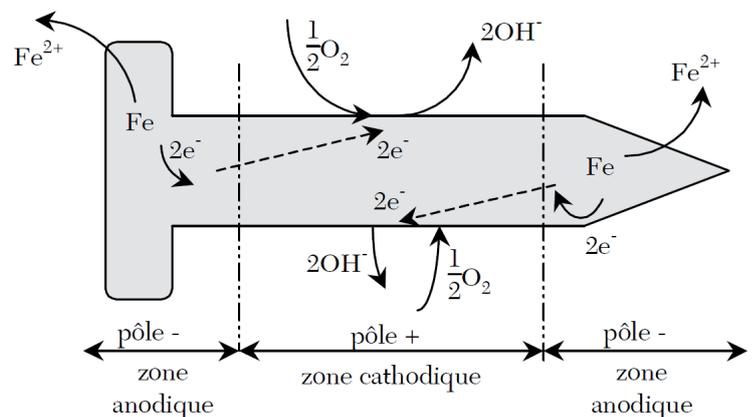
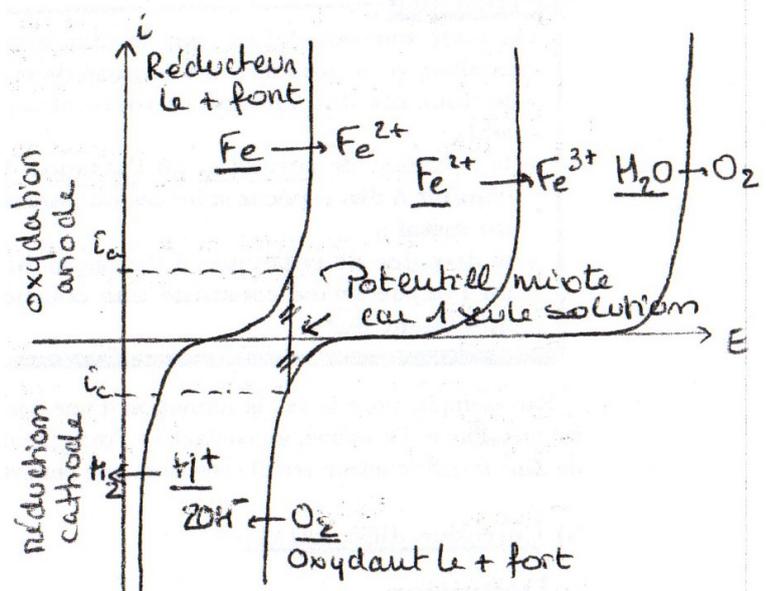
Les régions où le fer est oxydé sont la tête et la pointe du clou. Par rapport au reste du clou, ces deux zones ont été soumises à des contraintes mécaniques supplémentaires, ce qui les a rendues plus sensibles à la corrosion, notamment car il existe des microfissures en ces endroits et car la couche de passivation y est plus fine, voire absente.

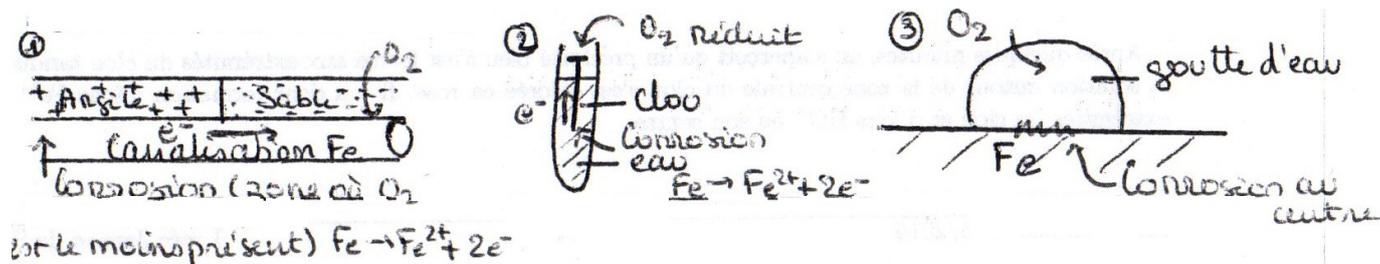
On peut également observer une corrosion différentielle dans des systèmes où il existe un gradient de concentration en dioxygène :

Règle d'Evans

Les zones riches en dioxygène seront le siège de la réduction du dioxygène tandis que les zones pauvres en dioxygène seront le siège de l'oxydation du fer.

Par exemple, dans le cas d'une canalisation en fer enterrée dans deux sols différents (argileux à faible teneur en O_2 et sablonneux à forte teneur en O_2), la canalisation rouillera préférentiellement dans la zone argileuse où il y a moins de dioxygène.





III.4 Protection contre la corrosion

a) Protection par passivité

Certains métaux peuvent, en présence d'un oxydant, former à leur surface un film d'oxyde fin, adhérent et continu. Ils sont alors pratiquement inertes. C'est le cas du chrome, de l'aluminium, du titane ... Ils sont utilisés dans la pratique soit purs, soit sous forme d'alliages.

Cette propriété est notamment utilisée pour la protection de l'acier. Dès que le pourcentage massique en chrome dépasse environ 12% dans de l'acier, on parle d'acier inoxydable.

b) Protection par traitement de surface

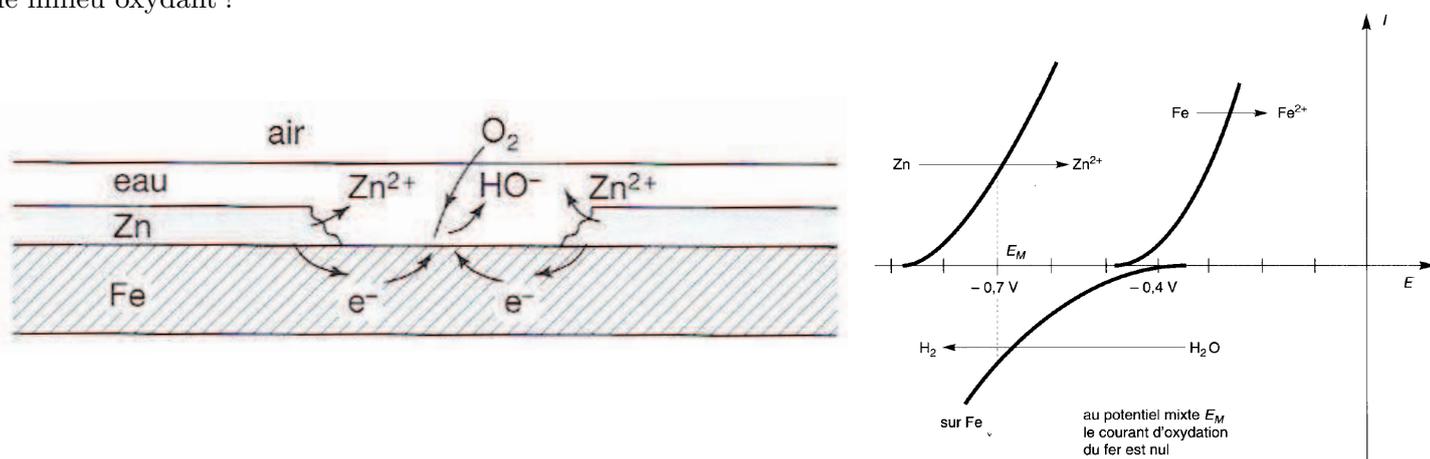
On isole le métal de l'extérieur par une couche imperméable :

- peinture anti-rouille, revêtement plastique ...
- dépôt d'une autre couche de métal résistant mieux à la corrosion
- formation d'une couche superficielle protectrice par réaction chimique (exemple : couche de phosphate de fer utilisée dans le procédé de parkérisation dans l'industrie automobile).

c) Protection par le zinc

▷ Intérêt du zinc

On recouvre le fer d'une couche de zinc. Que se passe-t-il, en cas d'éraflure, mettant en contact le fer avec le milieu oxydant ?



Il y a formation d'une micropile : le zinc étant plus réducteur que le fer, il est oxydé et joue donc le rôle d'anode, tandis que le fer joue le rôle de cathode et n'est pas attaqué.

Les produits d'oxydation du zinc ($Zn(OH)_2$) passivent le zinc et colmatent l'éraflure.

Avec un autre métal, moins réducteur que le fer, c'est le fer qui aurait été attaqué.

On peut alors reprendre l'expérience du clou et observer ce qui se passe si l'on relie le clou à un fil de zinc ou à un fil de cuivre. On remarque qu'il n'y a plus formation d'ions Fe^{2+} lorsque le fer est relié au zinc (pas d'oxydation du fer) tandis qu'il y a corrosion du fer lorsqu'il est relié au cuivre (qui est moins réducteur que le fer).

▷ Dépôt d'une couche de zinc

Le dépôt d'une couche de zinc peut être effectué de plusieurs manières dont les deux principales sont la galvanisation et l'électrozingage.

- La **galvanisation** consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain de zinc fondu (voir figure ci-dessous représentant la galvanisation d'une structure automobile). Cette méthode, utilisée depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, repose sur la différence de températures de fusion du zinc ($\theta_f = 419^\circ\text{C}$) et du fer ($\theta_f = 1535^\circ\text{C}$).
- L'**électrozingage** consiste à recouvrir le fer de zinc par électrolyse. La pièce à zinguer joue le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de zinc (II) en général sous la forme complexée $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ou $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ et l'anode est en zinc très pur. Afin d'obtenir un dépôt bien adhérent, on opère avec des densités de courant de l'ordre de quelques centaines d'ampères par m^2 . L'épaisseur du dépôt est en général comprise entre 5 et 10 μm .

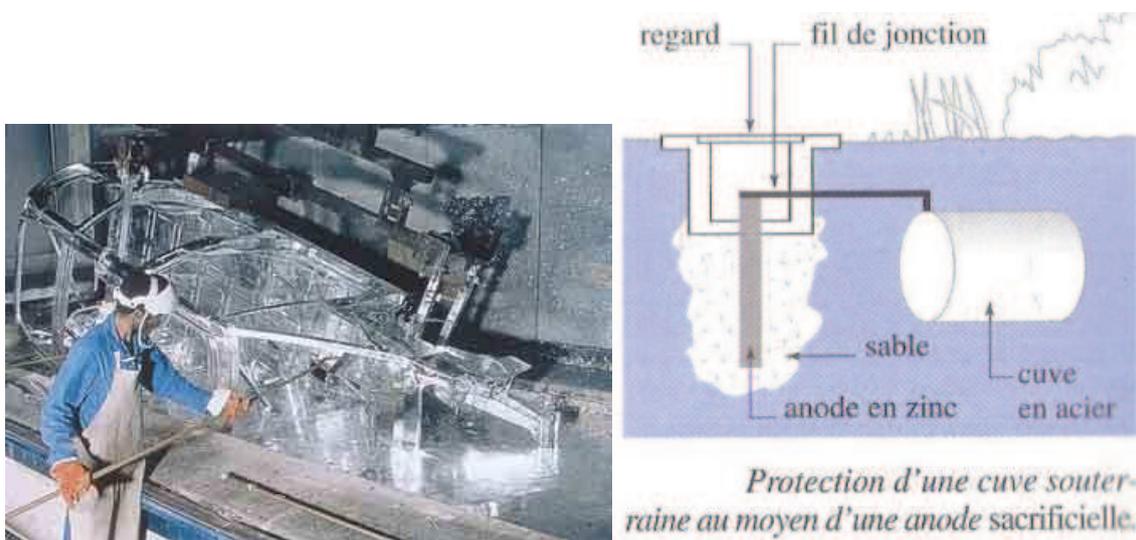


FIGURE 2 – (À gauche) Protection d'une carrosserie de voiture par galvanisation. (À droite) Principe de la protection par anode sacrificielle.

▷ Anode sacrificielle

Dans une micropile, le fer est corrodé quand il joue le rôle d'anode. Pour le protéger, on réalise un circuit électrique dans lequel il joue le rôle de cathode.

Il suffit pour cela de le relier à une électrode de zinc, plus réductrice que le fer, qui subira l'oxydation à sa place. Le zinc se corrode alors peu à peu : on parle d'anode sacrificielle.

C'est ce type de protection qui est utilisée pour les coques de navires en acier ou les conduites enterrées.

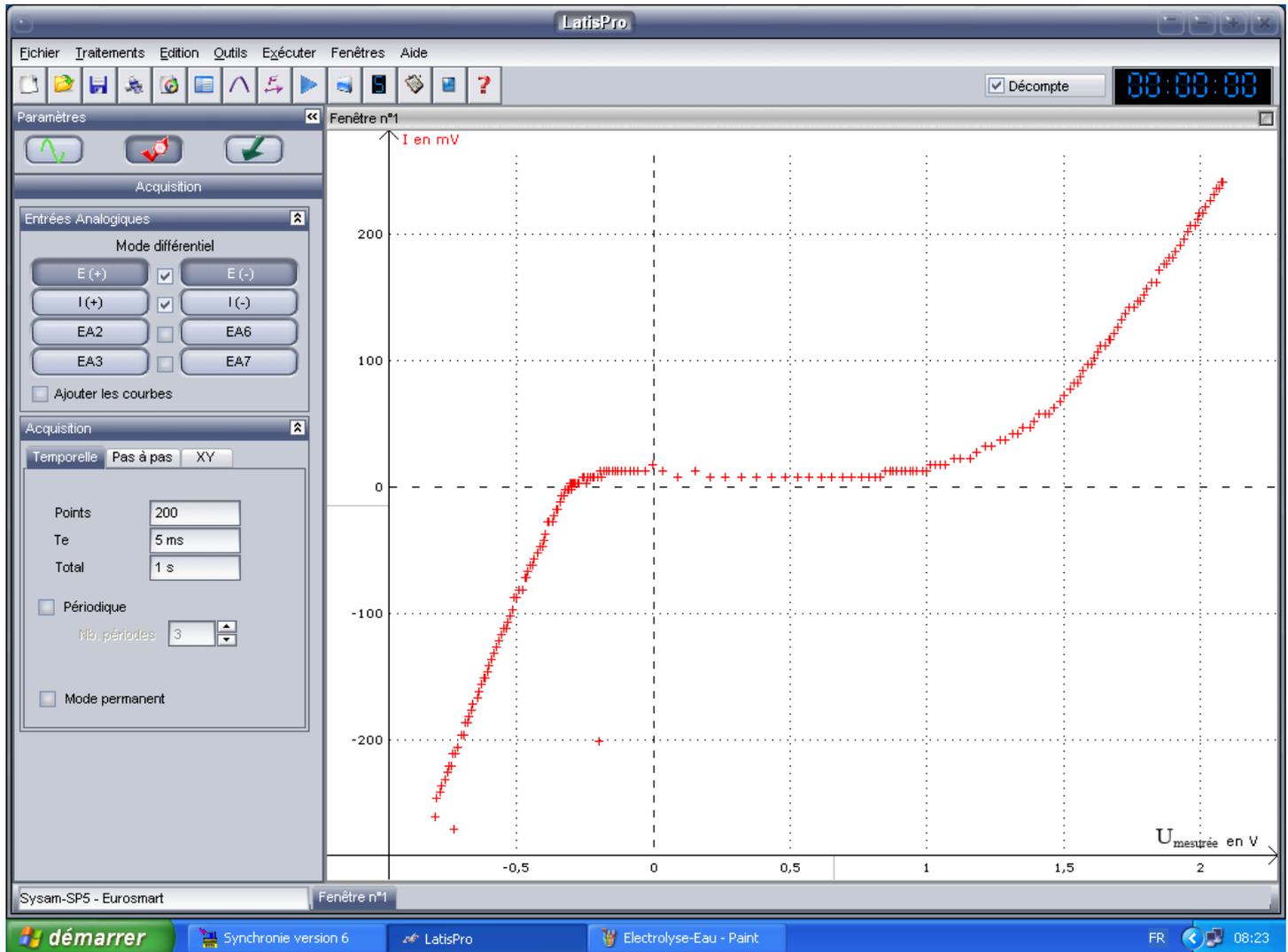


Remarque

On peut également protéger le fer en le reliant au pôle \ominus d'un générateur, le pôle \oplus étant relié à une électrode inerte. On impose ainsi un potentiel qui permet d'être dans le domaine d'immunité du fer. Cette méthode est néanmoins plus difficile à mettre en œuvre que l'utilisation d'anodes sacrificielles.

Annexe - Courbes intensité-potentiel tracées en cours

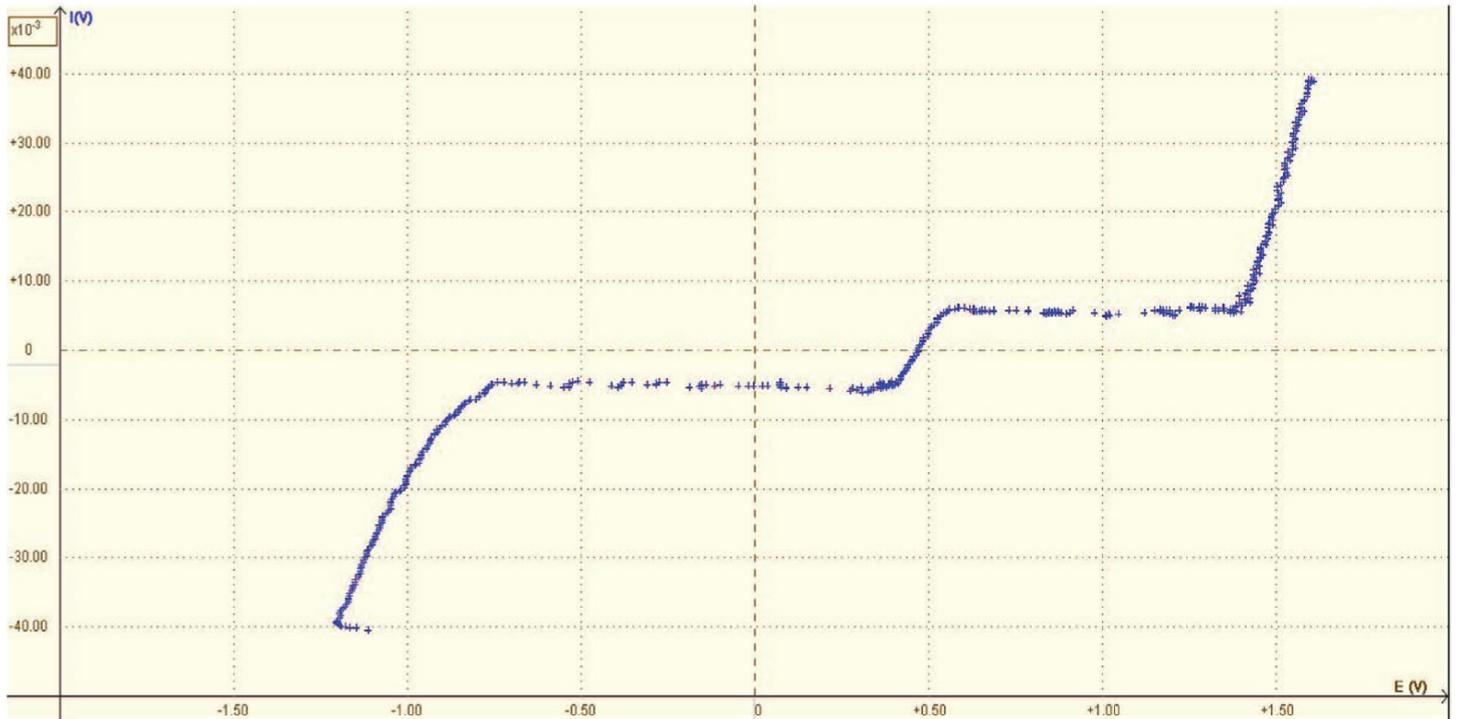
I Electrolyse de l'eau (acide chlorhydrique à 0.1 mol.L⁻¹)



Données :

- $pH \simeq 1$
- Potentiels des couples de l'eau :
$$\begin{cases} E(H^+/H_2) = -0.06pH \\ E(O_2/H_2O) = 1.23 - 0.06pH \end{cases}$$
- Potentiel de l'électrode au calomel saturé (ECS) : $E_{ECS} \simeq 0.24 V$
- Tension mesurée : $U_{mesurée} = E - E_{ECS} \Rightarrow E = U_{mesurée} + 0.24 V$
- Electrode travail en platine $Pt \Rightarrow$ système rapide

II Electrolyse d'une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} (0.1 mol.L^{-1}) et Fe^{3+} (0.1 mol.L^{-1})



Données :

- axe horizontal déjà corrigé du potentiel de référence : $E = U_{\text{mesurée}} + E_{\text{ECS}} = U_{\text{mesurée}} + 0.24 \text{ V}$
- Electrode travail en platine $Pt \Rightarrow$ système rapide
- $pH \simeq 5$
- Potentiels des couples de l'eau et valeurs à $pH = 5$:

$$\begin{cases} E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.06pH = -0.30 \text{ V} \\ E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 - 0.06pH = 0.930 \text{ V} \end{cases}$$
- Potentiel du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:

$$\begin{cases} E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) + 0.06 \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \\ \text{avec } E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0.45 \text{ V} \end{cases}$$

Questions sur le cours - Cinétique des réactions d'oxydo-réduction et de corrosion

I Courbes intensité-potentiel ($I - E$)

• Faire un schéma permettant de distinguer une réaction chimique en solution d'une réaction électrochimique. Dans ce dernier cas, de quels paramètres dépend a priori la vitesse de réaction ?

• Lorsque l'électrode est le siège d'une oxydation, quel est le signe du courant i **arrivant** sur l'électrode ? S'agit-il de l'anode ou de la cathode ? Proposer une illustration sur un schéma qui fera figurer le sens de i , le sens de parcours des électrons au niveau d'une cellule électro-chimique. Donner également l'expression de i en fonction de l'avancement de la réaction.

• Donner le montage à 3 électrodes permettant de tracer les courbes intensité-potentiel d'un couple redox. Esquisser l'allure de la courbe en faisant figurer les réaction d'oxydation (red \rightarrow ox), de réduction (ox \rightarrow red) et le potentiel de Nernst. De quel côté place-t-on les oxydants dans une telle courbe ?

• Tracer l'allure d'une courbe intensité-potentiel dans le cas d'un système rapide tant à l'oxydation qu'à la réduction. Faire de même pour un système lent ; on fera figurer les surtensions (ou surpotentiels) anodique η_a et cathodique η_c . Peut-on prévoir facilement si un système est lent ou rapide ?

• Expliquer ce qu'est un palier de diffusion. Esquisser les courbes intensité-potentiel :

- pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} sur une électrode de platine Pt , sachant que c'est un système rapide, que $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 V$ et que les concentrations sont toutes égales à $c_0 = 1 mol.L^{-1}$. Comment la courbe est-elle modifiée si toutes les concentrations sont doublées ?
- pour les couples de l'eau O_2/H_2O et H^+/H_2O sur une électrode de platine Pt , sachant que c'est un système rapide, et que le pH de la solution vaut $pH = 3$. On prendra la pression des gaz égale à 1 bar.
- pour le couple Ag^+/Ag sur une électrode d'argent Ag , sachant que c'est un système rapide, que $E^0(Ag^+/Ag) = 0.80 V$ et que les concentrations sont toutes égales à $c_0 = 1 mol.L^{-1}$.

II Utilisation des courbes intensité-potentiel

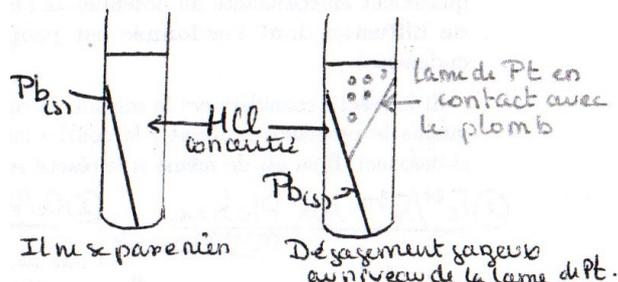
• Lors d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu deux couples redox, quelle relation doit nécessairement lier les courants (ou les débits électrons échangés) I_a à l'anode et I_c à la cathode ?

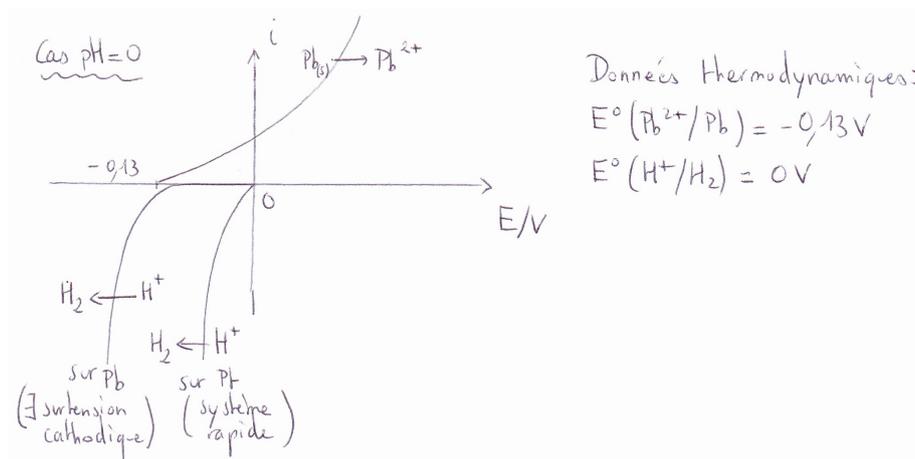
II.1 Réactions spontanées en solution : potentiel mixte

• Interpréter l'expérience suivante en vous appuyant sur les données thermodynamiques et cinétiques ci-dessous.

Expérience : On constate que le métal plomb n'est pas attaqué par une solution de HCl , même concentrée.

Si, en revanche, on touche le morceau de plomb, immergé dans l'acide, avec un fil de platine, on observe un dégagement de dihydrogène, et le plomb est attaqué.





II.2 Réaction spontanée dans une pile

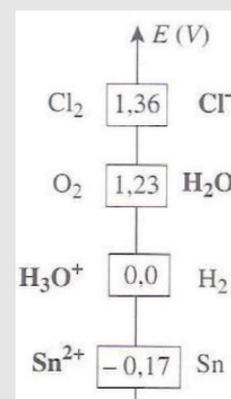
• Représenter la pile oxydrique dans laquelle deux électrodes de platine plongent dans de l'eau en milieu acide à $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Du dihydrogène et du dioxygène barbotent dans le milieu. La pile est branchée sur une résistance R . Tracer les courbes intensités-potential permettant d'interpréter le fonctionnement en pile de ce dispositif, sachant que tous les systèmes sont rapides. Préciser la différence de potentiel aux bornes de la pile lorsque celle-ci ne débite pas. Préciser également sur le schéma comment déterminer le courant maximal que peut délivrer cette pile.

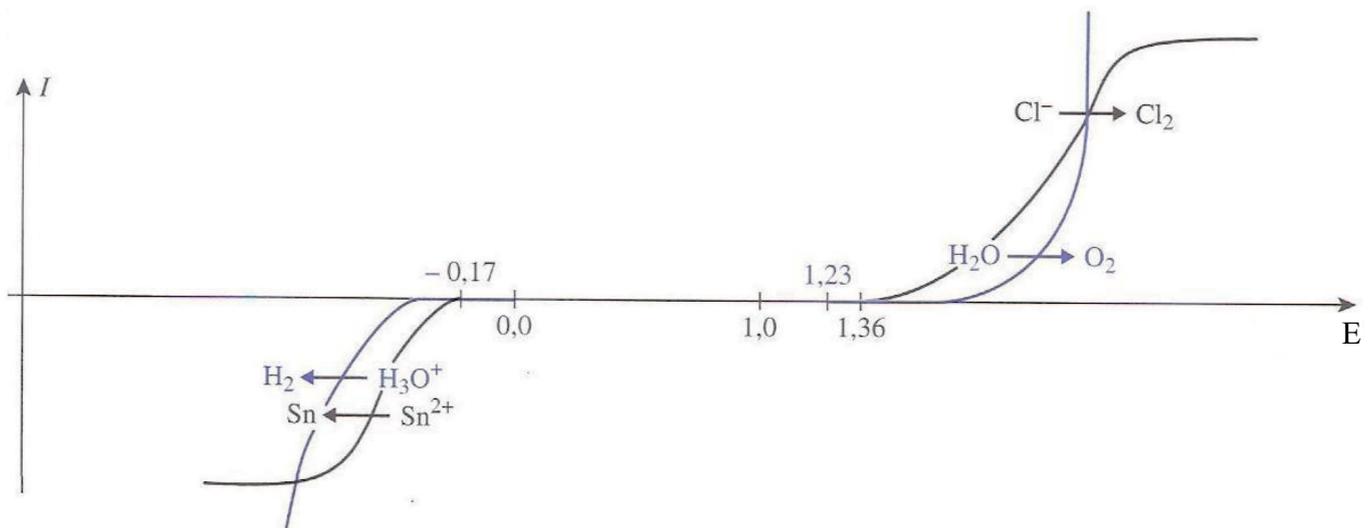
II.3 Réactions forcées : électrolyse

• Faire un schéma d'un électrolyseur entre deux couples redox dans lequel on fera figurer le sens du courant et de parcours des électrons. Tracer les courbes intensités-potential permettant d'interpréter le fonctionnement en électrolyseur. Préciser sur le schéma la tension minimale U_{\min} à appliquer pour réaliser l'électrolyse. Préciser également sur les courbes $i - E$ le courant i circulant dans l'électrolyseur dans un cas où $U_{\text{gen}} > U_{\min}$.

Exemple

- À l'aide des données de la figure de droite, prévoir les réactions que l'on devrait observer aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée à l'aide d'acide chlorhydrique.
- L'expérience montre que, lorsqu'on fait croître la tension U_{gen} à partir de 0, l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain (II) entre des électrodes de graphite donne un dégagement de dichlore à l'anode et des arborescences métalliques d'étain à la cathode. Interpréter ces résultats à l'aide de la figure ci-dessous.



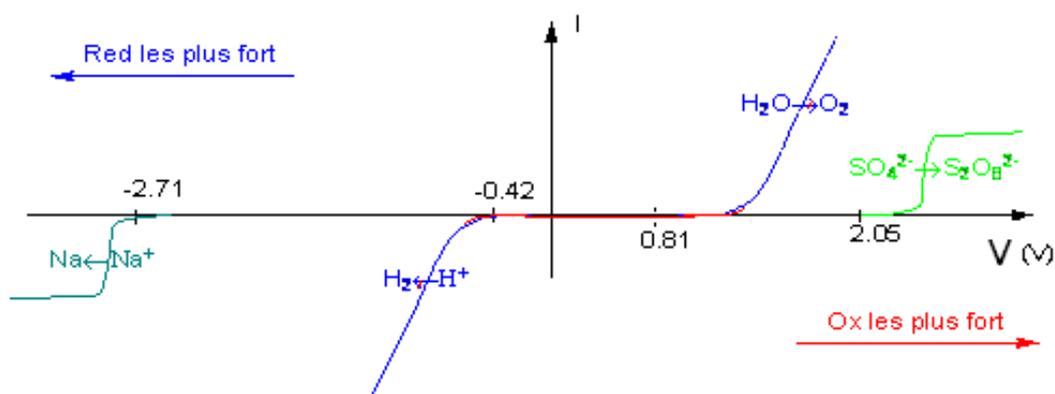


Courbes $I(V)$ pour les systèmes mis en jeu lors de l'électrolyse d'une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (II).

- Sur graphite, η_{0c} pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est de l'ordre de -300 mV, tandis que η_{0c} pour le couple Sn^{2+}/Sn est négligeable.
- Sur graphite, η_{0a} pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est de l'ordre de $+600$ mV, tandis que η_{0a} pour le couple Cl_2/Cl^- est faible.

Exemple

D'après la courbe ci-dessous, quels sont les produits d'une électrolyse d'une solution de Na_2SO_4 ? À quel pH de solution ces courbes sont-elles adaptées ?



II.4 Bilan : comparaison entre une seule solution, une pile et un électrolyseur

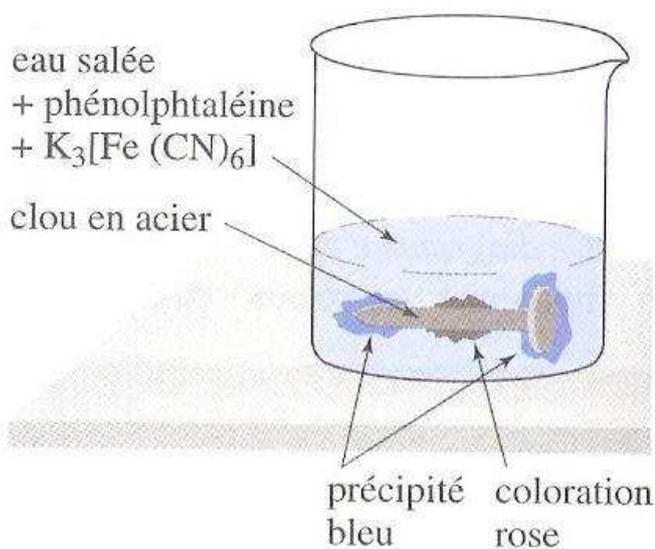
• Faire un schéma comparatif d'une réaction d'oxydoréduction dans une seule solution, dans une pile ou dans un électrolyseur. On fera figurer à chaque fois un schéma de l'expérience avec le sens du courant, le parcours des électrons et la polarité des électrodes lorsque cela est possible. On tracera en dessous de chaque cas l'allure typique des courbes intensités-potential, en faisant figurer le potentiel mixte dans la première, la tension à vide pour la pile, et la tension minimale dans le cas de l'électrolyseur.

III Corrosion humide

- Définir la notion de corrosion d'un métal.
- Donner les facteurs qui augmentent la corrosion humide.
- Qu'appelle-t-on corrosion uniforme? En vous appuyant sur un diagramme $E - pH$ très schématisé, faire la différence entre les notions de corrosion, passivité et immunité d'un métal dans l'eau. Citer un exemple concret de protection d'un métal par passivation.
- Qu'appelle-t-on corrosion différentielle? Interpréter l'expérience ci-dessous à l'aide de courbes intensité-potentiel que vous tracerez vous-mêmes.

Déposons un clou au fond d'un bécher et immergeons-le dans une solution aqueuse contenant du chlorure de sodium, de l'hexacyanoferrate (III) de potassium et de la phénolphtaléine.

Les ions hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ permettent de mettre en évidence la présence d'ions Fe^{2+} en formant avec eux un précipité bleu. La phénolphthaléine est un indicateur coloré qui devient rose en milieu basique.



Un précipité bleu indique la formation d'ions Fe^{2+} , c'est-à-dire l'oxydation du fer, tandis que la coloration rose met en évidence les ions HO^- formés.

L'oxydation du fer se produit à la tête et à l'extrémité du clou tandis que les ions hydroxyde HO^- apparaissent dans sa partie centrale.

Après quelques minutes, on s'aperçoit qu'un précipité bleu s'est formé aux extrémités du clou tandis que la solution autour de la zone centrale du clou s'est colorée en rose. Il y a donc formation d'ions Fe^{2+} aux extrémités du clou et d'ions HO^- en son centre.

- Donner la règle d'Evans pour la corrosion différentielle. On l'illustrera sur un exemple concret.
- Citer un maximum de méthodes permettant de protéger de la corrosion humide un métal comme le fer.

Extrait du programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
9.2. Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
<p>Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire :</p> <ul style="list-style-type: none"> - surpotentiel ; - systèmes rapides et systèmes lents ; - nature de l'électrode ; - courant de diffusion limite ; - vagues successives ; - domaine d'inertie électrochimique du solvant. 	<p>Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel.</p> <p>Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, l'intensité du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.</p> <p>Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels.</p> <p>Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.</p>
9.3. Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques	
<p>Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles.</p> <p>Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.</p>	<p>Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.</p> <p>Relier la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.</p> <p>Déterminer la capacité électrique d'une pile.</p>
<p>Courbes courant-potentiel et fonctionnement d'une pile électrochimique.</p>	<p>Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et tracer sa caractéristique.</p> <p>Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile électrochimique.</p>
<p>Conversion d'énergie électrique en énergie chimique.</p> <p>Transformations forcées lors d'une électrolyse et de la recharge d'un accumulateur.</p>	<p>Exploiter les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un électrolyseur et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.</p> <p>Exploiter les courbes courant-potentiel pour justifier les contraintes (purification de la solution électrolytique, choix des électrodes) dans la recharge d'un accumulateur.</p> <p>Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.</p> <p>Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.</p>
<p>Stockage et conversion d'énergie chimique.</p>	<p>Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.</p>

9.4. Corrosion humide ou électrochimique	
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs favorisant la corrosion.
Protection contre la corrosion : <ul style="list-style-type: none">- revêtement ;- anode sacrificielle ;- protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : <ul style="list-style-type: none">- la qualité de la protection par un revêtement métallique ;- le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
Passivation.	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel. Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influençant.