Electrochimie

1. Etude thermodynamique d’une pile
2. Diagrammes potentiel-pH
3. Corrosion

1. Etude thermodynamique d'une pile

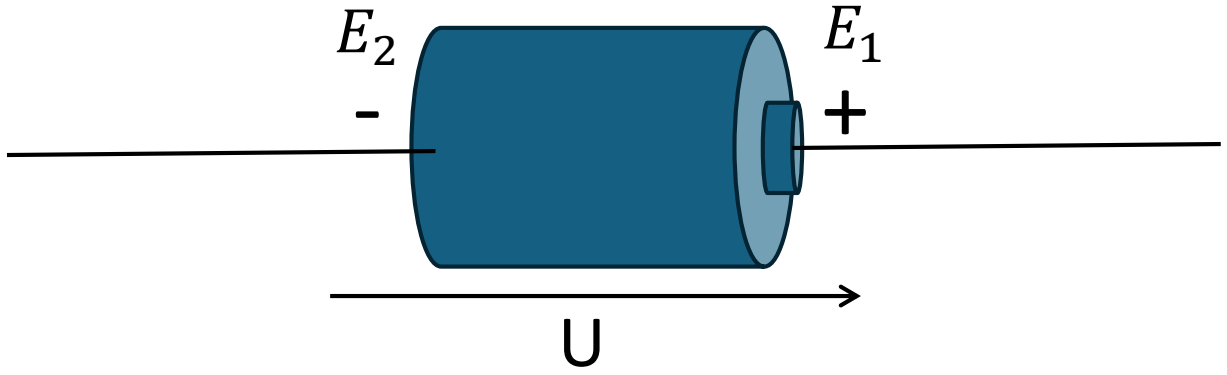
Une pile est un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique.

On peut modéliser son fonctionnement par une réaction d'oxydoréduction, mettant en jeu deux couples redox : le couple 1 à la borne + et le couple 2 à la borne -.

Le potentiel de la borne + est noté E_1 et celui de la borne – est noté E_2.
La borne $+$ est celle de potentiel le plus élevé : $E_1 > E_2$

La tension aux bornes de la pile est $U = E_1 - E_2 > 0$

La pile peut être reliée à un récepteur (une lampe par exemple), ou a un générateur pour être rechargée.



Couple redox

A chaque couple oxydant/réducteur est associée une demi-équation, avec un échange d'électrons.

Les électrons sont toujours du côté de l'oxydant.
Si on forme le réducteur, il s'agit d'une réduction.
Si on forme l'oxydant, il s'agit d'une oxydation.

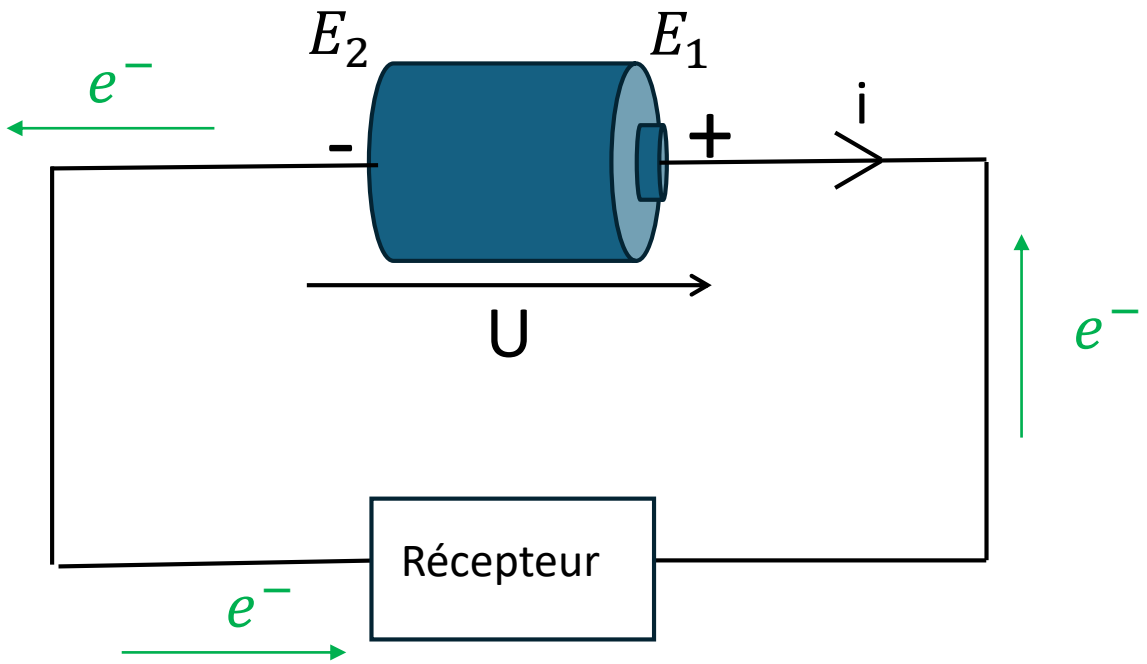
Equation typique :
$Ox + ne^- = Red$ dans le sens de la réduction
$red = Ox + ne^-$ dans le sens de l'oxydation
n est le nombre d'électrons échangés

Écrire les réactions dans le sens où elles ont lieu, avec les espèces initialement présentes à gauche.

Anode et cathode

Définitions :

L'anode est l'électrode siège de l'oxydation (voyelles)
La cathode est l'électrode siège de la réduction (consonnes)



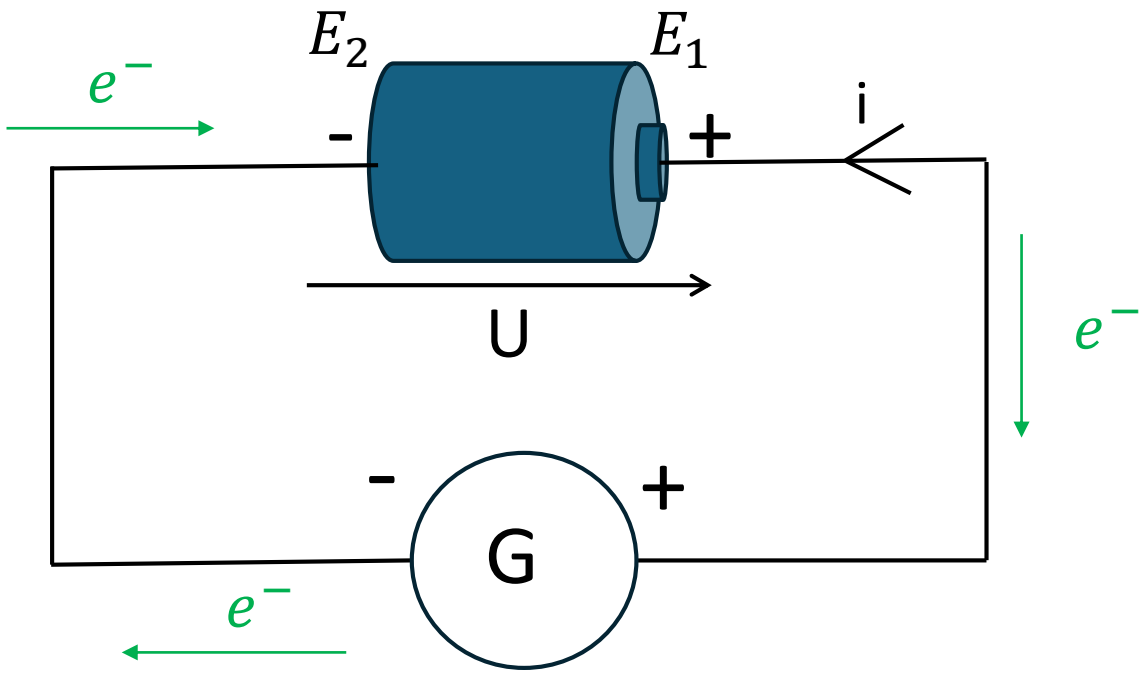
Identifier l'anode et la cathode lorsque la pile se décharge :

A la borne +, les e^- sont captés par Ox_1 et on forme Red_1. C'est donc une réduction, c'est la cathode.

A la borne -, les e^- sont émis. On forme donc Ox_2. C'est une oxydation, c'est l'anode.

Anode et cathode

Définitions :
L'anode est l'électrode siège de l'oxydation (voyelles)
La cathode est l'électrode siège de la réduction (consonnes)



Identifier l'anode et la cathode lorsque la pile se recharge :

A la borne +, les e^- sont émis, donc on forme l'oxydant, c'est donc une oxydation : anode.

A la borne -, les e^- sont reçus, donc on forme le réducteur. C'est une réduction : cathode.

Nombre d'électrons échangés

La réaction qui modélise le fonctionnement global de la pile qui se décharge est obtenue en éliminant les électrons

$$Ox_1 + ne^- = Red_1$$
$$Red_2 = Ox_2 + ne^-$$

Le nombre d'électrons échangés n doit être le même pour les deux équations.

On obtient : $Ox_1 + Red_2 = Red_1 + Ox_2$

Charge électrique débitée

Lorsque l'avancement ξ est atteint, la charge électrique débitée est

$$Q = n\xi N_A e = n\xi F$$

$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ est le nombre d'Avogadro.
$e = 1{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ est la charge élémentaire
$F = N_A e = 95500\ \mathrm{C.mol}^{-1}$ est la constante de Faraday, correspondant à la charge d'une mol d'électrons.

Travail électrique

Entre t et $t + dt$, la pile reçoit le travail électrique

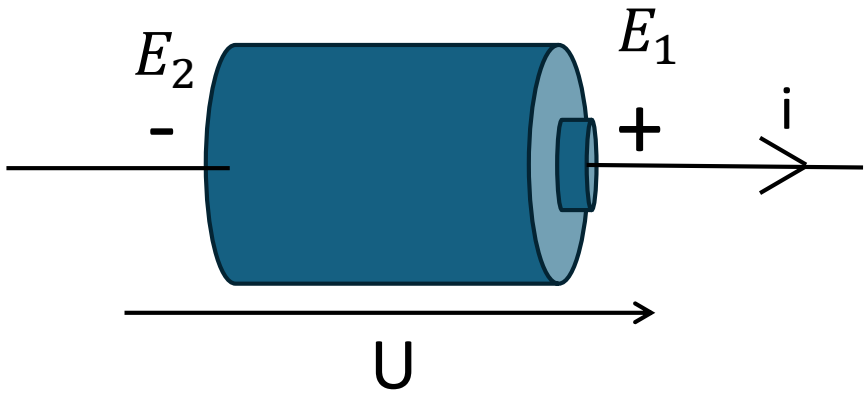
$$\delta W_e = -Uidt = -Udq$$

avec dq la charge débitée dans le sens de i entre t et $t + dt$

$$dq = nFd\xi$$

avec $d\xi$ une petite évolution de l'avancement chimique de la réaction.

Travail électrique reçu par la pile : $\delta W_e = -nFUd\xi$



Principes de la thermodynamique appliqués à la pile lors d'une transformation infinitésimale, isotherme, isobare

1er principe :

$$dU = \delta Q + \delta W_{pression} + \delta W_e$$

2nd principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$$

$$\delta W_{pression} = -PdV$$

En remplaçant tout dans le 1er, on obtient :

$$dU = TdS - T\delta S_c - PdV + \delta W_e$$

$$d(U + PV - TS) = \delta W_e - T\delta S_c$$

$$dG = \delta W_e - T\delta S_c$$

$$dG \leq \delta W_e$$

Démo à connaitre d'après le programme

Equilibre et évolution, fem

$$dG = \Delta_r G \; d\xi$$

avec $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de la réaction écrite dans le sens de la décharge.

On définit e telle que $\Delta_r G = -nFe$, alors

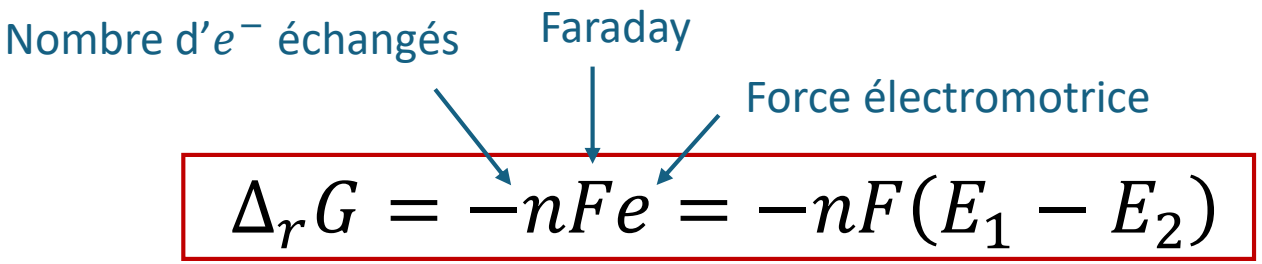
$$dG \leq \delta W_e$$
$$-nFe \; d\xi \leq -nFU d\xi$$
$$(U - e) d\xi \leq 0$$

Si $U \leq e$, $d\xi \geq 0$, l'évolution se fait dans le sens direct, la pile se décharge
Si $U \geq e$, $d\xi \leq 0$, l'évolution se fait dans le sens indirect, la pile se charge
Si $U = e$, pas d'évolution, la pile est à l'équilibre.

$e = -\frac{\Delta_r G}{nF}$ correspond donc à la force électromotrice de la pile.

Relation entre potentiels standard et enthalpie libre standard

On a posé :



Cette relation peut aussi s'utiliser dans les conditions standard :

$$\Delta_r G^o = -nF(E_1^o - E_2^o)$$

Les valeurs des potentiels standard E^o sont liées aux grandeurs standard de réaction. Ils dépendent de la température, car

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o$$

Le potentiel standard de référence est celui du couple $H^+/H_2(g)$

$$E^o(H^+/H_2(g)) = 0\ \text{V}$$

Relation entre potentiels standard et enthalpie libre standard

Exemple : la décharge d'une pile à hydrogène est modélisée par la réaction $O_2(g) + 2H_2(g) = 2H_2O(l)$

Les couples redox associés sont $H^+/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$

- Ecrire les deux équations associées, dans le sens où elles ont lieu.
- Quel est le nombre d'électrons échangés n ?
- Déterminer $E^o(O_2(g))/H_2O(l))$ à partir des données thermodynamiques

$$S^o\left(H_2(g)\right) = 130{,}6\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$S^o\left(O_2(g)\right) = 205\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$S^o\left(H_2O(l)\right) = 69{,}0\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$\Delta_f H^o(H_2O(l)) = -285{,}6\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

Relation entre potentiels standard et enthalpie libre standard

Exemple : la décharge d'une pile à hydrogène est modélisée par la réaction $O_2(g) + 2H_2(g) = 2H_2O(l)$

Les couples redox associés sont $H^+/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$

- Ecrire les deux équations associées, dans le sens où elles ont lieu.
- Quel est le nombre d'électrons échangés n ?
- Déterminer $E^o(O_2(g))/H_2O(l))$ à partir des données thermodynamiques

$$S^o\left(H_2(g)\right) = 130{,}6\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$S^o\left(O_2(g)\right) = 205\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$S^o\left(H_2O(l)\right) = 69{,}0\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$
$$\Delta_f H^o(H_2O(l)) = -285{,}6\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$$

Relation entre potentiels standard et enthalpie libre standard

Exemple : la décharge d'une pile à hydrogène est modélisée par la réaction

$$O_2(g) + 2H_2(g) = 2H_2O(l)$$

Les couples redox associés sont $H^+/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O(l)$

- Demi-équations associées :

$$H_2(g) = 2H^+ + 2e^- \ ; \ O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O(l)$$

- Quel est le nombre d'électrons échangés n ?

Il faut multiplier par 2 la première équation. On obtient $n = 4$

- Déterminer $E^o(O_2(g))/H_2O(l))$ à 298 K à partir des données thermodynamiques

$\Delta_r G^o = -4F(E_1^o - E_2^o)$ avec pour E_1^o le couple à la borne +, donc le couple de O_2

On a donc $E_1^o = E^o(O_2(g)/H_2O(l))$ et $E_2^o = E^o\left(H^+/H_2(g)\right) = 0\ V$

Donc

$$E_1^o = -\frac{\Delta_r G^o}{4F} = \frac{-\Delta_r H^o + T\Delta_r S^o}{4F} = \frac{571{,}2.10^3 + 298 \times (-328{,}2)}{4 \times 96500} = 1{,}23\ V$$

Relation entre potentiels standard et constante d'équilibre

Inversement, les potentiels standard peuvent donner accès à l'enthalpie libre standard, et donc à la constante d'équilibre.

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) \Leftrightarrow \Delta_r G^o = -RT \ln K^o$$

$$\Delta_r G^o = -nF(E_1^o - E_2^o) = -RT \ln K^o$$

$$\Rightarrow \ln K^o = \frac{nF(E_1^o - E_2^o)}{RT}$$

$$\log K^o = \frac{\ln K^o}{\ln 10}$$

$$\Rightarrow log\ K^o = \frac{nF(E_1^o - E_2^o)}{RT \ln 10}$$

A 25°C=298 K, avec $R = 8{,}31\ \mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ et $F = 96500\ \mathrm{C.mol^{-1}}$ on obtient :

$$\log K^o = \frac{n}{0{,}06}(E_1^o - E_2^o) \text{ avec 1 le couple qui subit la réduction}$$

Exemple pour la réaction en jeu lors de la décharge de la pile à hydrogène :

$$\frac{n}{0{,}06}(E_1^o - E_2^o) = \frac{4}{0{,}06}(1{,}23 - 0) = 82 \Rightarrow K^o = 10^{82}$$

Relation de Nernst

La fem $e = E_1 - E_2$ dépend des couples en jeu, mais aussi des activités des espèces chimiques.

La thermochimie donne

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q_r$$

D'où

$$-nF(E_1 - E_2) = -nF(E_1^o - E_2^o) + RT \ln Q_r$$

$$E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o - \frac{RT}{nF} \ln Q_r$$

L'équation de réaction considérée était :

$$Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$$

$$Q_r = \frac{\mathrm{a(Ox_2)a(Red_1)}}{a(Ox_1)a(Red_2)}$$

Remarque :
Lorsque la pile est déchargée, $E_1 = E_2$ et $Q_r = K^o$.
On peut retrouver l'expression de K^o comme en 1ère année

Donc

$$E_1 - E_2 = E_1^o - E_2^o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a(Ox_1)}{a(Red_1)}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a(Ox_2)}{a(Red_2)}\right)$$

$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}$$

On identifie les potentiels de Nernst $E_i = E_i^o + \frac{RT \ln 10}{nF} \log\left(\frac{a(Ox_i)}{a(Red_i)}\right) = E_i^o + \frac{0{,}06}{n} \log\left(\frac{a(Ox_i)}{a(Red_i)}\right)$, pour $T = 298\ K$

Relation de Nernst et pile

A chaque borne de la pile est associé un couple redox.
Lorsque la pile est liée à un voltmètre, elle ne débite pas, $i = 0$.

Les potentiels des pôles de la pile sont alors donnés par la relation de Nernst, dont on donne un cas plus général ci-dessous, en solution aqueuse, pour un couple Ox/Red.

Relation de Nernst

$$\alpha Ox + ne^- + \gamma H^+ = \beta Red + \delta H_2O$$

$$E = E^o + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{(a(Ox))^{\alpha} \left(a(H^+)\right)^{\gamma}}{\left(a(Red)\right)^{\beta}}$$

Eau solvant : l'activité est égale à 1

On peut donc calculer les potentiels des deux pôles de la pile.
Celui de valeur la plus élevée est le pôle +.

La fem correspond à la différence des potentiels des bornes + et -. Elle diminue au cours de la réaction, au fur et à mesure que les réactifs sont consommés. A l'équilibre, les deux potentiels sont égaux, la fem est nulle.

2. Diagrammes potentiel-pH

Le diagramme potentiel-pH d'un élément représente à deux dimensions les domaines de « prédominance » des espèces chimiques les plus fréquentes associées à cet élément. L'axe vertical est le potentiel E et l'axe horizontal le pH. Nous nous appuierons sur les exemples es diagrammes du Fer et du Brome ci-dessous.

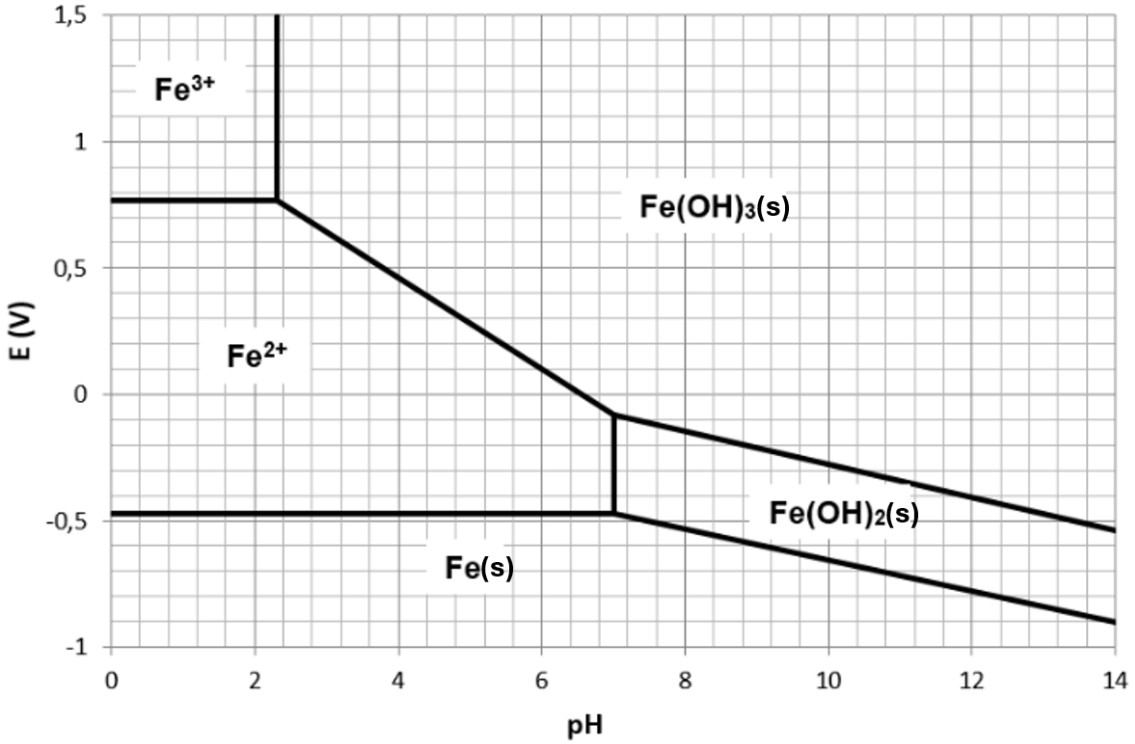


Diagramme potentiel-pH du Fer

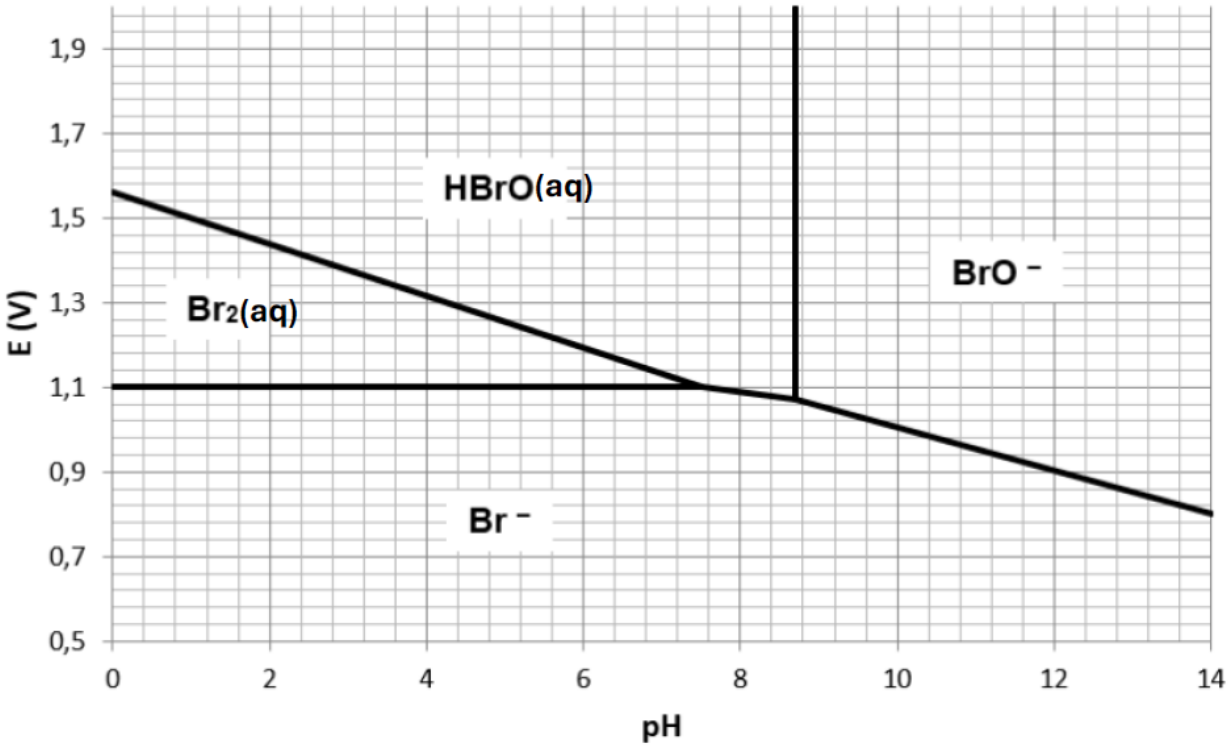
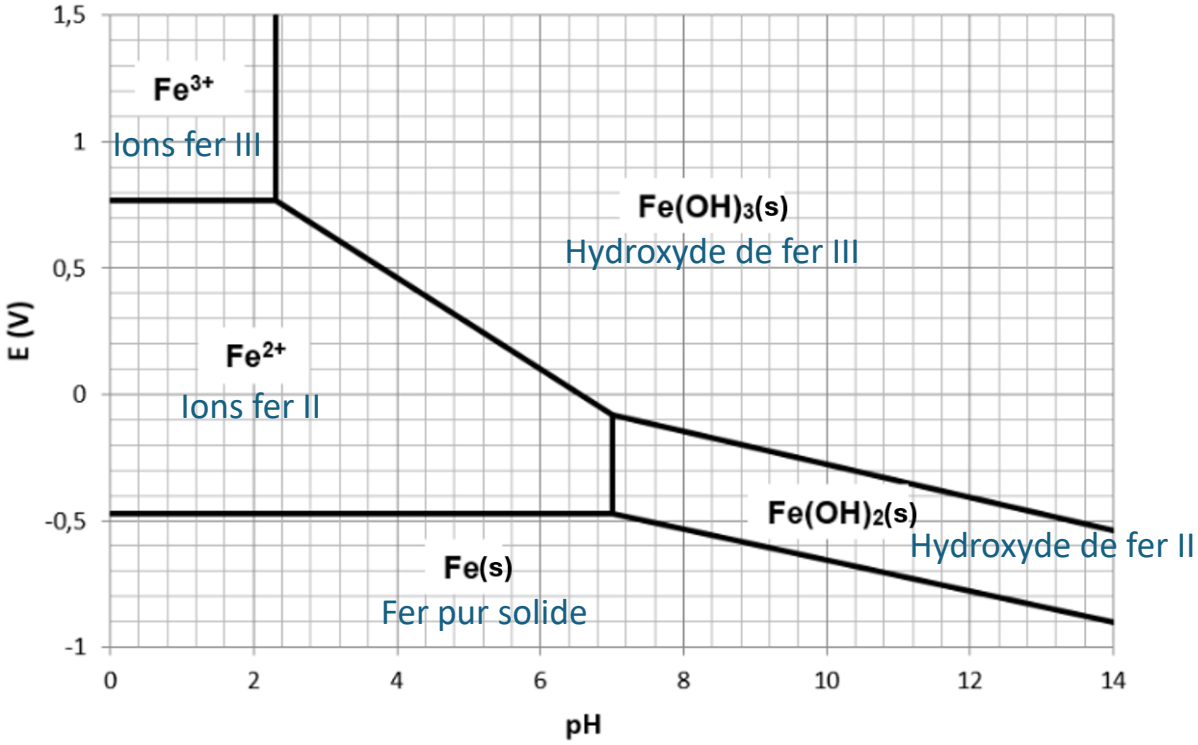


Diagramme potentiel-pH du Brome

Se repérer sur un diagramme potentiel-pH

- On retrouve en haut du diagramme (potentiels élevés) les forme les plus oxydées et en bas (potentiels faibles) les formes les plus réduites. Les deux espèces chimiques situées de part et d'autre d'une frontière horizontale ou oblique forment un couple redox, l'espèce du haut étant l'oxydant).

- On retrouve à gauche du diagramme (pH faible) les formes acides, et à droite (pH élevé) les formes basiques. Les deux espèces chimiques situées de part et d'autre d'une frontière verticales forment un couple acido-basique, l'espèce de gauche étant l'acide.

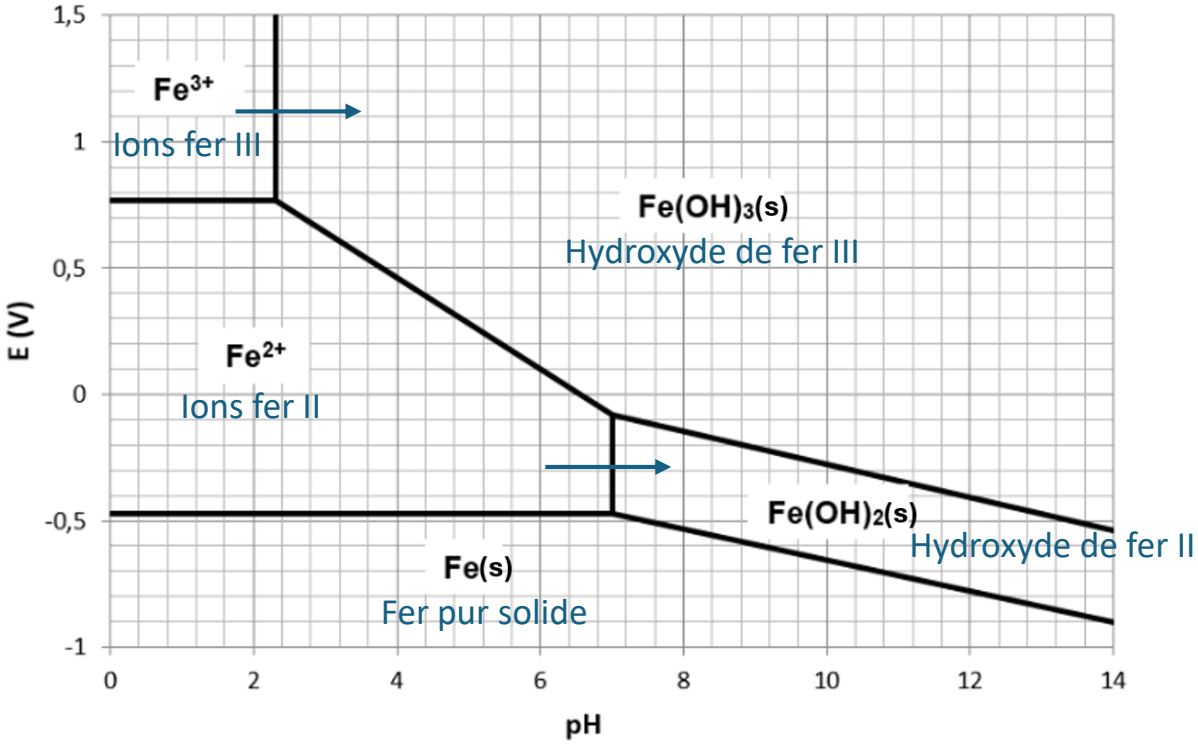


Couples redox :
Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Fe^{2+}/Fe(s)$; $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$
$Fe(OH)_3(s)/Fe^{2+}$; $Fe(OH)_2(s)/Fe(s)$
Couples acido-basiques :
$Fe(OH)_3(s)/Fe^{3+}$; $Fe(OH)_2(s)/Fe^{2+}$

Expériences

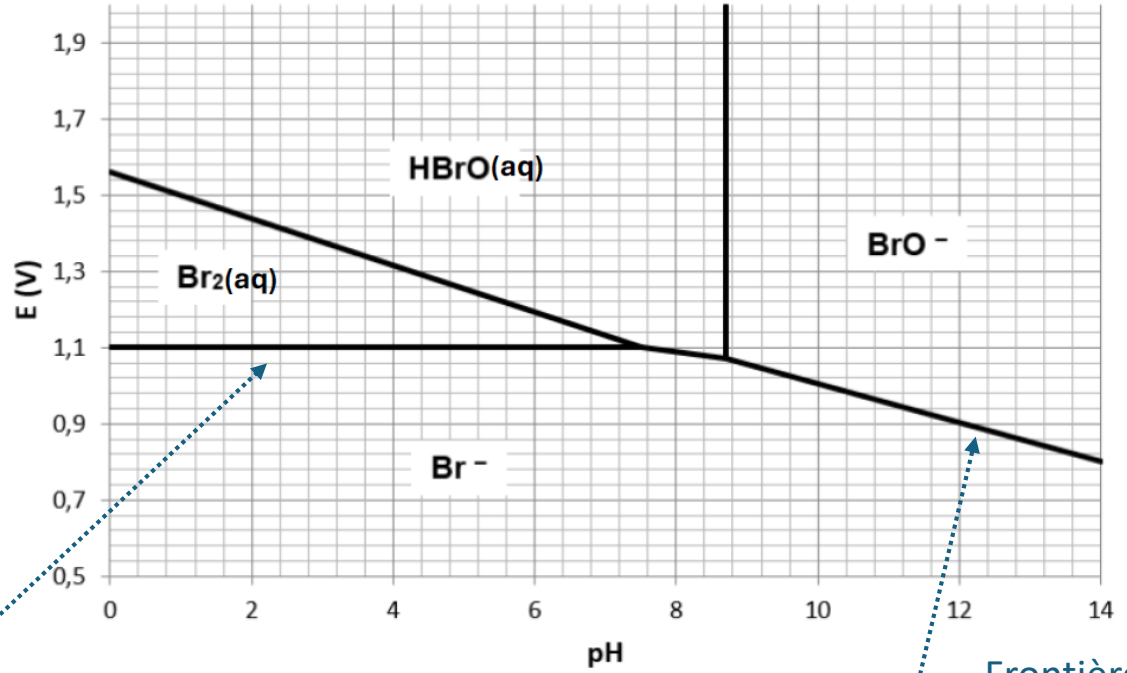
- Dans une solution de fer II incolore, on ajoute de la soude. Cela fait augmenter le pH. Un précipité vert est observé. Il s'agit de l'hydroxyde de fer II.

- Dans une solution de fer III, de couleur légèrement orangée, on ajoute de la soude. Un précipité rouille est observé. Il s'agit de l'hydroxyde de fer III.



Frontières horizontales ou obliques

Les frontières horizontales ou obliques correspondent à un équilibre redox, avec une concentration des espèces dissoutes égale à une concentration fixée, appelée concentration de tracé c_t. Pour nos exemples, $c_t = 0{,}1$ mol/L.
La formule de Nernst donne l'équation de la frontière.



$$Br_2/Br^-$$

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$$

$$E = E^o(Br_2/Br^-) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Br_2]c^o}{[Br^-]^2}\right)$$

$$E = E^o(Br_2/Br^-) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{c_t c^o}{c_t^2}\right)$$

$$E = E^o(Br_2/Br^-) + 0{,}03\log(10)$$

$$\boxed{E = E^o(Br_2/Br^-) + 0{,}03}$$

E indépendant du pH ⇒ frontière horizontale
On en déduit par lecture graphique $E^o(Br_2/Br^-) \approx 1{,}1$ V

Frontière inclinée de pente $-0{,}06$

$$BrO^-/Br^-$$

$$BrO^- + 2H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$$

$$E = E^o(Br_2/Br^-) + \frac{0{,}06}{2}\log\frac{[BrO^-][H^+]^2}{[Br^-]c^o}$$

$$E = E^o(Br_2/Br^-) + 0{,}03\log\left(\frac{c_t}{c_t}\right) + 0{,}03 \times 2\log\left(\frac{[H^+]}{c^o}\right)$$

$$\boxed{E = E^o(Br_2/Br^-) - 0{,}06\,pH}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H^+]}{c^o}\right)$$

Frontières verticales : couple acido-basique classique

Une frontière verticale correspond à une valeur de pH qui délimite les domaines de prédominance d'un couple acide/base.

Elle dépend de la constante d'acidité K_A du couple. On rappelle, que K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau.

Exemple : $HBrO(aq)/BrO^-$

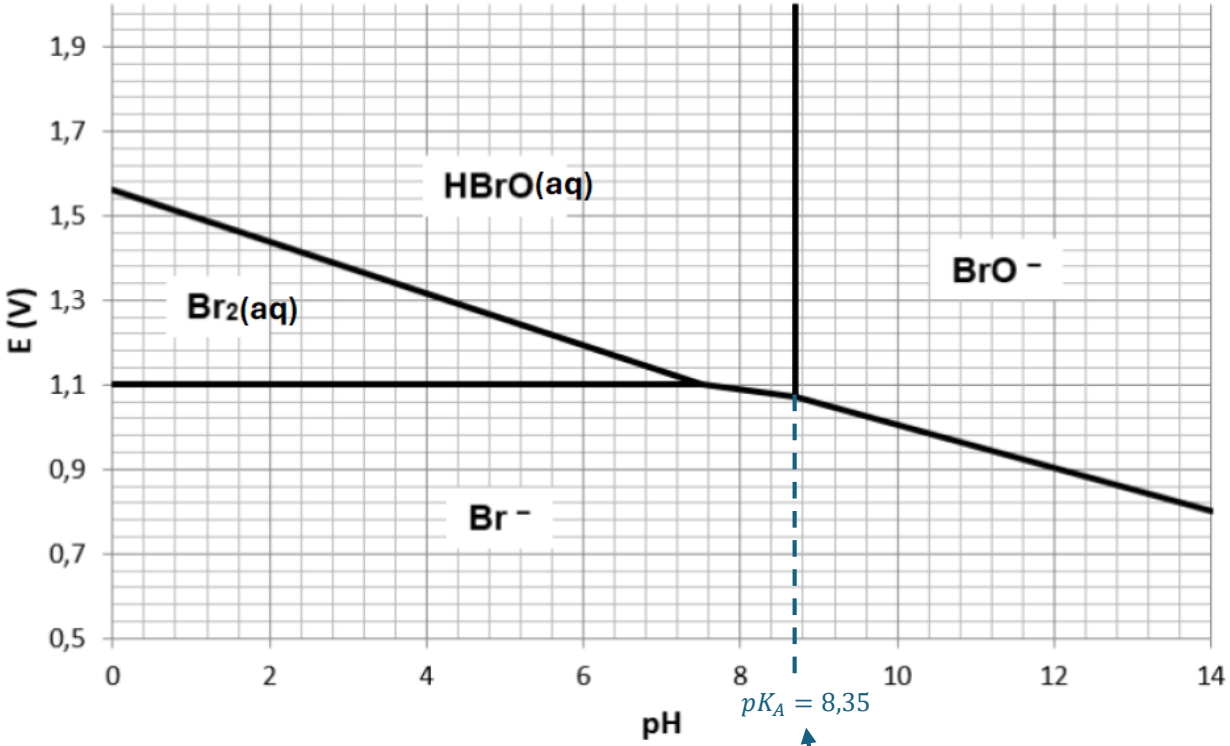
$$HBrO(aq) + H_2O = BrO^- + H_3O^+$$

$$K_A = \frac{[BrO^-][H_3O^+]}{[HBrO]c^o}$$

$$-\log K_A = -\log\frac{[BrO^-]}{[HBrO]} - \log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^o}\right)$$

$$pK_A = -\log\frac{[BrO^-]}{[HBrO]} + pH$$

$$pH = pK_A + \log\frac{[BrO^-]}{[HBrO]}$$



Si la forme acide prédomine,
$[HBrO] > [BrO^-] \Rightarrow pH < pK_A$

Si la forme basique prédomine,
$[HBrO] < [BrO^-] \Rightarrow pH > pK_A$

A la frontière, $[HBrO] = [BrO^-] \Rightarrow pH = pK_A$

Frontières verticales : cas des hydroxydes

Lez couples acido-basiques $Fe^{3+}/Fe(OH)_3(s)$ et $Fe^{2+}/Fe(OH)_2(s)$ est particulier car ils font intervenir un hydroxyde. Les hydroxydes sont des solides, caractérisés par leur produit de solubilité K_s et qui n'existent qu'à partir d'une certaine valeur de pH.

On rappelle que K_s est la constante d'équilibre associée à la dissolution du solide. Exemple pour l'hydroxyde de fer II.

$$Fe(OH)_2(s) = Fe^{2+} + 2OH^-$$

$$K_s = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{(c^o)^3}$$

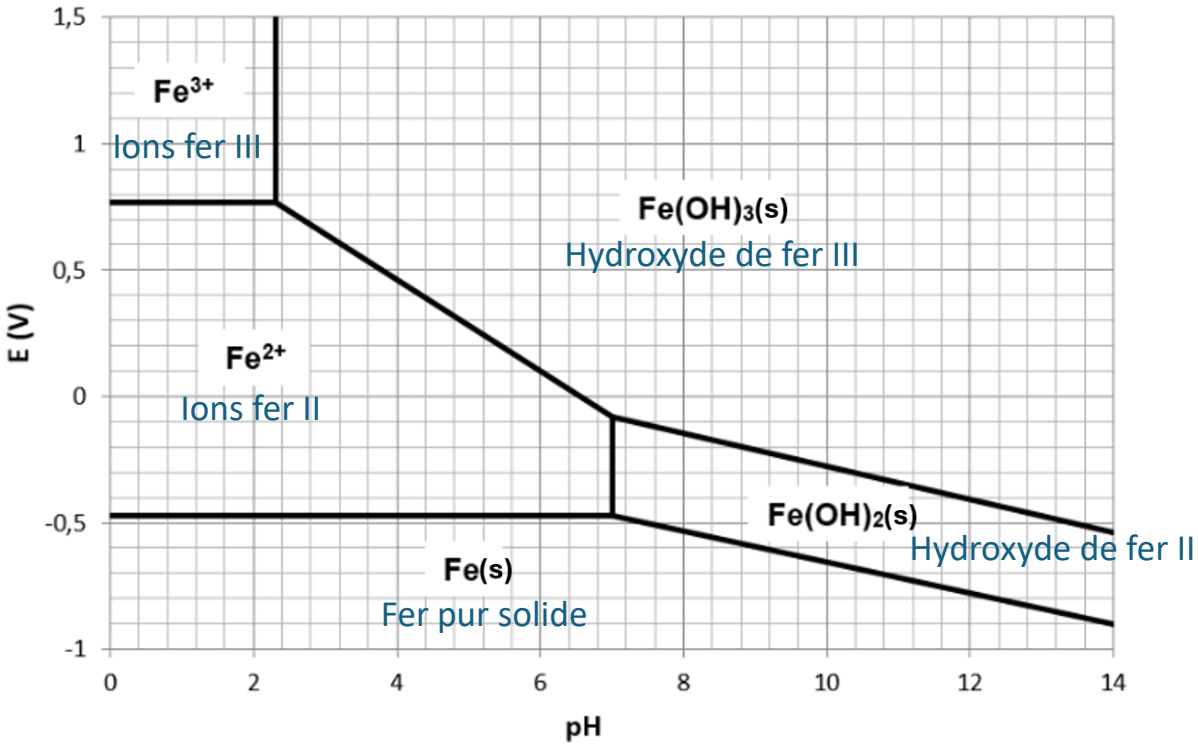
Cette relation n'est vérifiée qu'en cas d'existence du précipité. A la frontière, $[Fe^{2+}] = c_t$, et on lit

$$pH = 7 \Rightarrow [H^+] = 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{K_e c^o}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

On en déduit une estimation de K_s :

$$K_s = \frac{c_t[OH^-]^2}{(c^o)^3} = 0{,}1.(10^{-7})^2 = 10^{-15}$$



Rappel : produit ionique de l'eau

$$K_e = \frac{[H^+][OH^-]}{(c^o)^2} = 10^{-14} \text{ à } 25°C$$

Cette relation est toujours vérifiée.

Diagramme potentiel-pH de l'eau

L'eau fait partie de deux couples redox : $H_2O/H_2(g)$ et $O_2(g)/H_2O$

Les potentiels standard sont

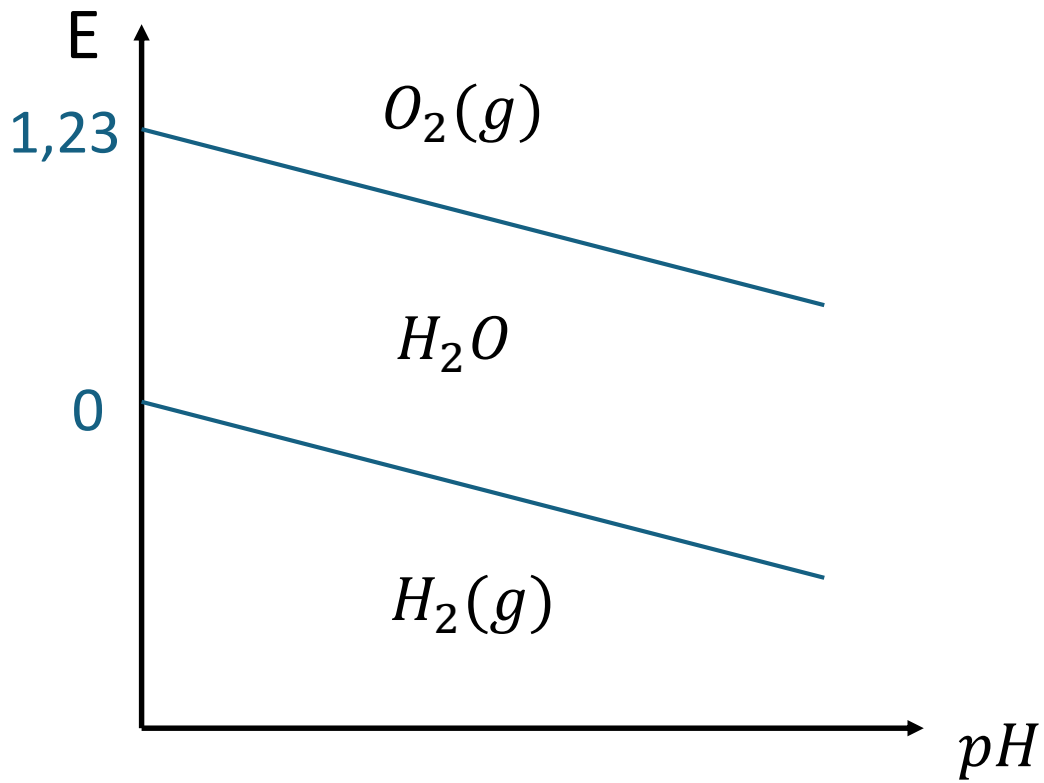
$$E^o(O_2(g)/H_2O) = 1{,}23\ V$$
$$E^o\left(H_2O/H_2(g)\right) = 0\ \mathrm{V}$$

Convention de tracé : pour les gaz la pression partielle est égale à la pression standard, donc l'activité = 1.

Frontières associées :

$$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$$
$$E = 0 + \frac{0{,}06}{2}\log[H^+]^2 = -0{,}06pH$$

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$
$$E = 1{,}23 + \frac{0{,}06}{4}\log([H^+]^4)$$
$$E = 1{,}23 - 0{,}06pH$$



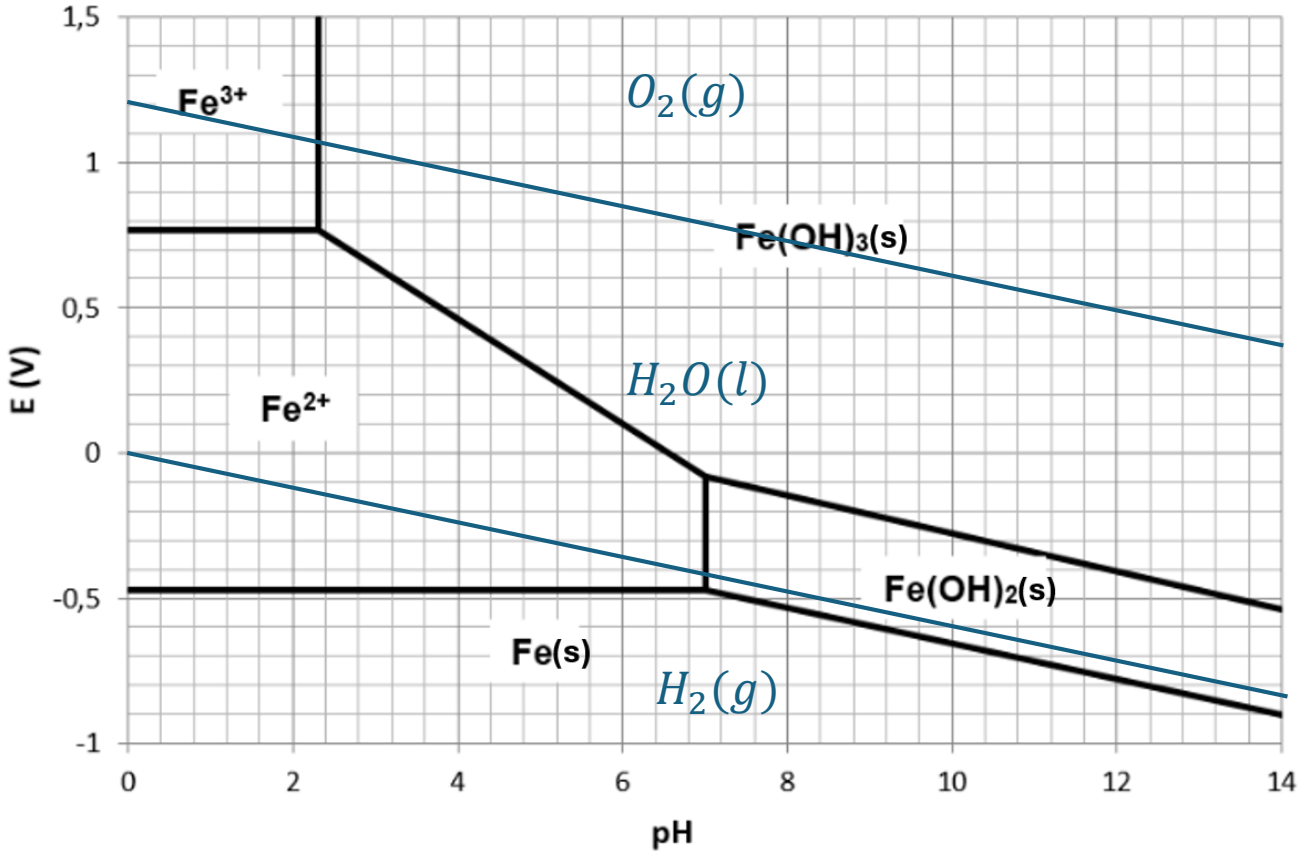
Diagrammes potentiel-pH et réactivité

- De la poudre de fer est placée dans un tube à essai. On verse de l'acide chlorhydrique concentré. La solution se trouble, on observe un dégagement gazeux important.

- Le tube précédent est bouché. Un quart d'heure plus tard, le bouchon saute sous la pression. On place alors une flamme à la sortie du tube. Une détonation se fait entendre. C'est le test caractéristique du dihydrogène $H_2(g)$.

- On ajoute alors de la soude, un précipité vert se forme : l'hydroxyde de fer II.

Interprétation : le fer solide s'est oxydé au contact de l'acide, pour former des ions fer II. L'acide a été réduit en dihydrogène.



Modélisation :

$$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$$
$$Fe(s) = Fe^{2+} + 2e^-$$
$$\boxed{2H^+ + Fe(s) = Fe^{2+} + H_2(g)}$$

Diagrammes potentiel-pH et réactivité

Modélisation de la transformation observée lors du mélange poudre de fer – acide chlorhydrique

$$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$$
$$Fe(s) = Fe^{2+} + 2e^-$$
$$\boxed{2H^+ + Fe(s) = Fe^{2+} + H_2(g)}$$

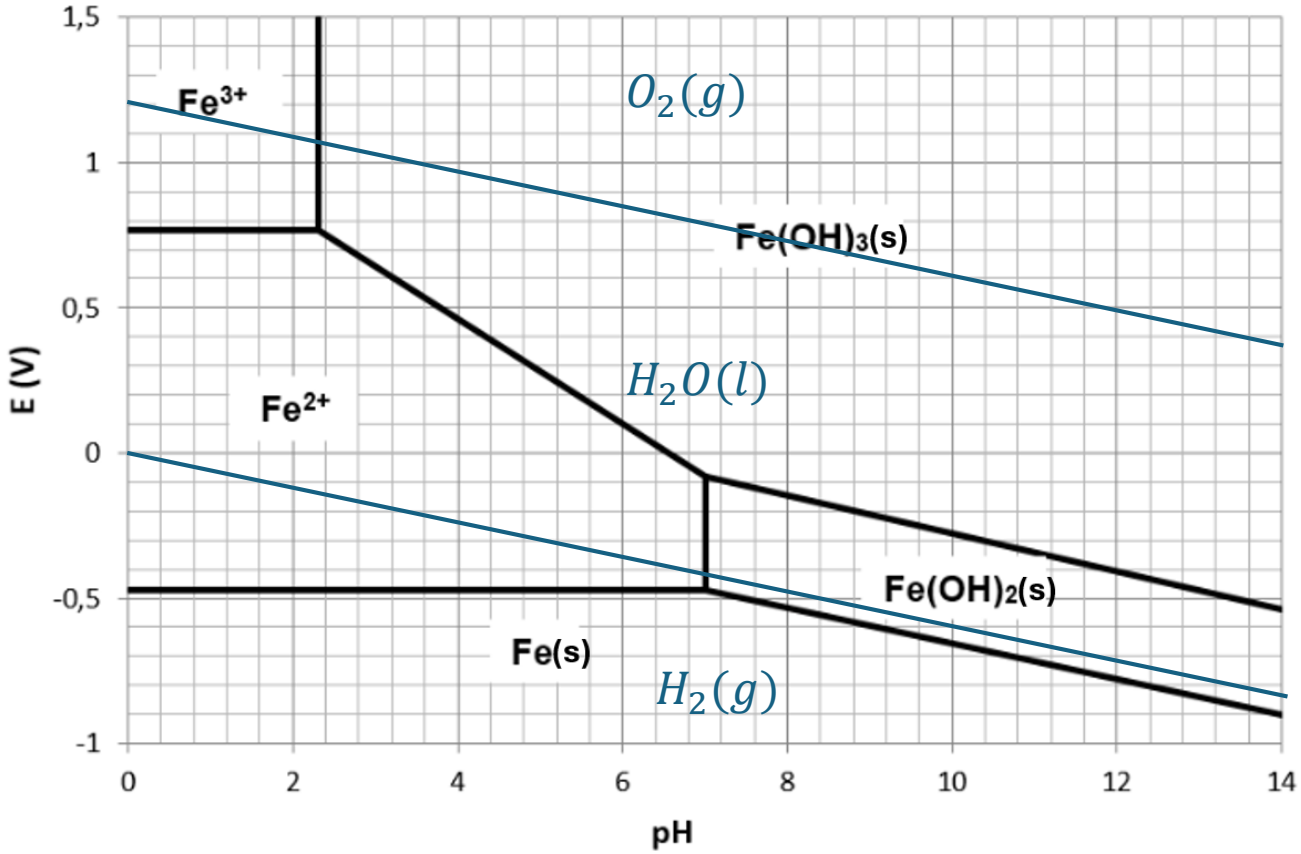
Evaluons la constante d'équilibre :

$$\log K^o = \frac{n}{0{,}06}(E_1^o - E_2^o)$$

avec 1 le couple qui subit la réduction

$$\log K^o = \frac{2}{0{,}06}\big(0 - (-0{,}5)\big) = 17$$

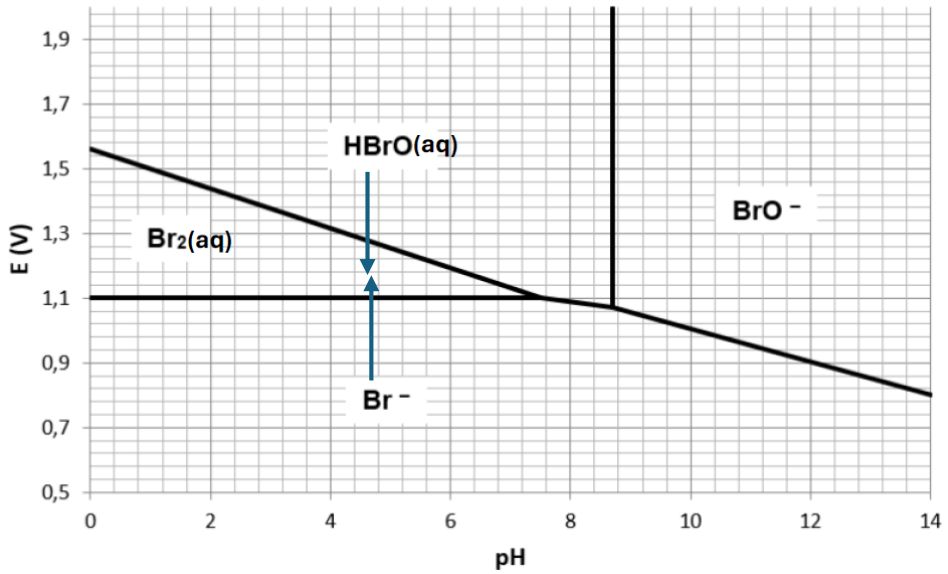
Cela confirme la réactivité.



Généralisation : lorsque les domaines de deux espèces sont disjoints, ces deux espèces réagissent, avec une constante thermodynamique élevée.

Limite : la transformation peut ne pas être observée, car trop lente.

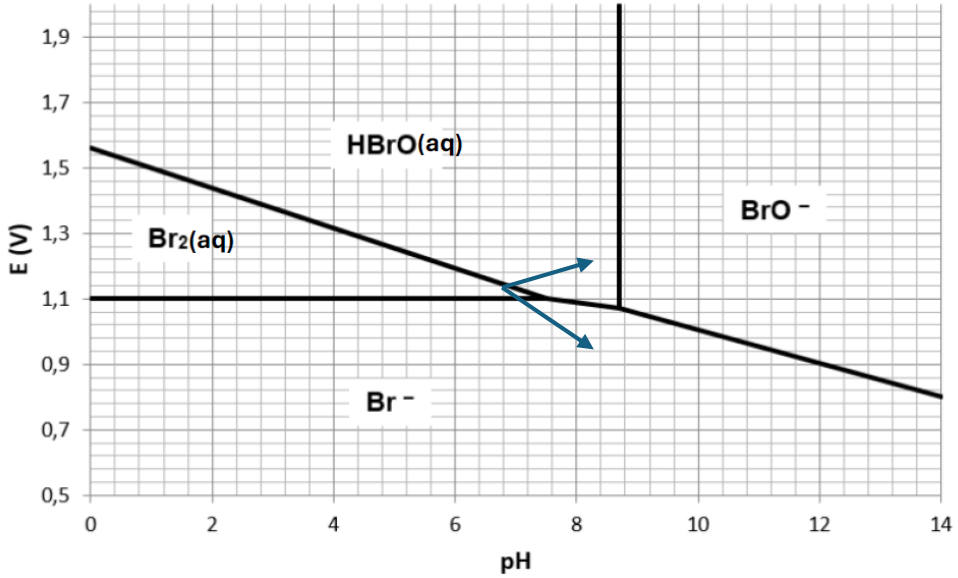
Dismutation et médiamutation



On mélange une solution d'acide hypobromeux $HbrO(aq)$ avec une solution contenant des ions bromure Br^-. Pour un pH<6, les domaines sont disjoints, on peut donc s'attendre à une réaction :

$$2HBrO(aq) + 2H^+ + 2e^- = Br_2(aq) + 2H_2O$$
$$2Br^- = Br_2(aq) + 2e^-$$
$$2HBrO(aq) + 2H^+ + 2Br^- = 2Br_2(aq) + 2H_2O$$
$$\boxed{HBrO(aq) + H^+ + Br^- = Br_2(aq) + H_2O}$$

Médiamutation



On verse de la soude dans une solution de dibrome $Br_2(aq)$. Lorsque le pH dépasse 7, on sort du domaine de prédominance du dibrome, qui se dismute selon la réaction inverse :

$$Br_2(aq) + 2H_2O = HBrO(aq) + H^+ + Br^-$$
$$Br_2(aq) + 2H_2O + OH^- = HBrO(aq) + H_2O + Br^-$$
$$\boxed{Br_2(aq) + OH^- = HBrO(aq) + Br^-}$$

Dismutation

Nombres d'oxydation

Nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce chimique : c'est la charge qui serait présente sur l'atome si tous les électrons dans chaque liaison aboutissant à cet atome étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Comment déterminer sa valeur en pratique ?

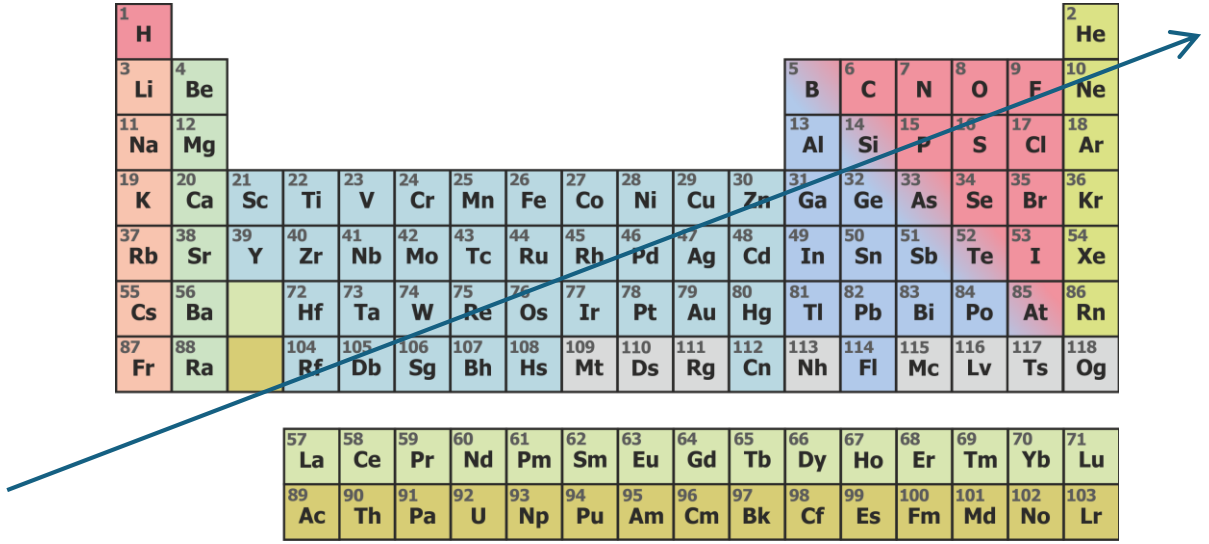
— Pour les corps simples (ex H_2, Cl_2, O_2, Zn, Cu) : no = 0

— Pour les ions monoatomiques (ex Cr^{3+}, Na^+, Cl^-) : no = la charge

— Pour les ions polyatomiques, la somme des nombres d'oxydation des éléments est égale à la charge totale de l'ion (0 s'il s'agit d'une molécule neutre).

— Dans les ions polyatomiques, l'oxygène a le plus souvent le nombre d'oxydation +II et l'hydrogène le nombre d'oxydation –I.

L'électronégativité des atomes augmente sur les lignes, et diminue sur les colonnes.



Nombres d'oxydation : exemples

Calcul des nombres d'oxydation du brome dans les espèces chimiques considérées dans le diagramme potentiel-pH :

Dans Br^- : $no(Br) = -I$
Dans Br_2 : $no(Br) = 0$
Dans $HBrO$: $no(H) + no(Br) + no(O) = 0$

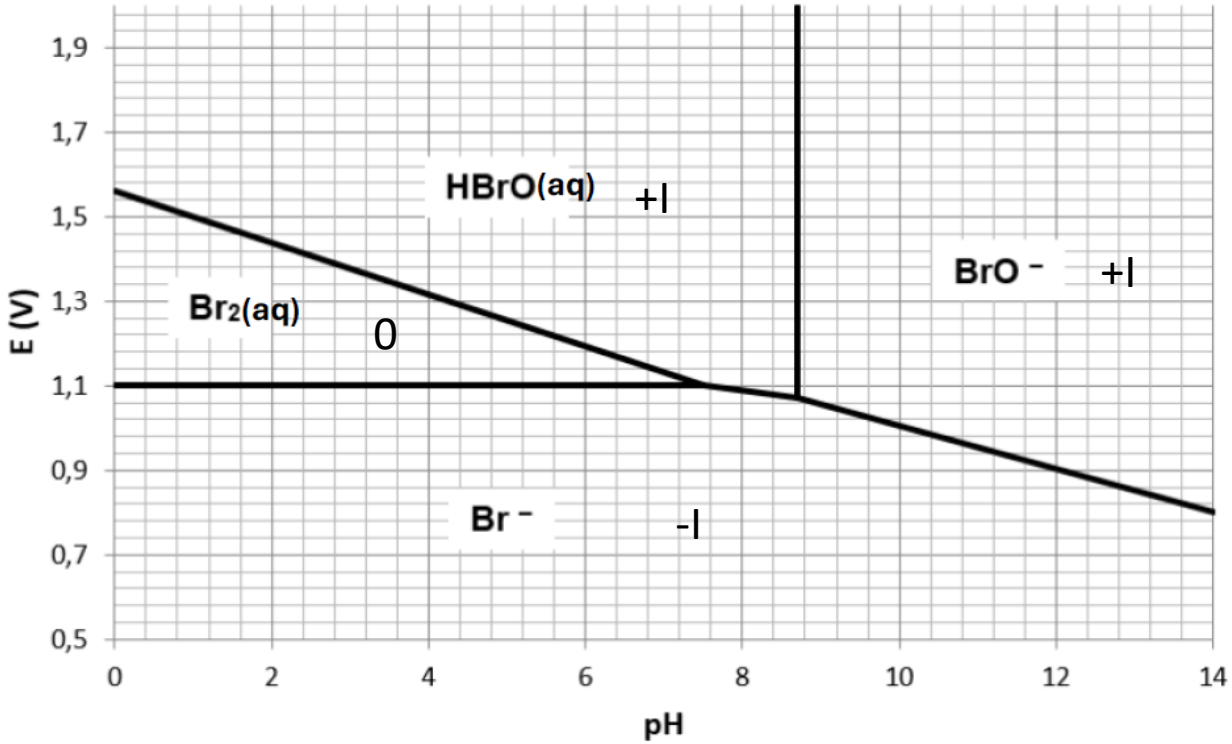
$$\Rightarrow +I + no(Br) - II = 0$$

$$\Rightarrow no(Br) = I$$

Dans BrO^- : $no(Br) + no(O) = -I$

$$\Rightarrow no(Br) - II = -I$$

$$\Rightarrow no(Br) = I$$



Les espèces de plus haut nombre d'oxydation sont vers le haut du diagramme.

A nombre d'oxydation égal, les espèces ont une frontière verticale entre elles.

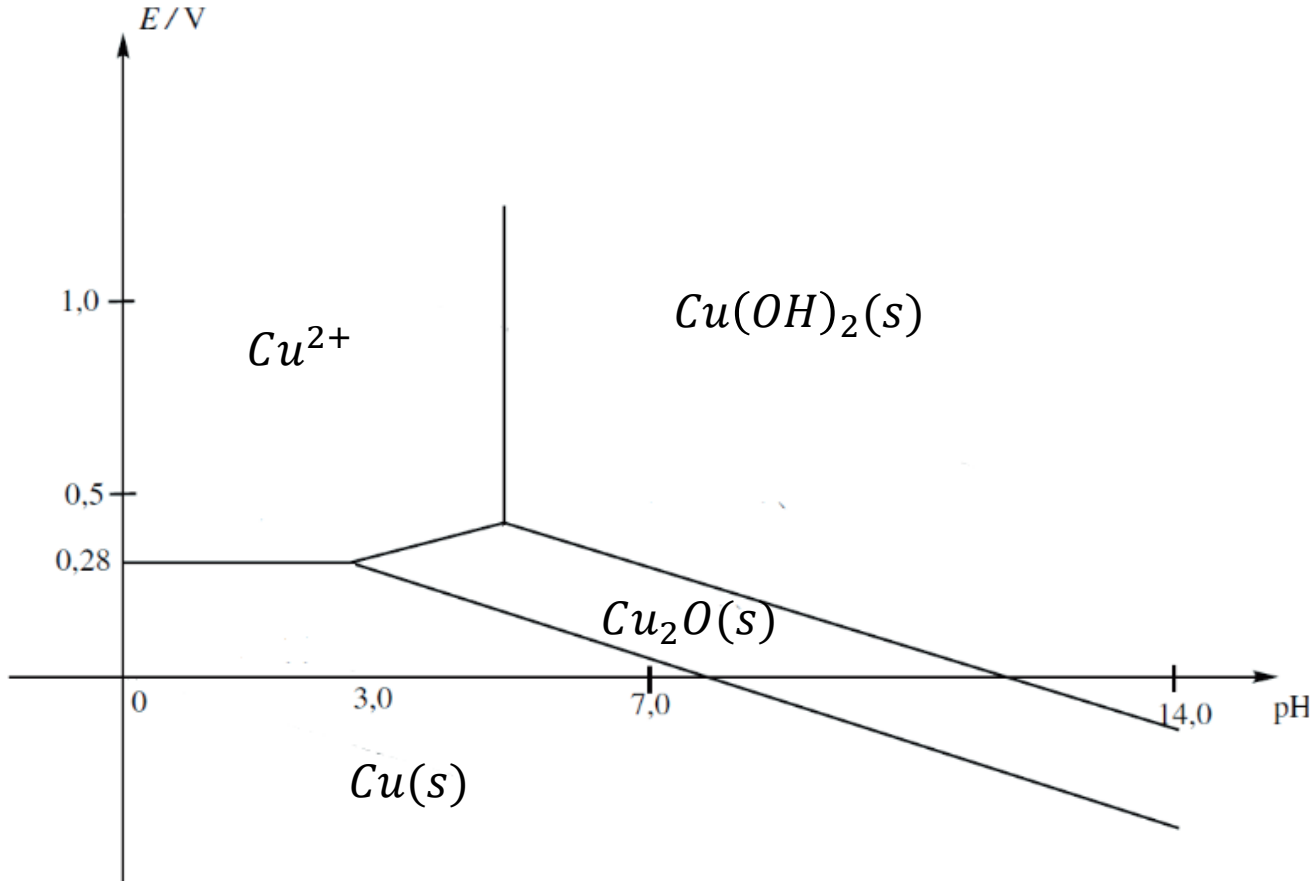
Nombres d'oxydation : exercice

Ci-contre le diagramme potentiel-pH du cuivre. Les espèces considérées sont
$Cu(s), Cu_2O(s), Cu^{2+}, Cu(OH)_2(s)$

Attribuer à chaque espèce son domaine.

Calculons les no du cuivre :

Dans Cu : $no(Cu) = 0$
Dans Cu_2O : $2no(Cu) - II = 0 \Rightarrow no(Cu) = I$
Dans Cu^{2+} : $no(Cu) = II$
Dans $Cu(OH)_2$: $no(Cu) + 2no(O) + 2no(H) = 0$
$no(Cu) - IV + II = 0$
$no(Cu) = II$
Cu^{2+} et $Cu(OH)_2(s)$ ont donc une frontière verticale entre eux. L'hydroxyde existe en milieu basique, sur la droite du diagramme.



3. Corrosion humide

La corrosion humide est l'oxydation d'un métal en milieu aqueux, par un ou plusieurs oxydants présents dans son environnement (essentiellement l'eau et le dioxygène).

La superposition du diagramme potentiel-pH de l'eau et du diagramme potentiel-pH associé à un métal permet de prévoir la corrosion ou la stabilité de ce métal dans l'eau en fonction du pH et de l'éventuelle oxygénation de l'eau.

Rappel du diagramme potentiel-pH de l'eau ?

Corrosion du fer

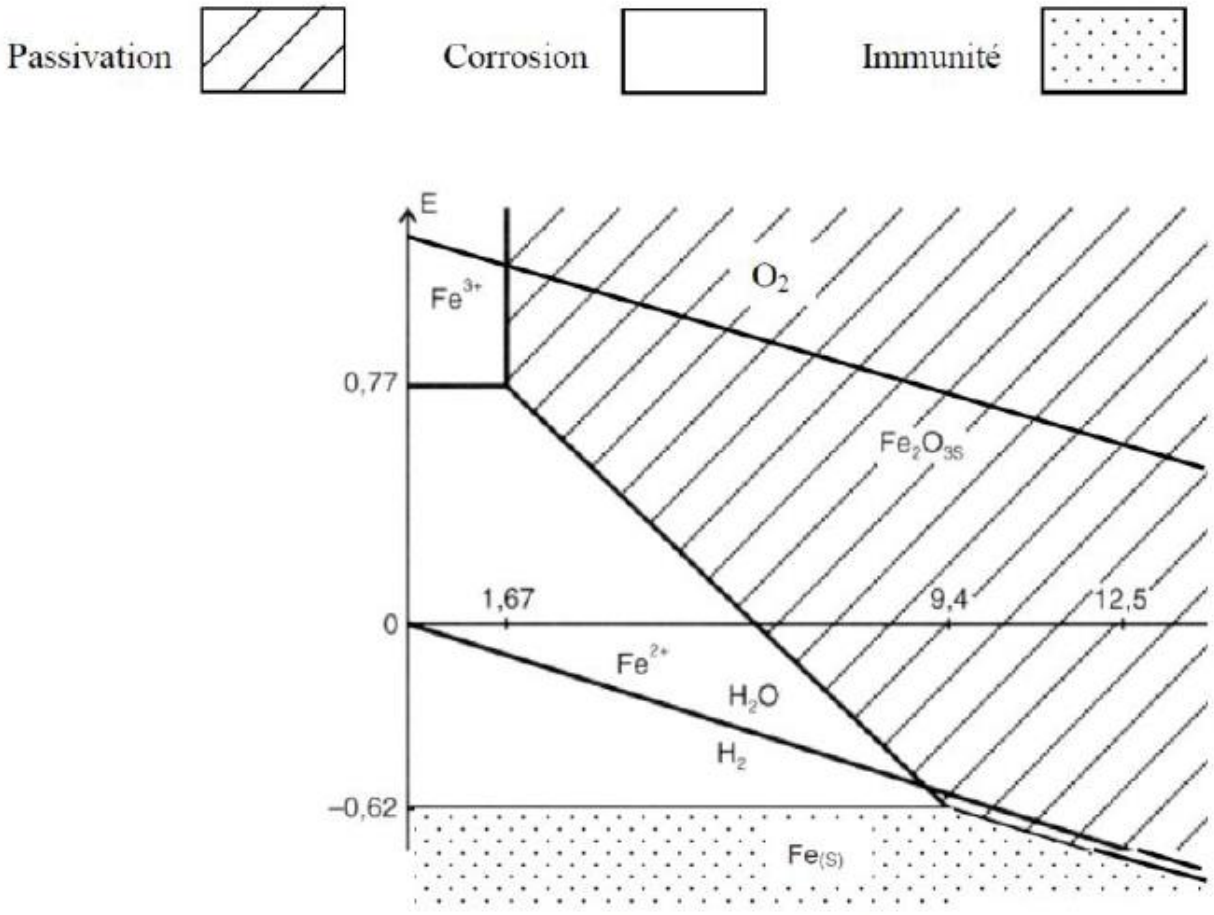
Le diagramme ci-contre est réalisé à la concentration de tracé $c_t = 10^{-6}$ mol/L

$Fe_2O_3(s)$ correspond à la rouille.
La couche d'oxyde solide ralentit l'oxydation : c'est la passivation.

En milieu acide, le fer s'oxyde en ions fer II ou fer III, les pièces de fer d'amincissent, ce sont les zones de corrosion.

A bas potentiel, le fer est stable, c'est la zone d'immunité, seulement accessible à l'aide d'un générateur.

Le fer est instable dans l'eau.
Ecrire la réaction de corrosion du fer en milieu acide.



$$Fe(s) = Fe^{2+} + 2e^- \; ; \; 2H^+ + 2e^- = H_2(g)$$
$$Fe(s) + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2(g)$$

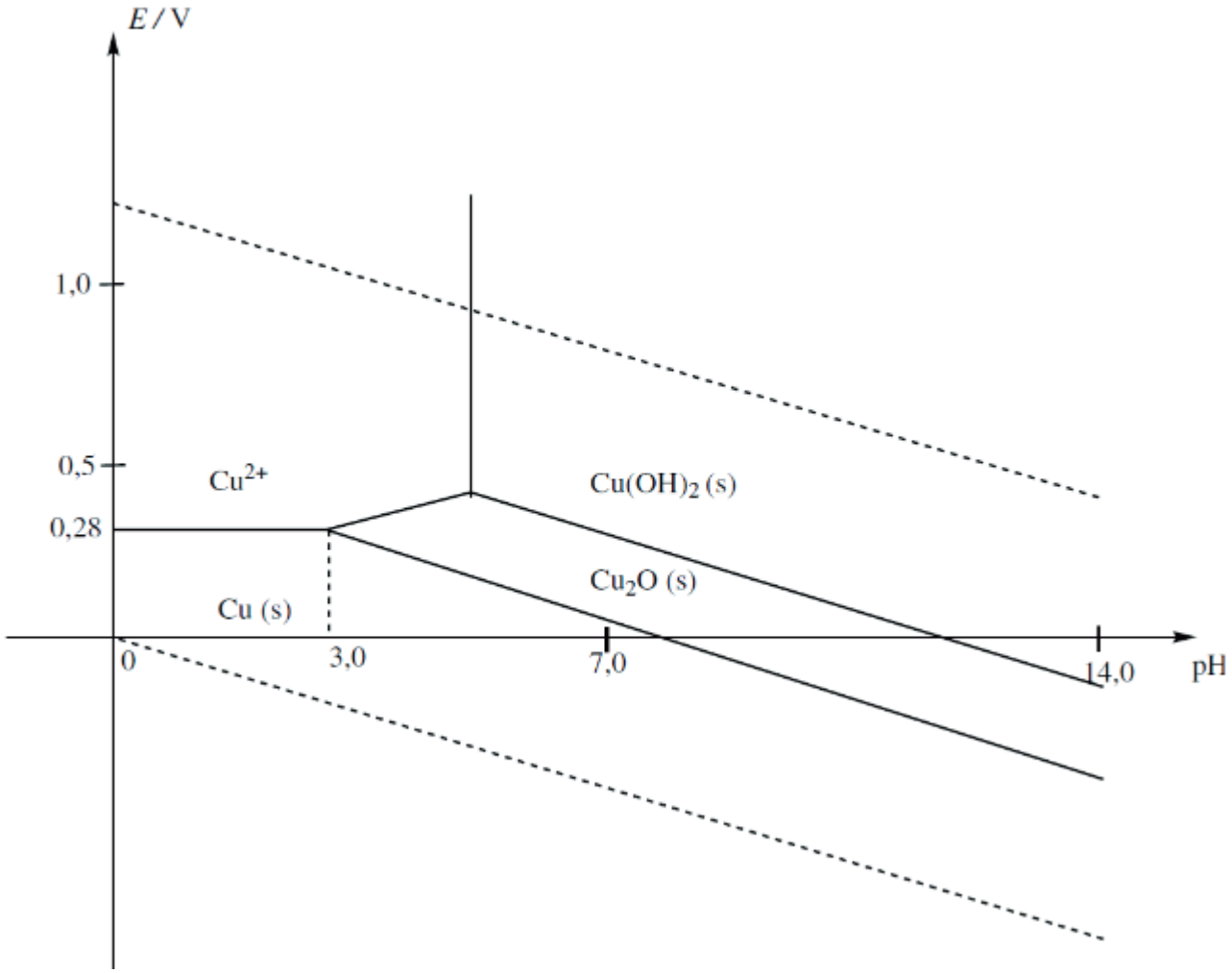
Corrosion du cuivre

Les domaines du cuivre et de l'eau ont une intersection :
⇒ Le cuivre est stable en milieu aqueux, acide, neutre ou basique.

Les domaines du cuivre et du dioxygène sont disjoints :
⇒ Le cuivre oxydé en présence de dioxygène.

Proposition de modélisation en milieu neutre ? (Equilibrer avec OH^-)

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$
$$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

$$Cu(s) + 2OH^- = Cu(OH)_2(s) + 2e^-$$

$$2Cu(s) + O_2(g) + 2H_2O = 2Cu(OH)_2(s)$$