

# SCHÉMAS ÉLECTROCHIMIE

Nicolas CHIREUX

## SCHÉMAS ÉLECTROCHIMIE

# Chapitre 1

## Étude thermodynamique d'une pile

### 1.1 Définition

Une pile consiste en un dispositif obligeant le passage des électrons échangés lors d'une réaction  $Ox_1$  sur  $Red_2$  par des fils au lieu d'un échange direct, un pont salin assurant la fermeture du circuit électrique.

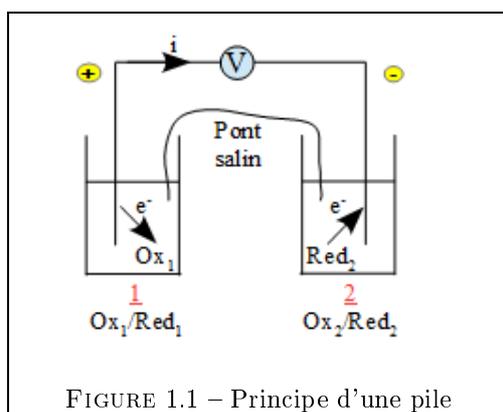


FIGURE 1.1 – Principe d'une pile

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

Les deux 1/2 équations sont :

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

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

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



### 1.2 Accumulateur

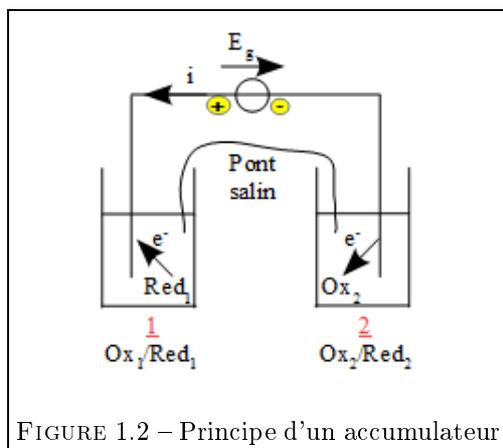


FIGURE 1.2 – Principe d'un accumulateur

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

Les deux 1/2 équations sont maintenant :

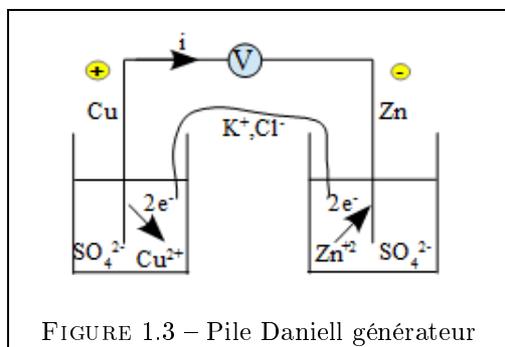
- au bac (1) qui est la borne (+) :  $Red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1e^-$ .  
Il y a **oxydation** : c'est maintenant l'**anode**.
- au bac (2) qui est la borne (-) :  $Ox_2 + n_2e^- \rightleftharpoons Red_2$ .  
Il y a **réduction** : c'est donc maintenant la **cathode**.

Au bilan :

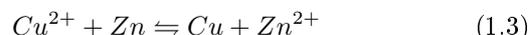


### 1.3 Pile Daniell

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



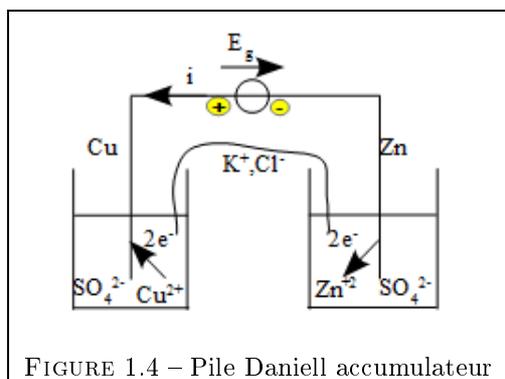
Comme  $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ , la réaction spontanée est



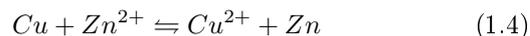
- au bac (1) qui est la borne (+) :  $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ . Il y a **réduction** : c'est donc maintenant la **cathode**.
- au bac (2) qui est la borne (-) :  $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ . Il y a **oxydation** : c'est maintenant l'**anode**.

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

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



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



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

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

Vidéo pile Daniell

### 1.4 Travail utile fourni par une pile

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

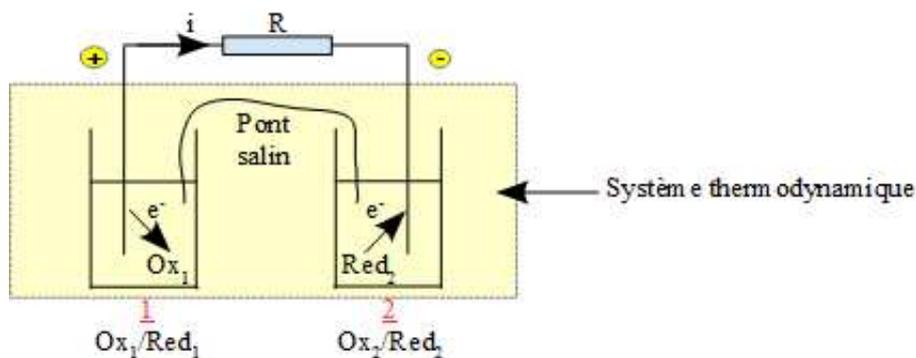


FIGURE 1.5 – Pile débitant dans une résistance

## 1.5 Rappels sur les diagrammes potentiel-pH

### 1.5.1 Diagramme potentiel-pH de l'eau

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

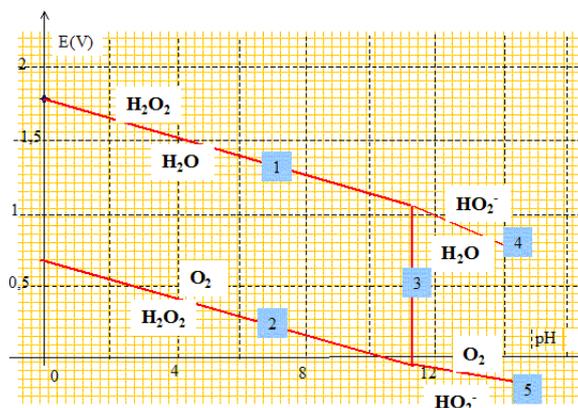


FIGURE 1.6 – Diagramme E-pH de l'eau oxygénée

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

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

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

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

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

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

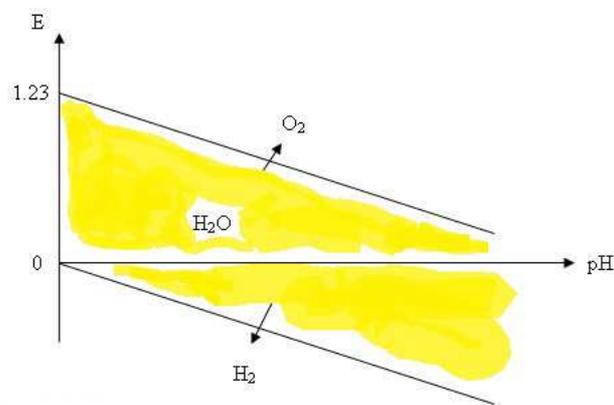


FIGURE 1.7 – Diagramme E-pH de l'eau

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

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

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

### 1.5.2 Stabilité thermodynamique d'espèces en solution aqueuse

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

- le domaine d'**immunité** dans lequel toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine

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

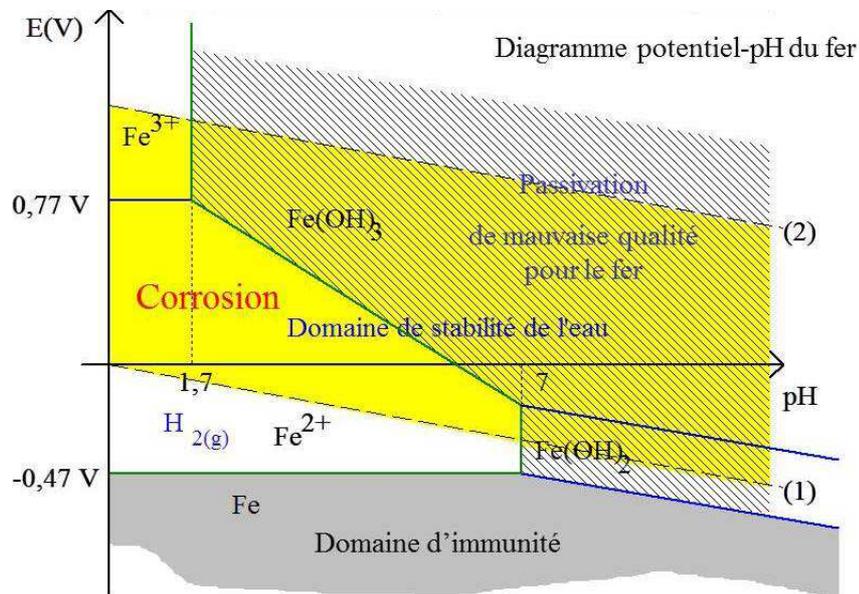


FIGURE 1.8 – Diagramme E-pH du fer

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

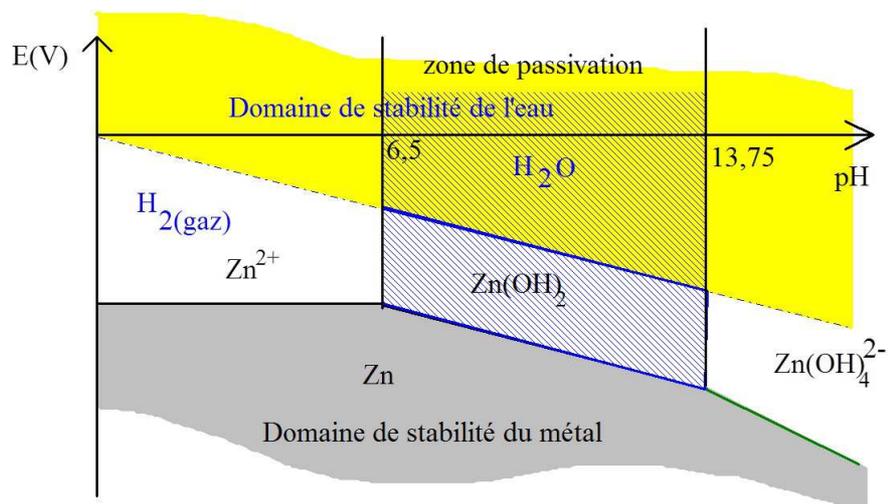


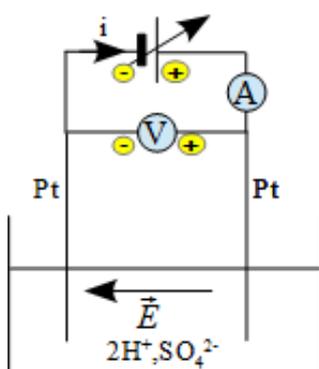
FIGURE 1.9 – Diagramme E-pH du zinc

# Chapitre 2

## Principe de l'électrolyse

### 2.1 Aspect thermodynamique

#### 2.1.1 Montage



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

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

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

#### 2.1.2 Observations

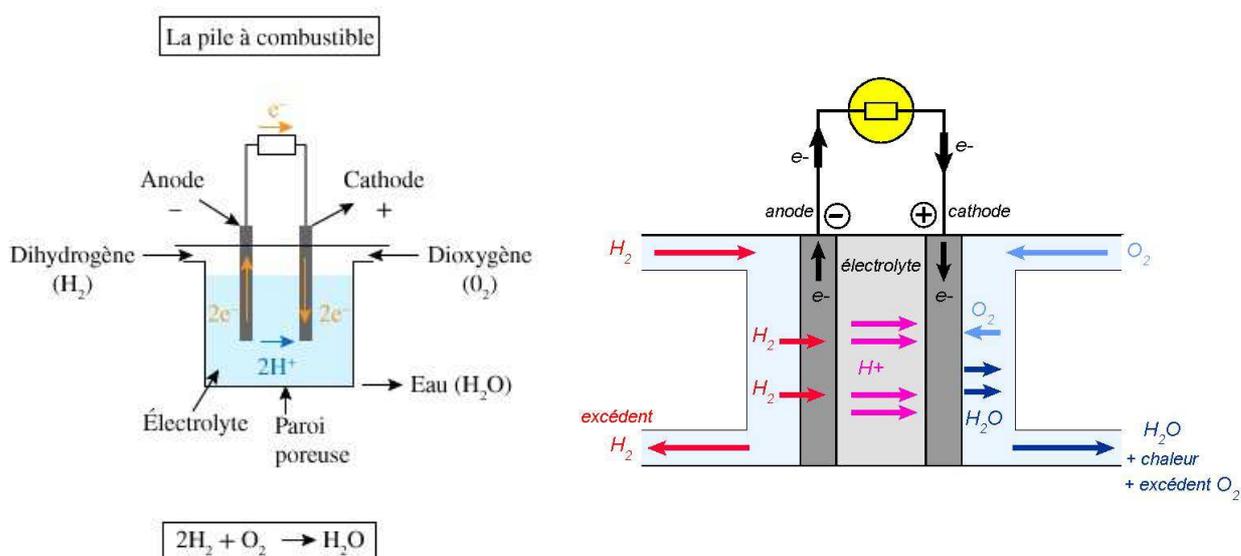
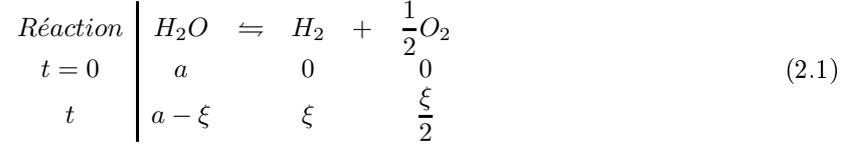


FIGURE 2.1 – Pile à hydrogène

### 2.1.3 Interprétation thermodynamique

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



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

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

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

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

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

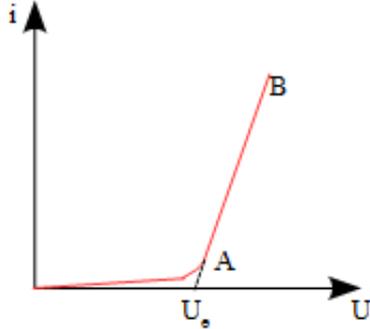
Pour que l'électrolyse se produise thermodynamiquement parlant, il faut que

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

Pour l'électrolyse de l'eau  $\Delta_r G^\circ = 237.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  d'où  $U_{min} = 1.23 \text{ V}$ .  
On remarque que  $U_{min} = E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H_2O/H_2)$ .

### 2.1.4 Résultats expérimentaux

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



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

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

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

FIGURE 2.2 – Courbe  $i = f(U)$

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

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

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

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

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

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

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

## 2.2 Aspect cinétique : courbes intensité - potentiel

### 2.2.1 Principe

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

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

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

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

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

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

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

### 2.2.2 Étude des courbes $i = f(U)$

On se place ici hors équilibre thermodynamique.

#### Dispositif expérimental

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

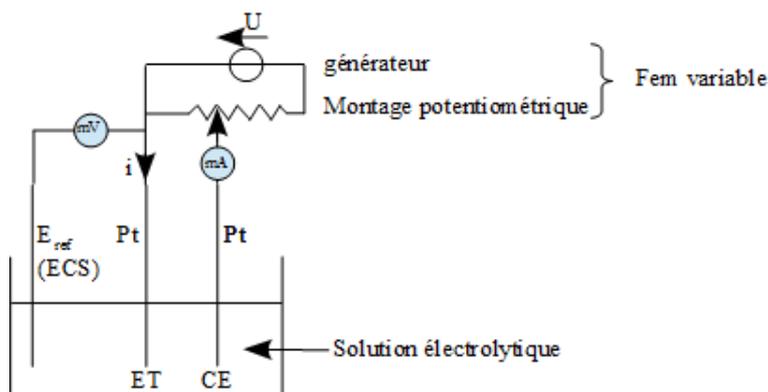


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental à 3 électrodes

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

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

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

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

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

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

### Étude d'un système rapide

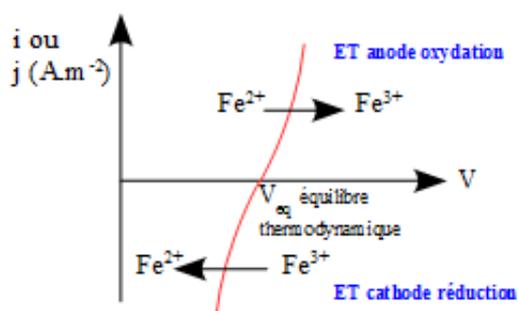


FIGURE 2.4 – Système rapide

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

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

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

### Étude d'un système lent

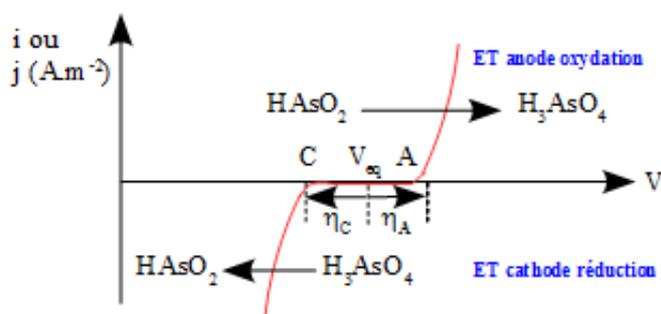


FIGURE 2.5 – Système lent

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

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

## Influence de la diffusion

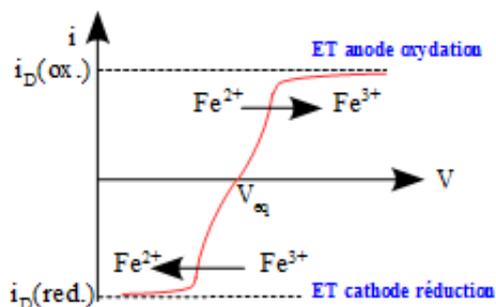


FIGURE 2.6 – Courants de diffusion

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

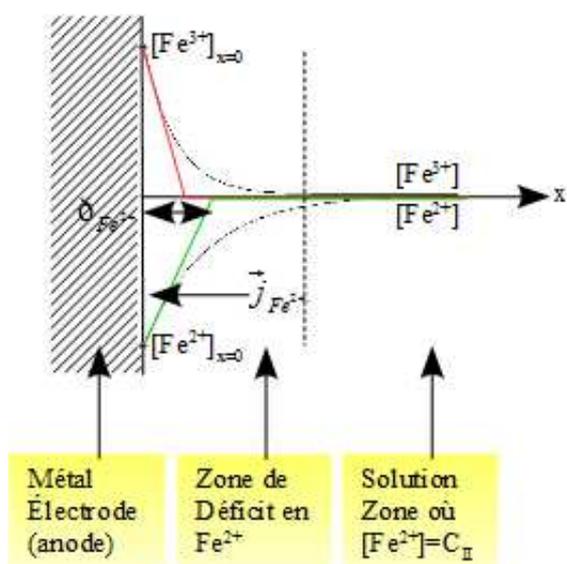


FIGURE 2.7 – Modèle de Nernst

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

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

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

En généralisant nous obtenons les courants de diffusion :

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

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

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

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

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

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

Il y a deux phénomènes :

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

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

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

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

suivi cinétique ou pour faire des dosages.

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

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

### 2.2.3 Cas particulier de l'eau

#### Allure des courbes

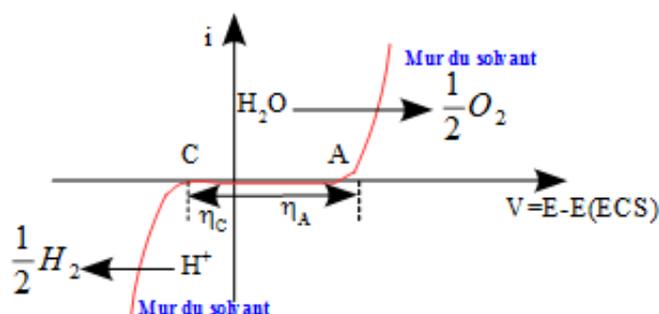


FIGURE 2.8 – Courbes intensité potentiel de l'eau

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

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

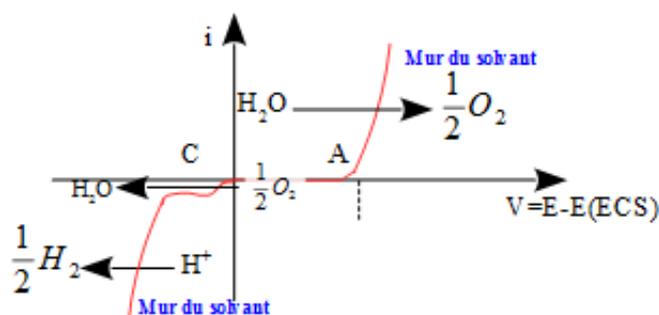


FIGURE 2.9 – Courbes expérimentales intensité potentiel de l'eau

#### Étude des surtensions

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

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

Métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
$\eta_C$ en V	-0.01	-0.09	-0.40	-0.75	-1.04

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

### Domaine d'électroactivité d'un électrolyte

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

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

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

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

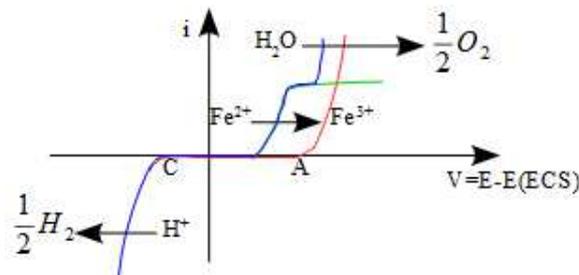


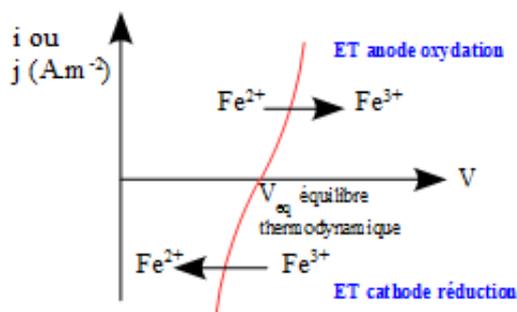
FIGURE 2.10 – Interaction du solvant lors d'une électrolyse

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

## 2.3 Prédiction des réactions

### 2.3.1 Cas d'un système à l'abandon

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



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

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

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

FIGURE 2.11 – Système rapide

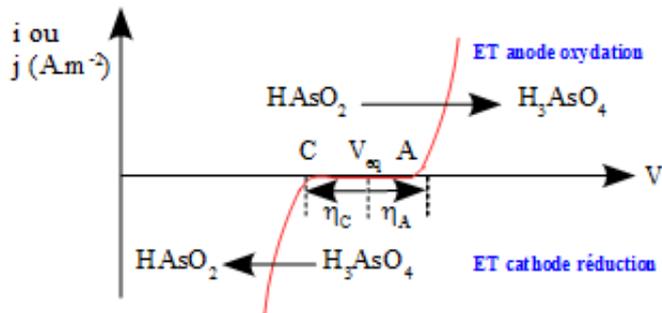


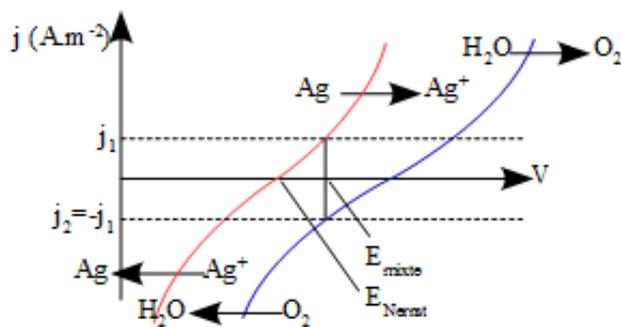
FIGURE 2.12 – Système lent

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

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

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

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



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

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

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

### 2.3.2 Point de fonctionnement récepteur - Prédiction des réactions

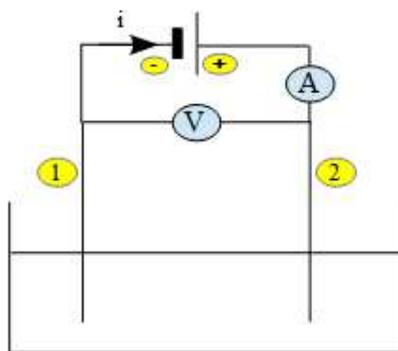


FIGURE 2.14 – Électrolyseur

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

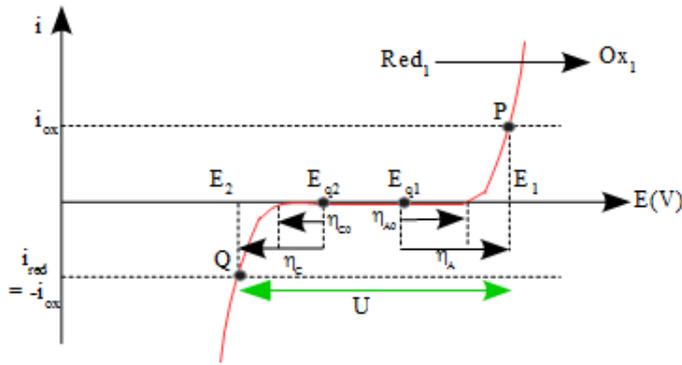
Le générateur extérieur impose le sens de  $i$  donc les réactions aux électrodes. La réaction bilan est l'inverse de la réaction spontanée. On a

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

où  $R_{int}$  est la résistance dynamique - pente locale - et où on a  $E_{q_2} = E_{2Nernst}$  et  $E_{q_1} = E_{1Nernst}$

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

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



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

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

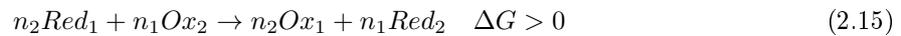
Le régime permanent impose

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

$i$  est le **courant d'électrolyse**.

FIGURE 2.15 – Points de fonctionnement

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



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

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

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

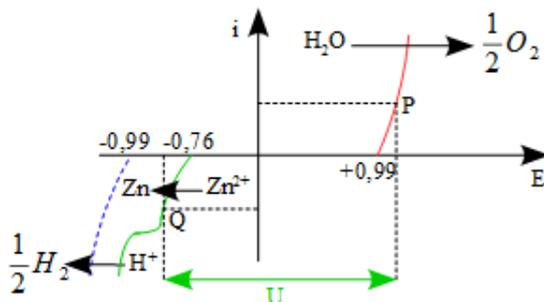
où  $N$  est le nombre de moles

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

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

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

**Exemple**



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

$$\eta_C(H^+/H_2) = -0.750V \text{ sur Al}$$

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$$

$$E_{app}(H^+/H_2 \text{ à } pH = 4) = -0.24V$$

$$E_{app}(O_2/H_2O) = 0.99V$$

$$\eta_A = 0$$

FIGURE 2.16 – Réduction de l'oxyde de Zinc

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

Rem :

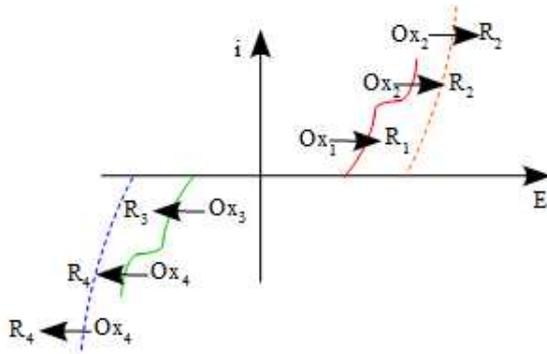


FIGURE 2.17 – Vagues successives

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

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

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

### 2.3.3 Prédiction des réactions en fonctionnement générateur

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

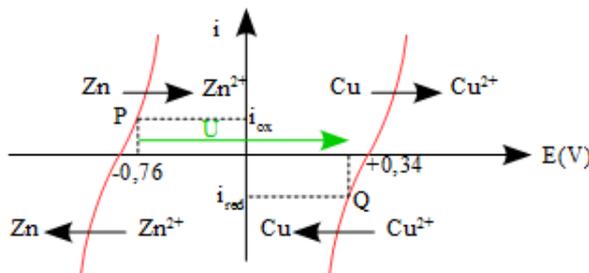
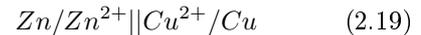


FIGURE 2.18 – Pile Daniell

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



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

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

On a bien sûr  $i_{red} = -i_{ox}$

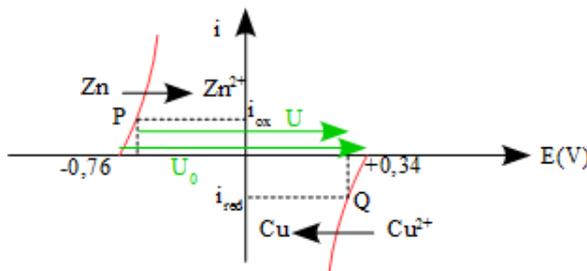


FIGURE 2.19 – Pile Daniell

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

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

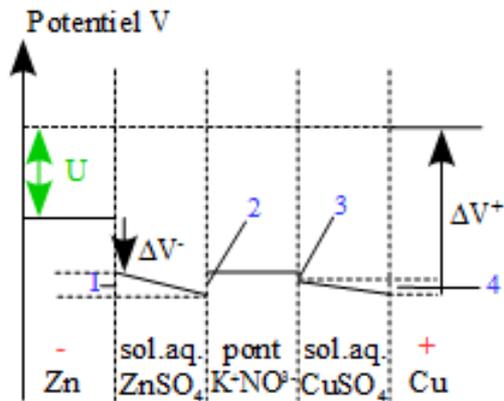
On obtient alors l'expression de la tension délivrée par la pile :

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

On a

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

### 2.3.4 Profil de potentiel dans une cellule



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

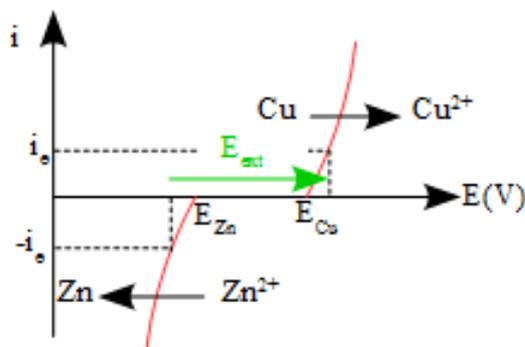
FIGURE 2.20 – Profil de potentiel dans une cellule

## 2.4 Énergie chimique et énergie électrique - Production et stockage

### 2.4.1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

### 2.4.2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

On force la réaction non spontanée par un générateur extérieur.

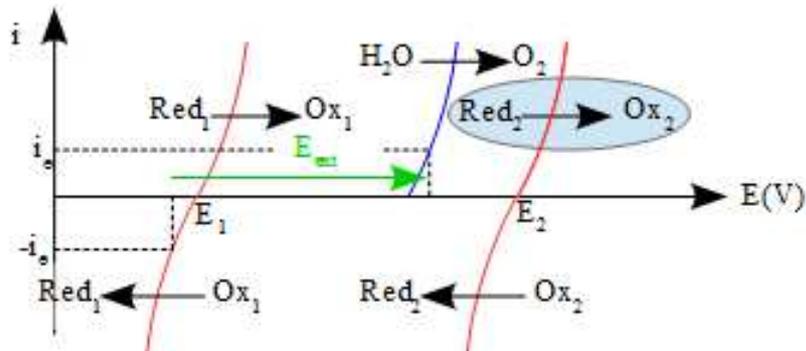


A courant nul, il faut pour recharger  $E_{ext} > E_{fem}$ . Comme il faut faire circuler un courant pour que les réactions aient lieu, il faut  $E_{ext} > U$ .

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

FIGURE 2.21 – Recharge d'un accumulateur

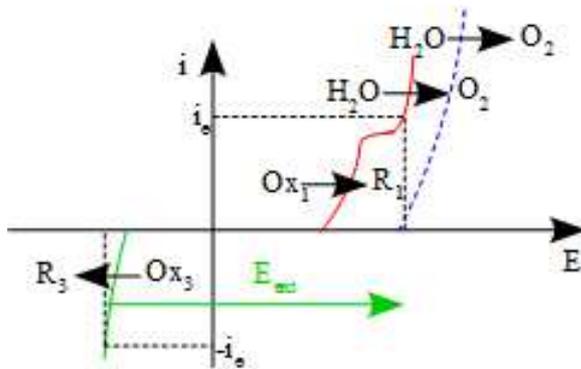
Un accumulateur est non rechargeable si l'un au moins des deux systèmes électrochimiques n'est pas réversible parce qu'une autre réaction s'effectue préférentiellement :



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

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

FIGURE 2.22 – Accumulateur non rechargeable



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

FIGURE 2.23 – Risque de production d' $O_2$

# Chapitre 3

## Phénomènes de corrosion

### 3.1 Généralités

#### 3.1.1 Définition

#### 3.1.2 Conséquences et importance pratique

### 3.2 Corrosion sèche

#### 3.2.1 Aspect thermodynamique

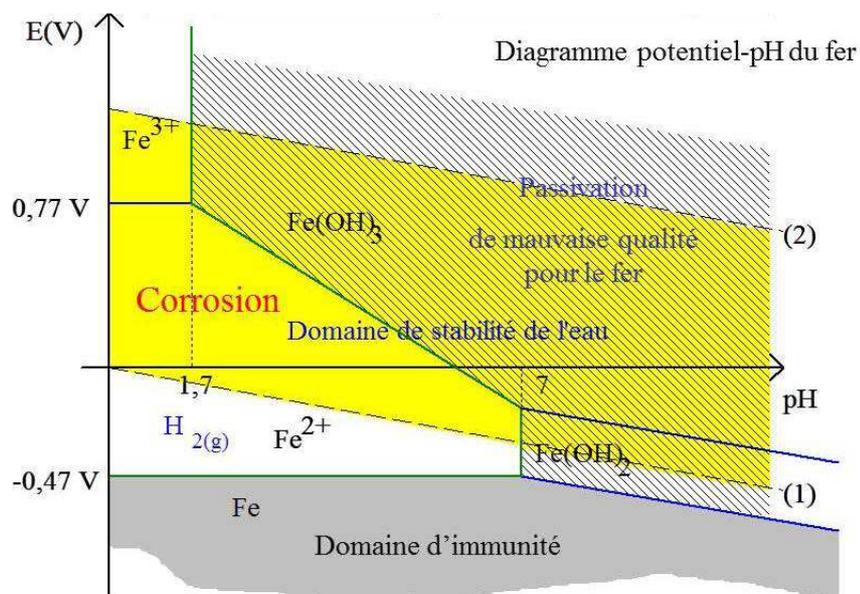
#### 3.2.2 Protection contre la corrosion sèche

### 3.3 Corrosion humide

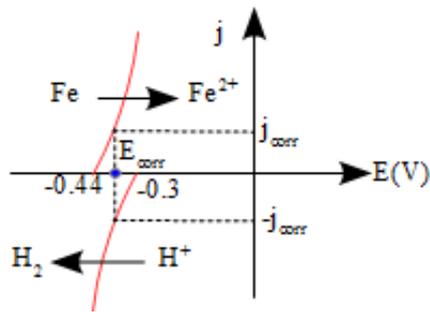
#### 3.3.1 Description sommaire

#### 3.3.2 Facteurs de corrosion

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



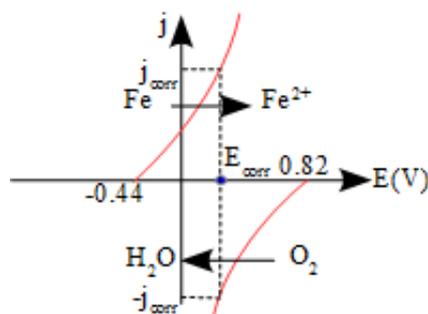
**Point de vue cinétique** Nous allons ici interpréter en terme de courbe  $i = f(V)$ .



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

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

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



Les courbes sont ici modifiées. On a :

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

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

FIGURE 3.2 –  $Fe$  en milieu neutre ou basique

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

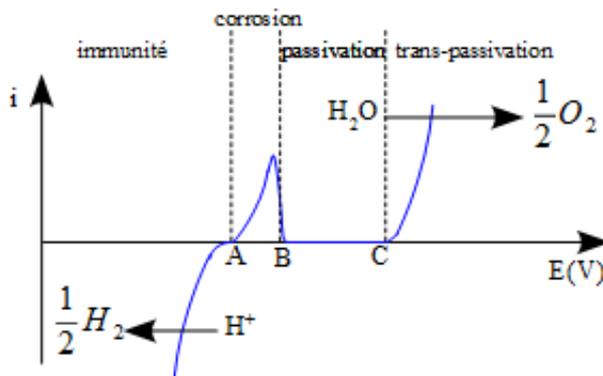


FIGURE 3.3 – Potentiel de Flade

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

### Corrosion différentielle

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

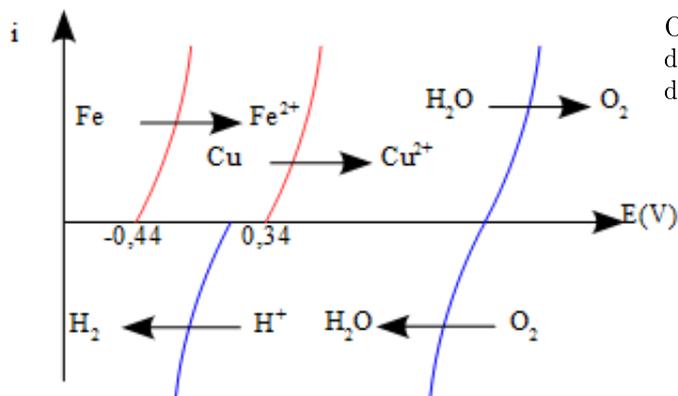
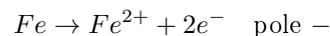


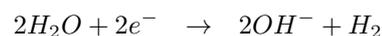
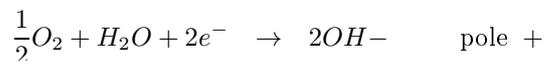
FIGURE 3.4 -  $i = f(V)$  pile  $Fe/Cu$

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

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



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



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

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

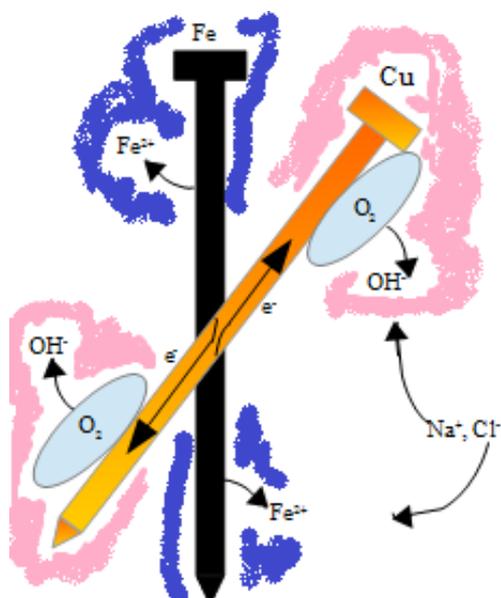


FIGURE 3.5 - Pile  $Fe/Cu$

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

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

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

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

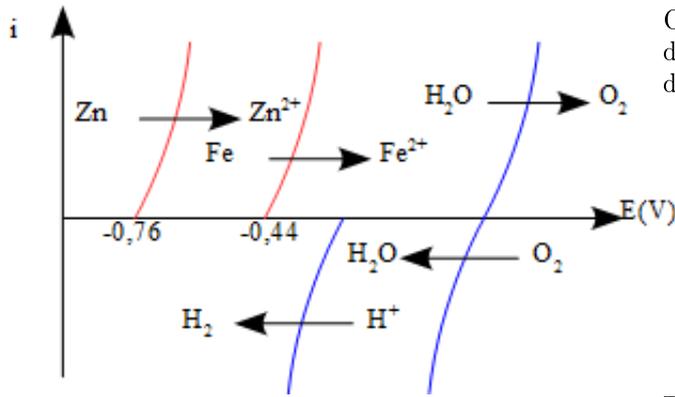
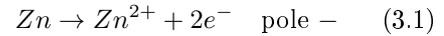


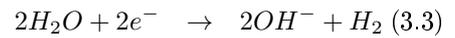
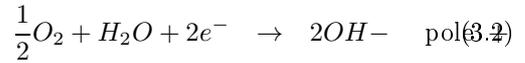
FIGURE 3.6 -  $i = f(V)$  pile  $Fe/Zn$

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

- $Zn$  est l'**anode** :

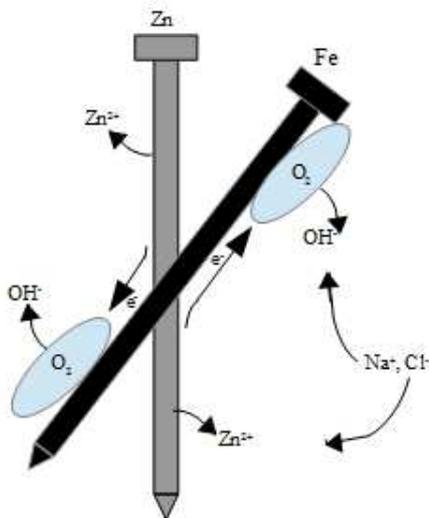


- $Fe$  est la **cathode** :



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

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



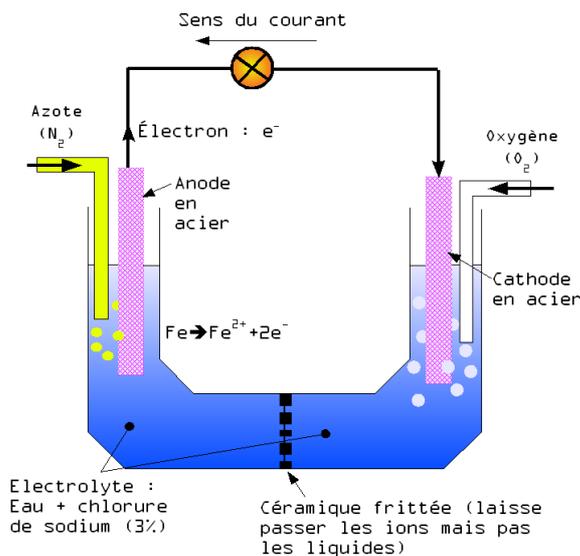
Expérimentalement on observe l'apparition d'un précipité blanc  $Zn(CN)_2$  marqueur de la présence de  $Zn^{2+}$  au voisinage du clou en  $Zn$ .

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

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

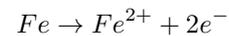
FIGURE 3.7 - Pile  $Fe/Zn$

### Par hétérogénéité de la solution expérience d'Evans



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

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



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

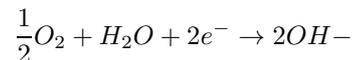
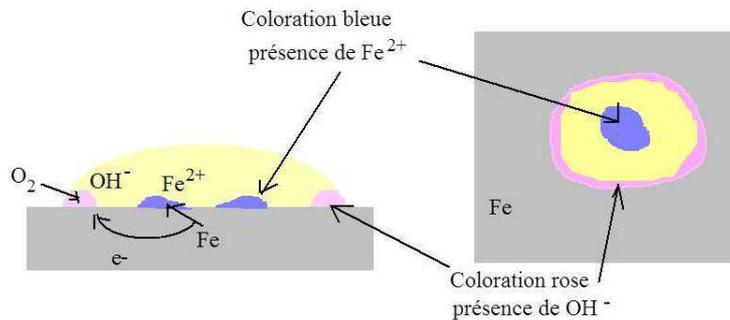


FIGURE 3.8 - Pile d'Evans

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



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

FIGURE 3.9 – Goutte d'Evans

## Conclusion

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

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

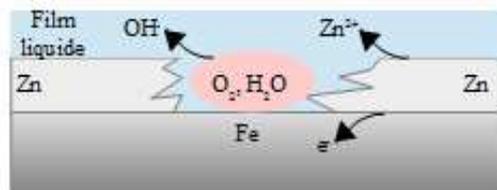
## 3.4 Protection contre la corrosion humide

### 3.4.1 Protection physique - Passivation

#### Protection physique

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

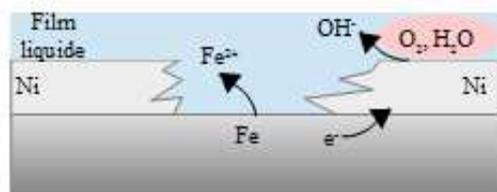
- revêtement non métallique : la corrosion reprend
- revêtement métallique plus réducteur que le fer :



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

FIGURE 3.10 – Cas du revêtement en zinc

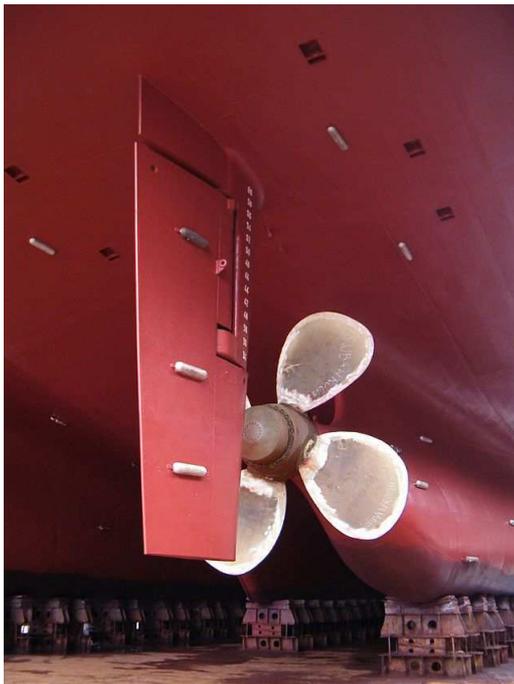
- revêtement métallique moins réducteur que le fer :



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

FIGURE 3.11 – Cas du revêtement en nickel

### 3.4.2 Protection électrochimique



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

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

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

FIGURE 3.12 – Protection de coques de navires

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

#### Protection cathodique par anode sacrificielle

