

Electrochimie des solutions aqueuses

Aspect thermodynamique :
potentiels de NERNST et diagrammes E-pH

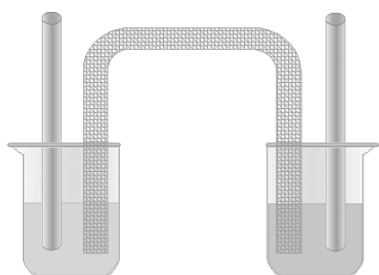
Aspect cinétique :
intensité du courant échangé et vitesse de réaction

Corrosion :
Causes et protection

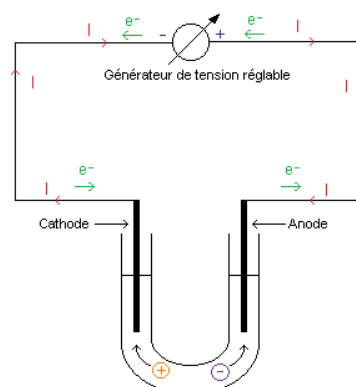
Convertisseurs d'énergie :
Piles et accumulateurs

Oxydo-réduction en solution aqueuse

Echanges énergétiques entre un système chimique et un « opérateur électrique »

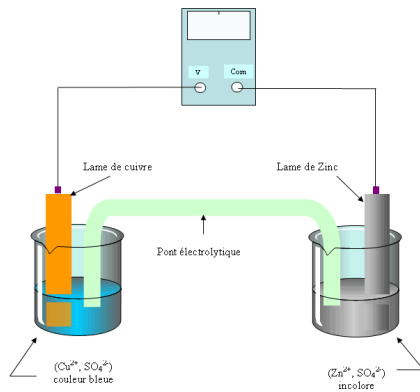


Lorsque deux « demi-piles » sont symétriques (*même électrode dans une même solution d'entités en mêmes concentrations*), un opérateur électrique extérieur qui choisirait de court-circuiter cette pile ne déséquilibrerait rien. Aucun courant ne passerait par le fil et aucune puissance ne serait échangée entre l'opérateur et le système chimique.

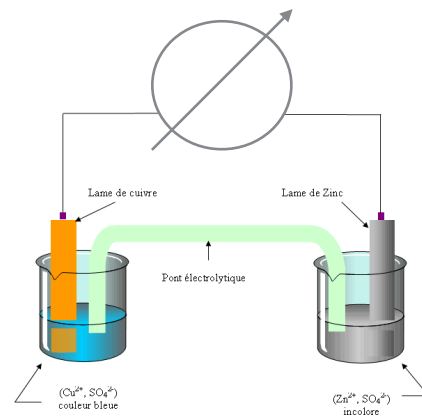


Si l'opérateur électrique extérieur décide de déséquilibrer la situation en imposant une différence de potentiel extérieure, il ne pourra fournir de la puissance électrique que si un courant traverse le circuit série. Il faudra donc imposer un déséquilibre suffisant pour provoquer des réactions électrochimiques. Dans une cuve à électrolyse, il faudra dépasser une force contre-électromotrice liée aux réactions redox envisageables.

Echanges énergétiques entre un système chimique et un « opérateur électrique »



Lorsque deux « demi-piles » sont différentes, on mesure une différence de potentiel non nulle au voltmètre (*traduisant le déséquilibre chimique d'une réaction spontanée envisageable*). Si on relie les deux par un fil électrique, cette fois le déséquilibre électrochimique entre la pile et le court-circuit induira au contraire une forte intensité et donc une puissance échangée élevée jusqu'à consommation totale d'un réactif.



De la même manière que précédemment, on peut choisir un générateur de tension réglable comme interacteur électrique imposant la ddp. On peut deviner que c'est en fixant la tension à la valeur lue sur le voltmètre que l'équilibre entre le système chimique et l'extérieur sera réalisé. De part et d'autre de cette valeur, on aura une intensité positive ou négative et une réaction chimique se faisant dans un sens ou l'autre.

DDP d'équilibre avec un interacteur électrique

Un travail électrique peut donc être échangé entre la pile et l'opérateur électrique extérieur lors du transfert de charge d'une électrode à l'autre et donc d'un potentiel à l'autre (la différence de potentiel à la frontière du système chimique étant fixée par la tension U imposée par l'opérateur extérieur). Lorsque la charge infinitésimale dq entre dans le système chimique au potentiel électrique $V_{\text{entrée}}$ et ressort au potentiel V_{sortie} , celui-ci a reçu un travail infinitésimal d'échange :

$$\delta W_{nc} = dq \cdot (V_{\text{entrée}} - V_{\text{sortie}})$$

$$\text{avec } U \equiv (V_{\text{entrée}} - V_{\text{sortie}})$$

$$\delta W_{nc} = U \, dq$$

On a montré dans le chapitre Tchi-1 qu'à pression et température constante,

la variation infinitésimale d'enthalpie libre vérifiait :

$$dG_{p,T} = \delta W_{nc} - T \delta S^p \text{ soit un travail électrique max récupérable } \boxed{\delta W_{elec} \equiv -\delta W_{nc} \leq -dG_{T,p}}$$

$$\text{avec la tension } U : dG_{p,T} = U \, dq - T \delta S^p$$

$$\text{ou bien } T \delta S^p = U \, dq - dG_{p,T}$$

ainsi si $dG_{p,T} = U \, dq = -\delta W_{elec}$ alors $\delta S^p = 0$: système électrochimique à l'équilibre

Notons $(E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}})$ cette valeur particulière de U caractéristique du déséquilibre chimique :

$$dG_{p,T} = (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) \, dq$$

DDP d'équilibre avec un interacteur électrique

Puisqu'une entropie produite est toujours positive (ou nulle), le cas général correspond donc à l'inégalité :

$$U dq - dG_{p,T} \geq 0 \quad \text{ou} \quad U dq - (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) dq \geq 0$$

$$\text{ou encore : } (U - (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}})) dq \geq 0$$

$$\text{deux cas de figure : } \begin{cases} U > (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) \Rightarrow dq > 0 : \text{l'opérateur extérieur impose le sens} \\ U < (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) \Rightarrow dq < 0 : \text{le système chimique impose le sens} \end{cases}$$

Lorsque la réaction chimique impose le sens du courant, elle a lieu dans son sens chimique spontané :

$$dG_{p,T} = (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) dq$$

$$\text{avec } dq = (-n d\xi) \cdot F < 0$$

$$\text{or } dG_{p,T} \equiv \Delta_r G(T, p) d\xi$$

$$\text{soit en notant } \Delta E \equiv (E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}}) \text{ (tension à vide)}$$

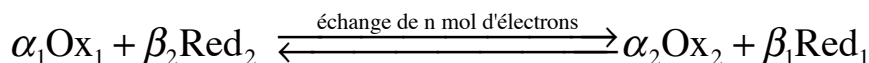
$$\Delta_r G d\xi = -\Delta E n F d\xi$$

$$\boxed{\Delta_r G = -n F \cdot \Delta E} \quad \text{avec } \Delta_r G < 0 \text{ et } \Delta E > 0$$

- Relation généralisable au sens inverse du sens spontané où $\Delta_r G > 0 \Rightarrow \Delta E < 0$
- Cas particulier des conditions standard : $\Delta_r G^\circ = -n F \Delta E^\circ$

Equation de Nernst

Ecrivons une forme générique d'équation d'oxydo-réduction entre deux couples Redox :



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$$

$$-n F \cdot \Delta E = -n F \cdot \Delta E^\circ + RT \ln Q$$

$$-n F \cdot \Delta E = -n F \cdot \Delta E^\circ + RT \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right)$$

$$E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2} a(\text{Red}_1)^{\beta_1}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2} a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}} \right)$$

donc on obtient une grandeur constante quelquesoit le couple redox :

$$E_1 - E_1^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_1)^{\alpha_1}}{a(\text{Red}_1)^{\beta_1}} \right) = E_2 - E_2^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_2)^{\alpha_2}}{a(\text{Red}_2)^{\beta_2}} \right) = \text{Cte}$$

On choisit cette constante nulle pour obtenir l'équation de Nernst :

$$\boxed{E_i = E_i^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{Ox}_i)^{\alpha_i}}{a(\text{Red}_i)^{\beta_i}} \right)}$$

Mesures électriques de grandeurs thermodynamiques

Par ailleurs, la grandeur tension est une des grandeurs les plus faciles à mesurer précisément. Ainsi en plaçant un générateur de fem (réglable) en opposition sur la pile, on peut obtenir E et donc les grandeurs de réaction associées puisque :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= -n.F \Delta E^\circ \\ \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T}\right)}{dT} &= \frac{d\left(\frac{-n.F \Delta E^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} \Rightarrow \begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= n.F \cdot \left(T \frac{d\Delta E^\circ}{dT} - \Delta E^\circ\right) \\ \Delta_r S^\circ(T) &= n.F \cdot \frac{d\Delta E^\circ}{dT} \end{aligned} \\ \frac{d(\Delta_r G^\circ(T))}{dT} &= \frac{d(-n.F \Delta E^\circ)}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T) \end{aligned}$$

Il suffit de mesurer la fem et sa variation avec la température au voisinage d'une température T donnée.

Diagrammes de prédominance redox **(rappels de PTSI)**

Exemples types de frontières

- Prédominance : couple $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
- Existence (premier cristal) : couple $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}(\text{s})$
- Prédominance des activités : couple $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$

Diagrammes de prédominance redox

Diagramme E/pH du Fer

espèces envisagées : $\text{Fe}_{(s)}$ $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

constantes thermodynamiques :

$$E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$$

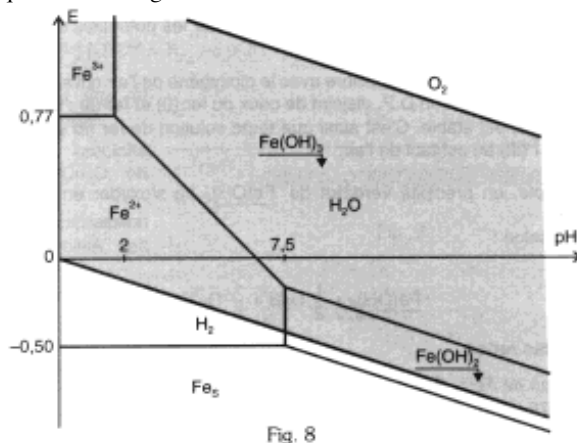
$$E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = +0,77 \text{ V}$$

$$\text{pKs}_1(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = 15$$

$$\text{pKs}_2(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}) = 38$$

convention de tracé : pour toute espèce en solution $c=0,01 \text{ mol/l}$

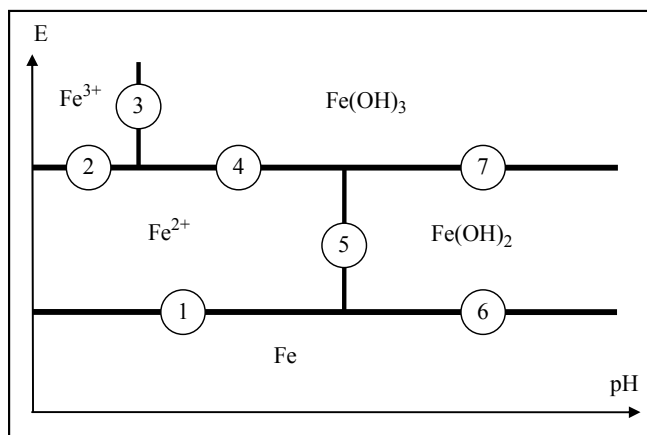
Retrouver les équations du diagramme :



Diagrammes de prédominance redox

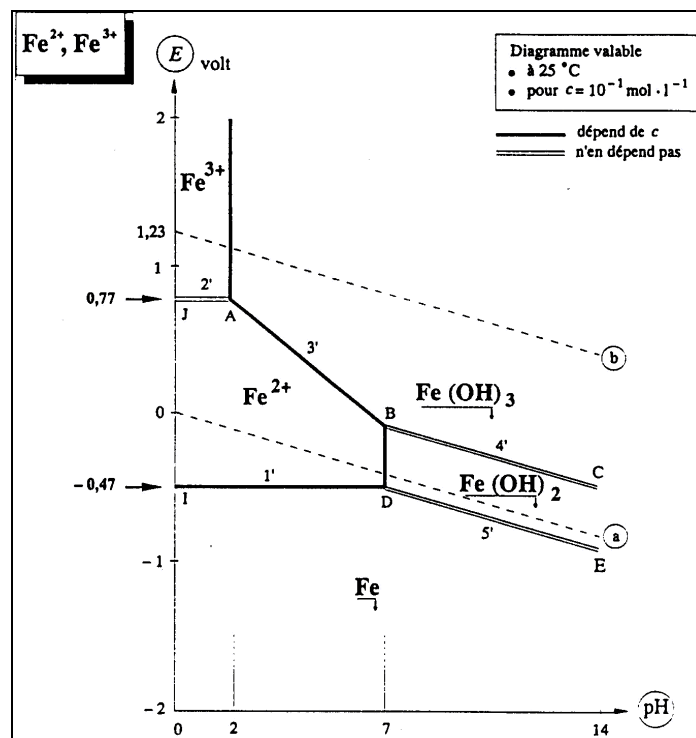
Diagramme E/pH du Fer

	n.o	
	↑	
+III		Fe^{3+} $\text{Fe}(\text{OH})_3$
		—
+II		Fe^{2+} $\text{Fe}(\text{OH})_2$
		—
0		Fe



Diagrammes de prédominance redox

Diagramme E/pH du Fer



Diagrammes de prédominance redox

Diagramme E/pH du Zinc

espèces envisagées : $\text{Zn}_{(\text{s})}$, $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$

constantes thermodynamiques :

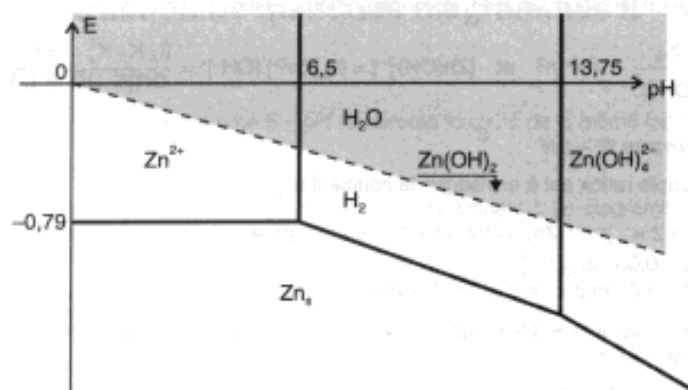
$E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

$\log(\beta_4) = 15,5$ pour $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(\text{aq})}$

$\text{pKs}(\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}) = 16$

convention de tracé : pour toute espèce en solution $c = 0,1 \text{ mol/l}$

Retrouver les équations du diagramme :



Diagrammes de prédominance redox

Diagramme E/pH du Cuivre

espèces envisagées : $\text{Cu}_{(s)}$ $\text{Cu}^+_{(aq)}$ $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$

constantes thermodynamiques :

$$E_1^\circ(\text{Cu}^+_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}) = +0,52 \text{ V}$$

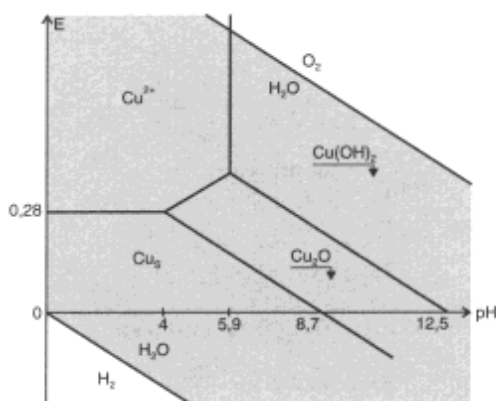
$$E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}^+_{(aq)}) = +0,16 \text{ V}$$

$$\text{pKs}_1(\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}) = 14 \text{ pour l'équilibre } \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$$

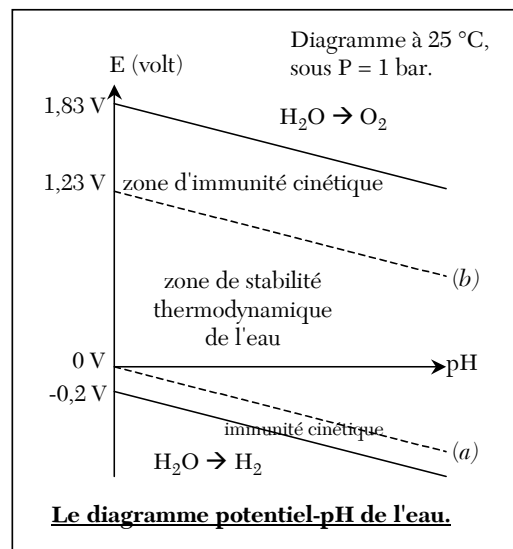
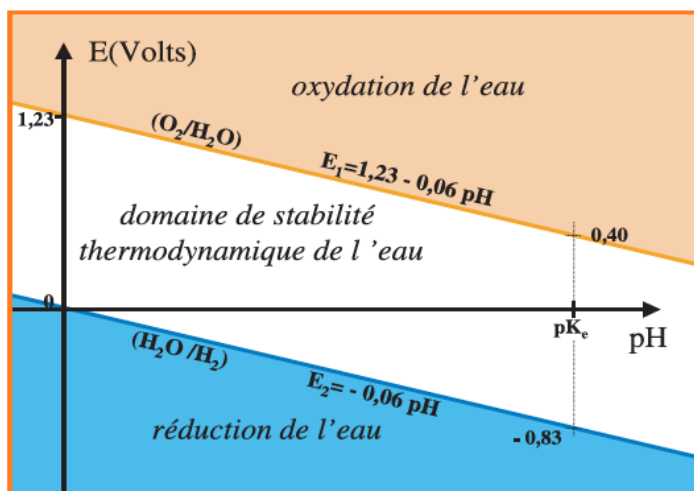
$$\text{pKs}_2(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 18,2$$

convention de tracé : pour toute espèce en solution $c=0,01 \text{ mol/l}$

Retrouver les équations du diagramme :

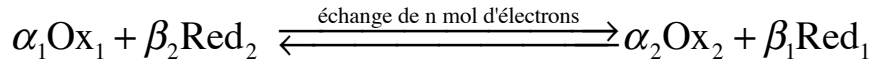


Diagrammes de prédominance redox



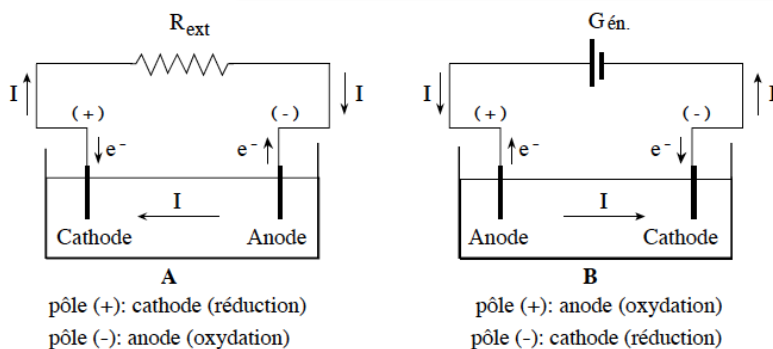
Intensité du courant et vitesse de réaction

L'intensité électrique est une mesure indirecte de la vitesse de réaction s'il n'y a qu'une réaction d'oxydo-réduction en cours :



En effet, puisque n moles d'électrons sont échangées pour une mole d'avancement de cette seule réaction d'oxydo-réduction l'intensité du courant débité par l'électrode positive (1) (siège de la réduction cathodique) et entrant dans l'électrode (2) (siège de l'oxydation anodique) s'écrit :

$$i(t) = \frac{dq}{dt} = \frac{n.d\xi.F}{dt} = n.F.V. \left(\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \right) \boxed{= n.F.V.v(t)}$$



Quelque soit le fonctionnement (générateur électrique ou récepteur électrique) l'intensité électrique entre dans le système chimique par l'anode : on définit positivement l'intensité anodique et négativement l'intensité cathodique.

Pile Daniell hors équilibre

Soit l'exemple de la pile Daniell constituée par deux électrodes: l'une de Zn plongeant dans une solution de ZnSO_4 et l'autre de Cu plongeant dans une solution de CuSO_4 , les deux solutions étant séparées par une paroi poreuse évitant ainsi le mélange de celles-ci.

Les réactions spontanées aux électrodes sont:

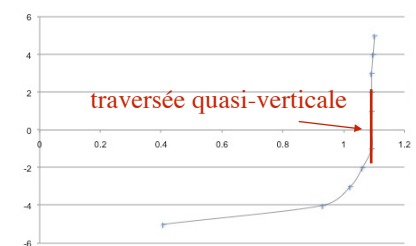
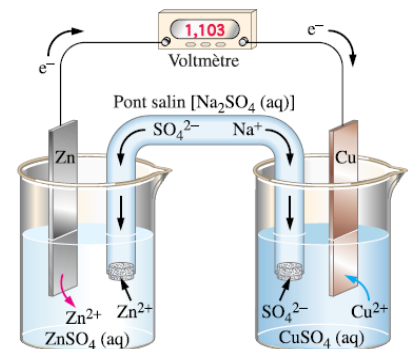
- **oxydation anodique du zinc (électrode -):**
 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$, $E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$
- **réduction cathodique de Cu^{2+} (électrode +):**
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$, $E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$

(par rapport à l'électrolyse, on constate l'inversion des polarités des cathode et anode).

-Cette pile est « équilibrée » avec l'extérieur si on lui oppose une fem de d'**exactement 1,1 V** et elle ne débite alors aucun courant.

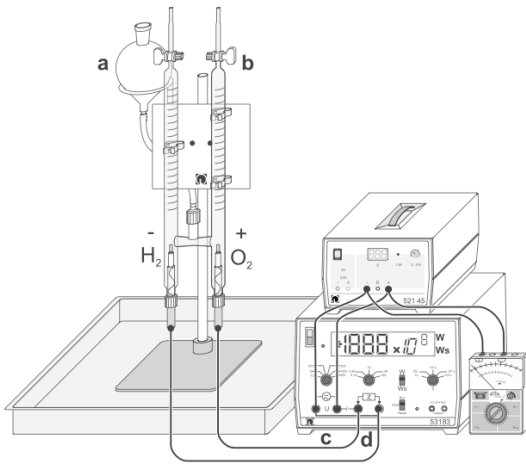
-Si on place un voltmètre (d'impédance considérable), on est alors dans une situation de déséquilibre et donc de sens spontané de fabrication de Cu aux dépens de Zn mais à une vitesse extrêmement réduite (quasi-statique)

-Si on place un générateur de fem réglable et de faible impédance interne, dès que l'on s'éloigne (même très peu) de part et d'autre de cette valeur de 1,1V, l'intensité prend très vite une valeur mesurable et l'allure de la caractéristique $i(U)$ de ce générateur est représentée ci-contre.



(On observe clairement une limitation progressive du courant pour les intensités négatives malgré une accentuation du déséquilibre (phénomène de diffusion des espèces que nous décrirons par la suite))

Electrolyseur hors équilibre



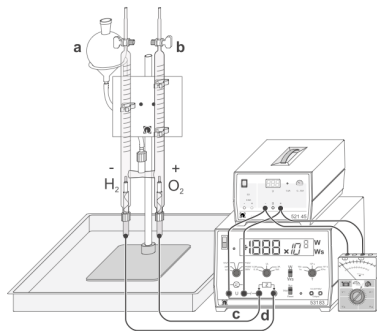
Le montage ci-contre correspond à un montage d'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique (environ 1 mol/l). Il est utilisé pour mesurer la constante de Faraday (96485C/mol) et donne des résultats à moins de 5% d'écart relatif.

On travaille sous tension constante de 30V pendant environ 5 minutes et les mesures de volumes de gaz produits, la lecture au joulemètre du travail électrique fourni et la mesure des valeurs de pression et température conduisent à la constante de Faraday.

Avant de soumettre les deux électrodes de platine à une différence de potentiel extérieure, le système chimique est parfaitement symétrique et l'augmentation progressive de la tension ne produit aucune réaction chimique visible avant de dépasser environ **1,8 V**.

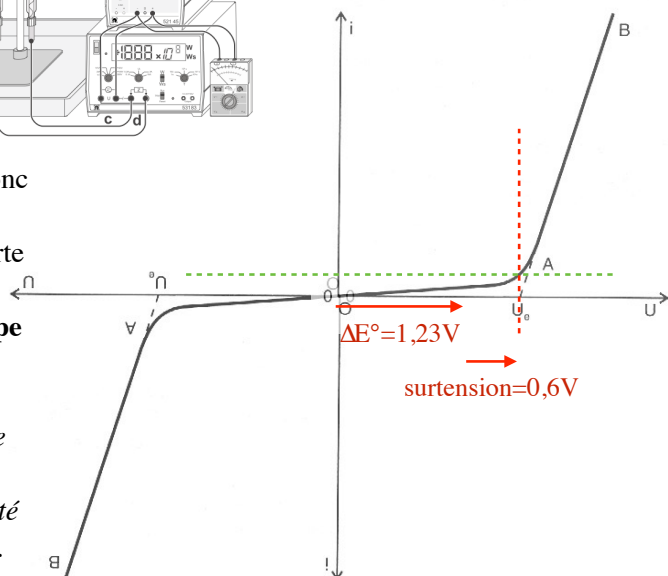
L'identification des gaz produits (H_2 et O_2 : $(E^\circ_{O_2/H_2O} - E^\circ_{H^+/H_2} = 1,23 \text{ V})$) permet donc d'estimer une **surtension d'environ 0,6 V**. Ce qui correspond à une somme de barrières de potentiel supplémentaires non-négligeables. La transformation chimique (si elle a lieu pour des tensions comprises entre 1,23 et 1,8 V) est **extrêmement lente puisque le courant est ultra faible**.

Electrolyseur hors équilibre



Pour que la réaction chimique ait lieu, il faut donc compter avec une surtension due à des phénomènes irréversibles aux électrodes de sorte que l'on ne puisse envisager un déséquilibre infinitésimal donnant lieu à une réaction. **Ce type de système est appelé « système lent ».**

En fait la surtension est a priori la différence dépendante de l'intensité débitée mais on utilise souvent le terme pour le seuil (partie indépendante de i) qui est défini pour une densité de courant seuil (en A/m^2) fixée arbitrairement. Cette surtension dépend non seulement des réactions aux électrodes mais de la nature des électrodes.

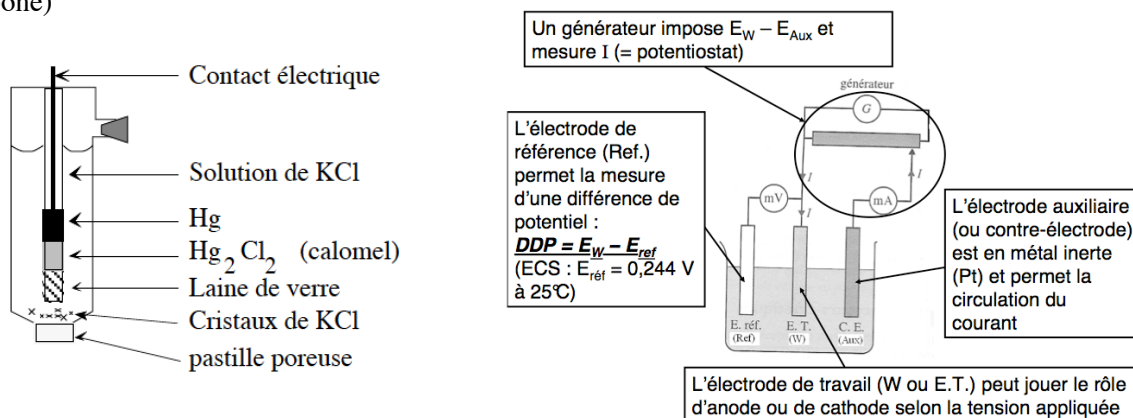


Potentiels d'électrodes

Comme pour l'expression des potentiels thermodynamiques de couples redox, on souhaite séparer les demi réactions : l'oxydation ayant lieu sur l'anode (d'un matériau donné qui n'est pas nécessairement impliqué dans la 1/2 réaction chimique) et la réduction sur la cathode.

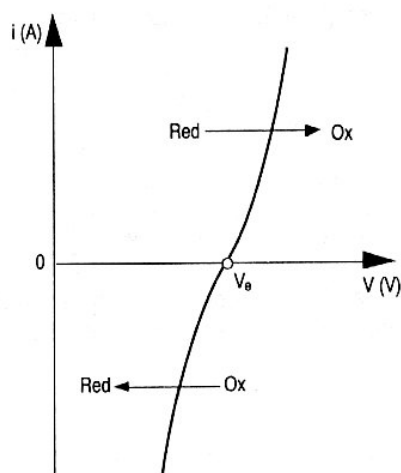
Il nous faut donc en plus de l'électrode étudiée (**électrode de travail**) :

- une **électrode** ayant un potentiel **de référence** pour lire au voltmètre le potentiel de l'électrode de travail. On aurait pu utiliser la référence officielle des potentiels standard : l'électrode à hydrogène. On lui préfère l'électrode au calomel (+0,244V) plus facile à mettre en oeuvre.
- une **contre-électrode (ou électrode auxiliaire)** qui constitue le demi-système complémentaire permettant de consommer les électrons fournis par l'électrode de travail ou de fournir les électrons consommés par l'électrode de travail. Il s'agit souvent d'un électrode de Platine (parfois de Carbone)



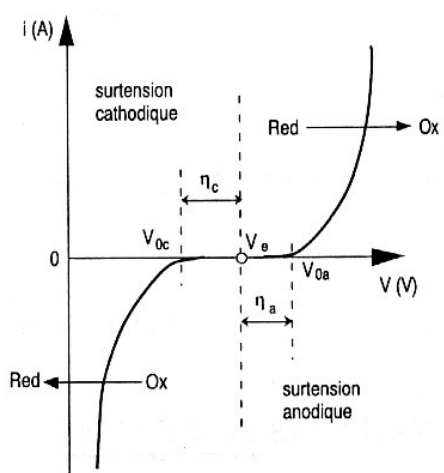
Courbes intensité-potentiel

On peut ainsi séparer les participations au courant des différentes réactions anodiques et cathodiques en mesurant le potentiel d'une demi-réaction sur une électrode donnée en fonction du courant reçu ou cédé. On obtient des courbes intensité-potentiel suivant le type de système « rapide » ou « lent » :



système « rapide »

les « sur-potentiels » sont négligés.



système « lent »

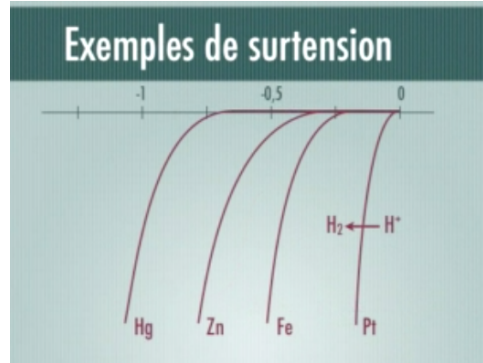
les « sur-potentiels » anodique et cathodiques ne sont pas du tout négligeables (et a priori non symétriques)

Valeurs de « surtensions » anodiques et cathodiques

Les valeurs de surtension (« sur-potentiels » anodiques et cathodiques) seront toujours données pour une réaction **sur une électrode donnée**.

Par exemples pour les couples de l'eau, O_2/H_2O et H_2O/H_2 présentent des surtensions différentes suivant la nature de celle-ci.

Pour H^+/H_2 :



métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	Zn	Hg
η_c , en V	- 0,01	- 0,09	- 0,40	- 0,75	- 1,04

La surtension anodique du couple O_2/H_2O est environ 0,5 V pour la plupart des métaux sauf le titane pour lequel il vaut 1,5 V.

Expression des DDP mesurées ΔU_g et $\Delta U'_{él}$

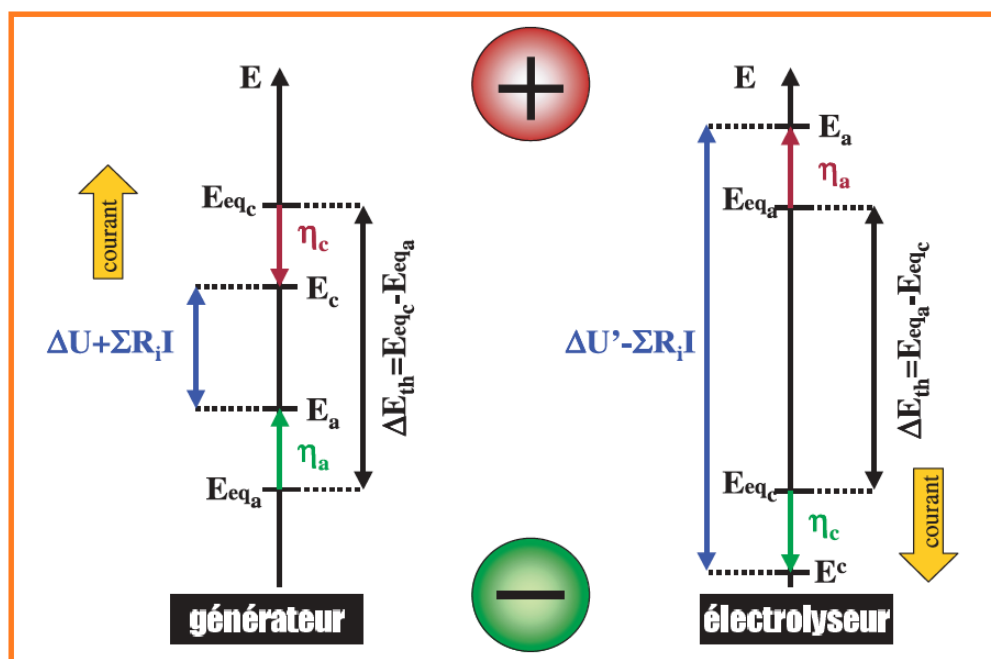
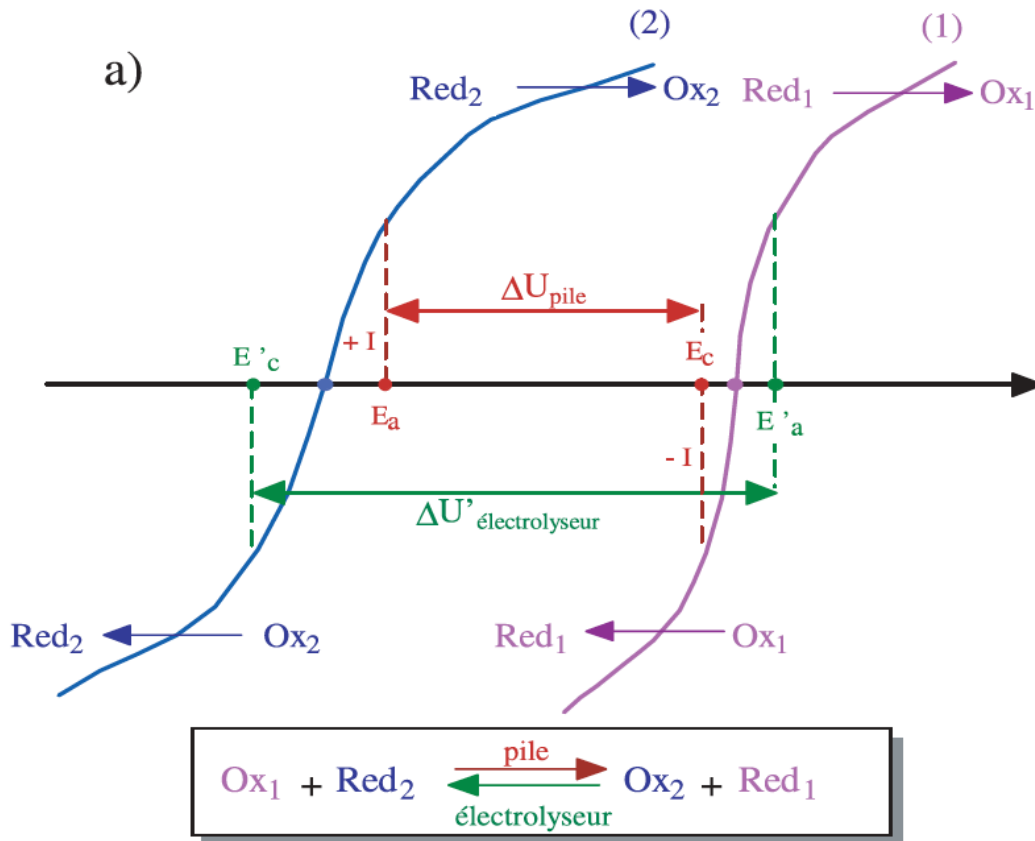


Figure 2 - Différence de potentiel aux bornes d'un générateur ou d'un électrolyseur (η_a et η_c ont été prises arbitrairement égales). La flèche indique le sens d'écoulement du courant dans la cellule.

Courants associés aux DDP



De $i=f(V)$ à $i=f(U)$

Cas d'un fonctionnement en générateur

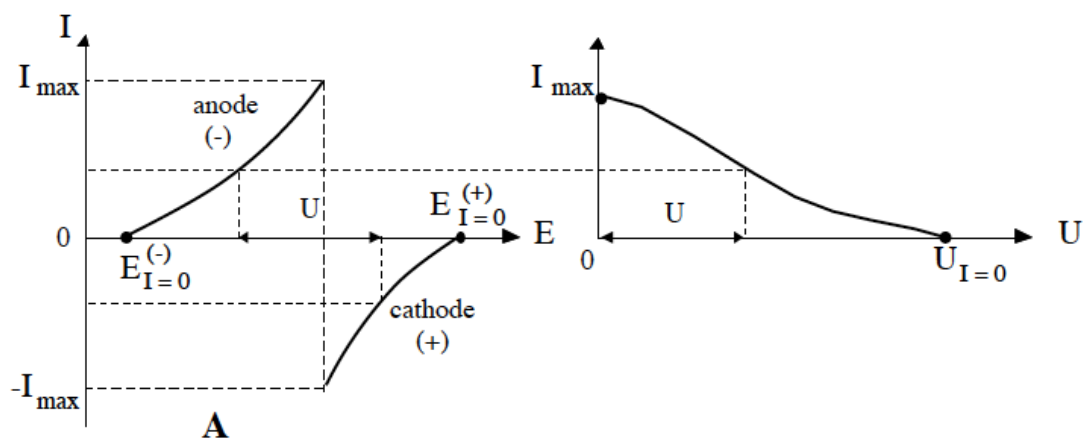


Fig. 5: Caractéristiques stationnaires pour un générateur électrochimique en décharge.

A- courbes courant, tension des deux électrodes,

B- courbe courant, ddp aux bornes du générateur.

Les échelles d'intensité sont considérablement « écrasées »

De $i=f(V)$ à $i=f(U)$

Cas d'un fonctionnement en électrolyseur ou accumulateur

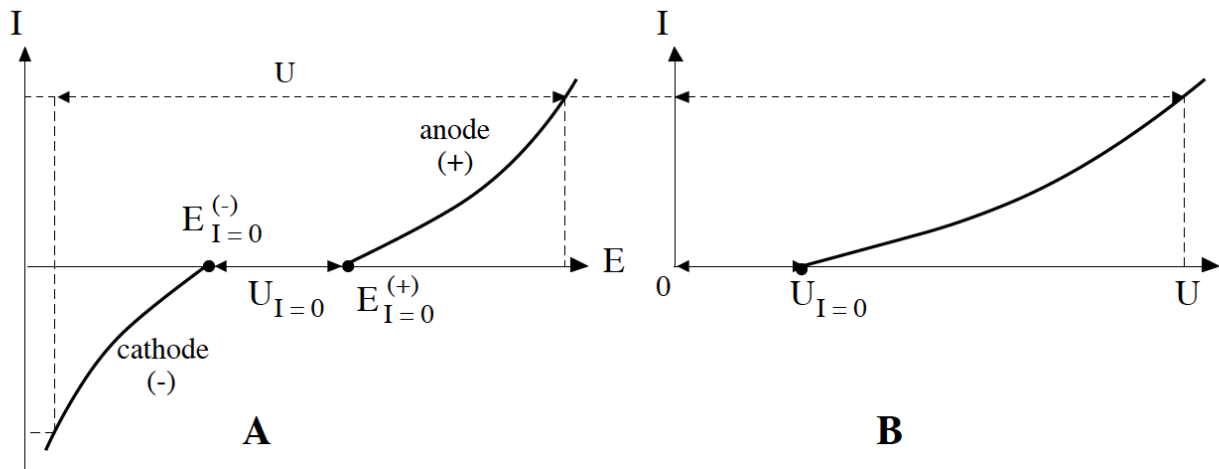
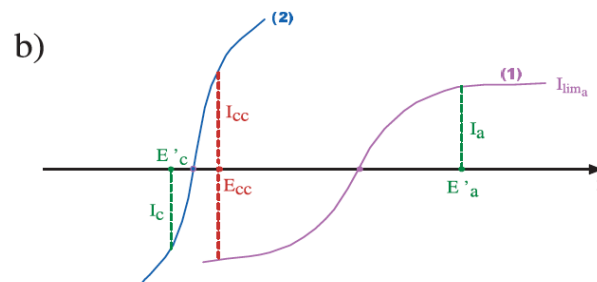


Fig. 6: Caractéristiques stationnaires pour une cellule d'électrolyse ou un accumulateur en charge. A- courbes courant, tension des électrodes, B- courbe courant, ddp aux bornes de la cellule d'électrolyse ou du générateur.

Les échelles d'intensité sont considérablement « écrasées »

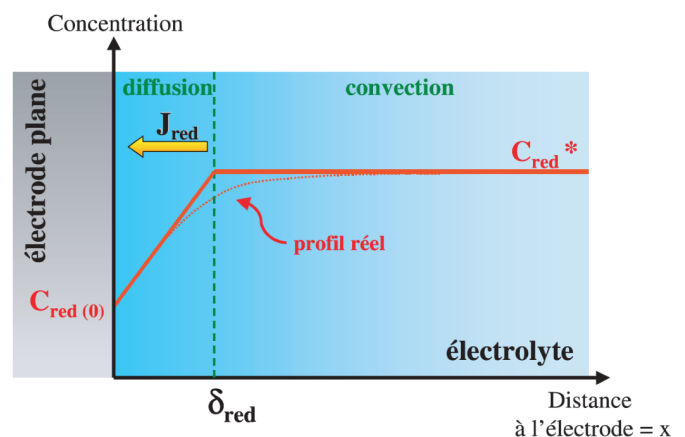
Limite de diffusion : saturations en intensité



b) Mise en évidence d'un courant limité par le transport de matière dans un électrolyseur et d'un courant de court-circuit dans une pile.

Le transport en solution de particules chargées devant réagir en surface d'électrode est généralement décrit comme la somme de trois contributions au flux particulaire :

- **la migration** due au gradient de potentiel électrostatique en solution
- **la convection** qui généralement devient très faible au voisinage immédiat de l'électrode
- **la diffusion** de l'entité due au gradient de concentration de l'espèce dans la couche de Nernst



Limite de diffusion : saturations en intensité

En appelant C_s la concentration au sein de la solution et C_{el} la concentration à la surface de l'électrode, le courant de diffusion est donc proportionnel à la différence ($C_s - C_{el}$)

$$i_D = k_D(C_s - C_{el})$$

k_D : coefficient de proportionnalité.

On voit que le courant de diffusion, donc le courant d'électrolyse dans les conditions adoptées, tend vers une limite lorsque C_{el} tend vers 0 (migration beaucoup plus rapide que la diffusion) : $i_{limite} = k_D C_s$ c'est le courant-limite de diffusion.

Il se produit alors **un phénomène de saturation d'intensité**.

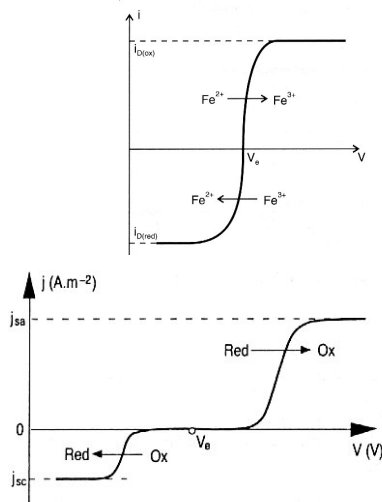


Figure XXII-3
Saturation anodique et cathodique.

Cette limite est donc proportionnelle à la concentration en solution et **n'apparaîtra donc jamais dans le cas où le réactif est le solvant. Il n'intervient pas non plus dans le cas où le réactif est à l'état solide sur l'électrode (oxyde ou sel conducteur)** car il n'y a pas de phénomène de diffusion. (attention au cas des amalgames où le métal peut se dissoudre dans du mercure par exemple : diffusion).

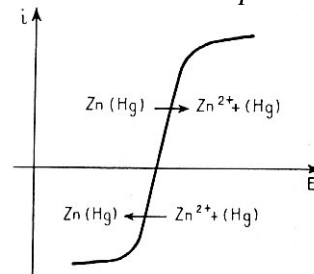
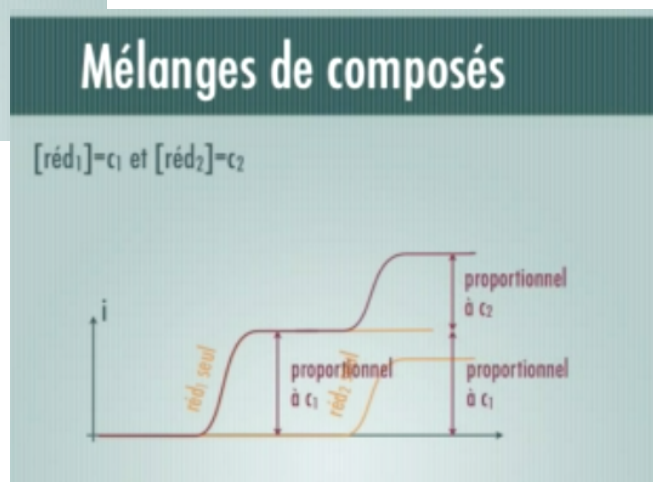
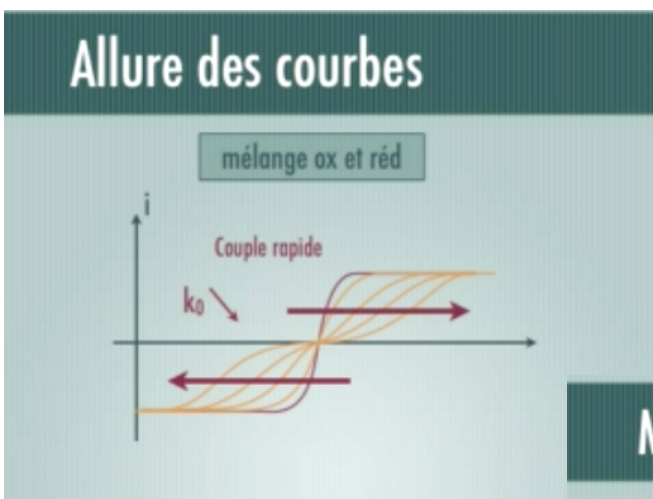


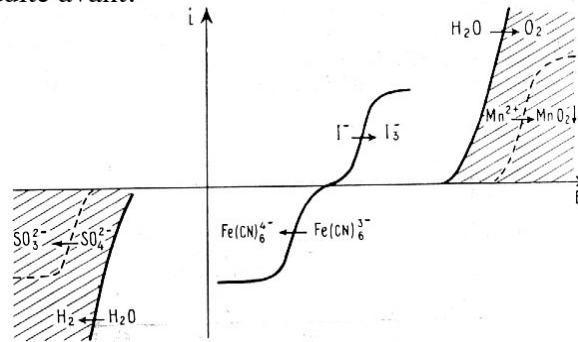
Fig. 68. — Courbe $i = f(E)$ dans le cas d'un amalgame.

Limite de diffusion : saturations en intensité



Limitations des potentiels d'électrode en solution aqueuse : le « mur de l'eau »

On peut donc classer les oxydants et les réducteurs en solution dans l'eau par la position de leurs courbes intensité-potentiel par rapport à celles de l'eau. Ainsi **tous les oxydants dont la courbe est située à droite de celle de H_2O peuvent être réduits dans l'eau**; c'est le cas de $Fe(CN)_6^{3-}$ par exemple. Par contre, **ceux dont la courbe serait située à gauche de celle de l'eau (partie hachurée) ne peuvent être réduits qu'après H_2O** . Par exemple, SO_4^{2-} n'est pas réductible en solution aqueuse, l'eau est réduite avant.



On dit parfois que les premiers sont « électroactifs » les seconds sont « non électroactifs » ou indifférents.

Il en résulte que l'on ne peut réaliser une électrolyse en solution aqueuse que si seul l'électrolyte est électroactif, c'est-à-dire si l'eau n'intervient pas, soit à $pH=0$:

$$\eta_c(H_2) < V < 1,23 + \eta_a(O_2)$$

Phénomènes de corrosion aspect thermodynamique

Utilisant les diagrammes de Pourbaix ($E(pH)$), on définit des **domaines de corrosion, passivité et immunité** (les frontières étant calculées pour des concentrations d'espèces solutées à 10^{-6} mol/l

- **domaine de la corrosion** : c'est la région du $E - pH$ où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration faible conventionnelle de 10^{-6} mol.l⁻¹). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. Dans tout ce domaine, le métal ne peut pas s'oxyder et donc il n'y a pas corrosion. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

Phénomènes de corrosion

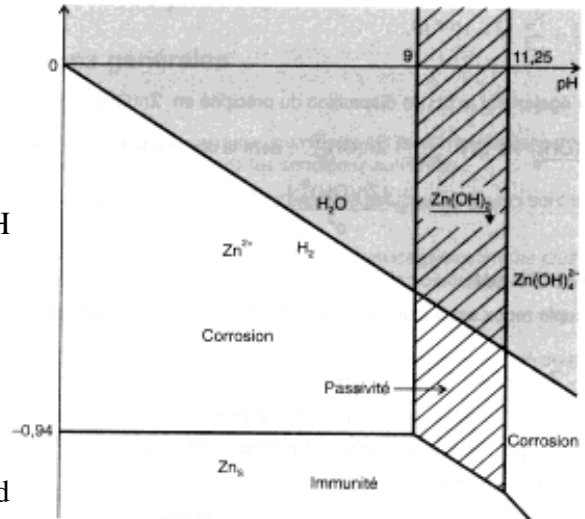
aspect thermodynamique

Exemple du Zinc :

Le domaine de corrosion correspond aux D.P. de Zn^{2+} et Zn(OH)_4^{2-} : on constate que, du point de vue thermodynamique, le zinc se corrodé pour $\text{pH} \leq 9$ et $\text{pH} \geq 11,25$. Nous avons vu que cette conclusion thermodynamique peut être contredite par des facteurs cinétiques.

C'est ainsi que le zinc réduit l'eau en H_2 (sauf pour $9 \leq \text{pH} \leq 11,25$).

- Le domaine d'immunité est le domaine de stabilité du métal. On constate que le zinc porté à un potentiel fortement négatif ne peut pas s'oxyder.
- Le domaine de passivité: celui-ci est très étroit et s'étend entre les $\text{pH} = 9$ et $11,25$ et bien sûr suppose une protection surfacique efficace par le précipité d'hydroxyde.



Phénomènes de corrosion

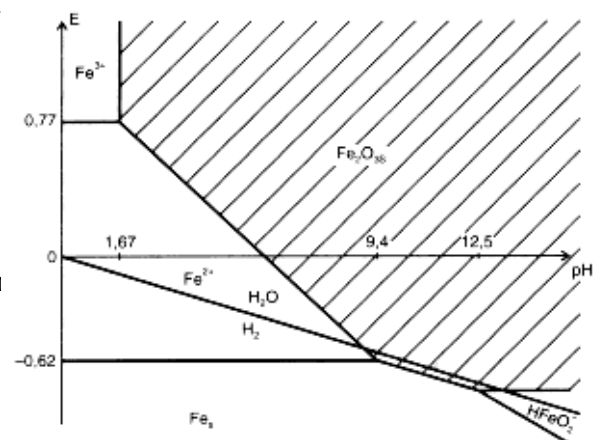
aspect thermodynamique

Exemple du Fer :

• **corrosion** : celle-ci intervient en milieu acide, le fer étant oxydé en ion Fe^{2+} puis éventuellement en ion Fe^{3+} et également en milieu basique par suite de l'existence de l'ion ferrite HFeO_2^- (cet ion existe en quantité non négligeable à cause de la valeur de la concentration choisie).

En traçant la droite de réduction de l'eau, $E = -0,06 \text{ pH}$ on constate la possibilité thermodynamique d'oxydation du fer dans ces deux domaines, Fe(s) et H_2O ayant des DP disjoints.

- **immunité** : celle-ci s'étend dans tout le domaine de stabilité du métal.
- **passivité** : celle-ci résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice, pour des pH intermédiaires.



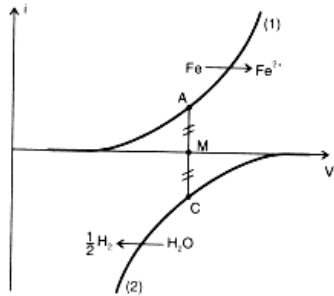
Phénomènes de corrosion

aspect cinétique

Considérons ici la réaction de corrosion du fer dans l'eau acidifiée.

D'un point de vue strictement thermodynamique, Fe(s) et H₂O ayant des DP disjoints, ils ne peuvent coexister :

- soit il « reste » Fe et H₂ pour un potentiel d'équilibre suffisamment bas
- soit tout le Fe se transforme en Fe²⁺ pour un potentiel de solution plus élevé.



La vitesse de corrosion du Fer sera évaluée grâce aux courbes intensité-potentiel lorsqu'elle seront fournies de manière quantitative. **Elle sera généralement faible !** (mais plus le pH diminue plus la demi-courbe de réduction de l'eau se déplace vers les potentiels élevés et l'intensité de réaction augmente)

De manière caricaturale, on retenait (thermodynamiquement) que les métaux plus électronégatifs (potentiel standard positif) n'étaient pas attaqués par l'« acide » (Cu, Ag, Au...) et que les métaux plus électropositifs (Fe, Zn, Al, Mg...) l'étaient. Il va falloir nuancer en estimant les vitesses de réactions (proportionnelles aux intensités) qui vont dépendre : **du type d'électrode (surtensions variables)** et **de la présence d'autres métaux** en solution. Il faut également différencier « l'attaque acide » de la **corrosion qui est plus fréquemment le fait d'une réaction avec le O₂ dissous en solution !**

Phénomènes de corrosion

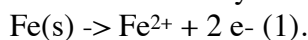
aspect cinétique

Si, par exemple, il existait un autre métal moins « électropositif » (potentiel redox plus élevé) ?

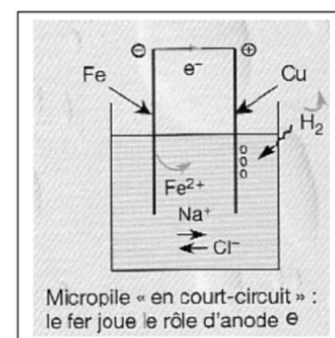
Raisonnons sur des tracés qualitatifs :

Deux électrodes (Fe) et (Cu) sont « court-circuitées »

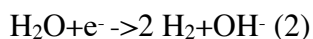
L'électrode de fer est oxydée et joue donc le rôle d' anode:



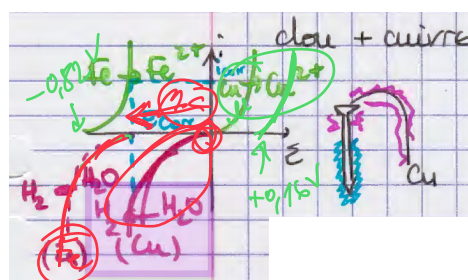
La courbe d'oxydation ($i > 0$) est la courbe (1).



Sur la cathode en cuivre a lieu la réaction de réduction:



Et la réaction sera beaucoup plus rapide !



Fer plus réducteur que le cuivre, le fer est oxydé

Phénomènes de corrosion

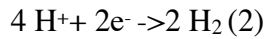
aspect cinétique

Si, au contraire, il existait un autre métal plus « électropositif » (potentiel redox moins élevé) ?

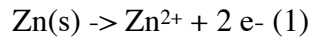
Raisonnons sur des tracés qualitatifs :

Deux électrodes (Fe) et (Zn) sont « court-circuitées »

L'électrode de fer est protégée car la demi-réaction de réduction

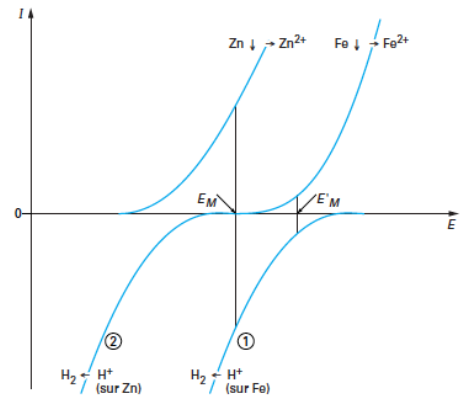


se fera simultanément à l'oxydation



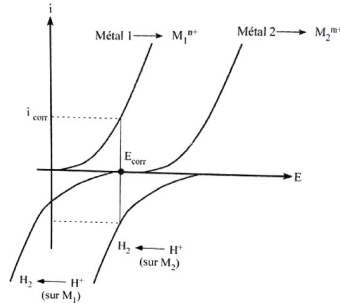
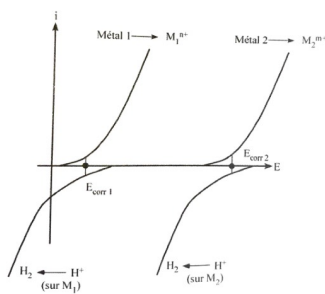
Et cette réaction sera beaucoup plus rapide !

Le fer est ainsi protégé de la corrosion.

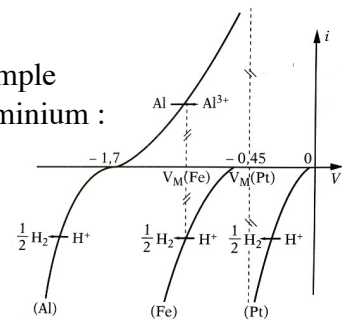


② protection du fer par "anode réactive" de zinc

De manière générale les surtensions sont des facteurs cruciaux sur ces vitesses de corrosion :



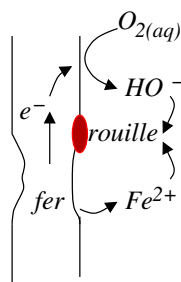
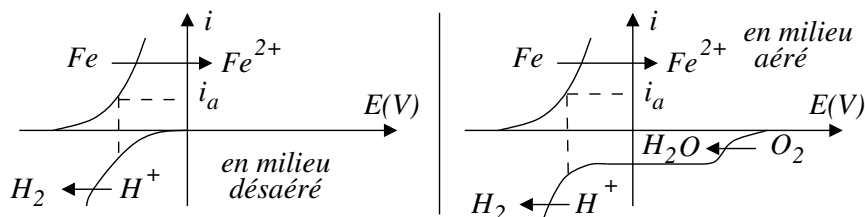
Exemple de l'aluminium :



Phénomènes de corrosion

aspect cinétique

Attention, la plupart du temps l'agent corrodant est le dioxygène dissout dans l'eau !



Phénomènes de corrosion

aspect cinétique : intensité et potentiel de corrosion

Quand il n'y a qu'une seule et unique électrode portée à un potentiel V et que le courant d'oxydation (1) est égal au courant de réduction (2), en valeur absolue (la quantité d'électricité cédée par la réaction (1) est la même que la quantité d'électricité acceptée par (2) et ceci pour n'importe quelle durée) :

Il en résulte que le point M de fonctionnement est tel que le courant d'oxydation i_{ox} est égal au courant de réduction i_{red} , au signe près. (on parle aussi de courant de court-circuit)

Le potentiel du point M est appelé potentiel mixte, car c'est le potentiel commun des deux métaux en contact. On l'appelle également potentiel de corrosion.

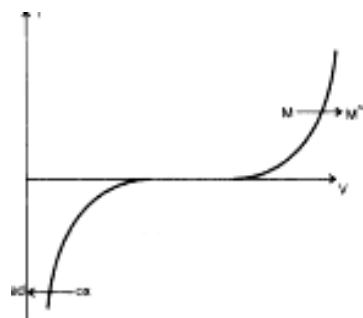
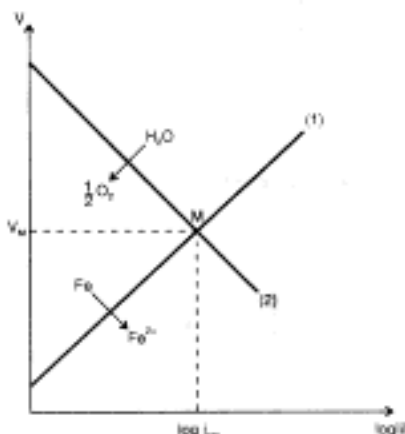
Un métal M est corrodé ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) si sa courbe d'oxydation anodique $i = f(V)$ admet des valeurs de V communes avec une courbe de réduction sur un autre métal corrodé par l'oxydant Ox (ou les oxydants simultanés).

Phénomènes de corrosion

aspect cinétique : représentations de TAFEL

Dans le cas ci-contre, pas de potentiel commun de corrosion donc pas de corrosion possible.

Pour repérer graphiquement plus simplement les intensité et potentiel de corrosion, on représente un **diagramme de Tafel** :



Représentation des courbes $V = f(\log(abs(i)))$

Les deux droites de Tafel se coupent en un point M dont les coordonnées sont:

- V_M : potentiel mixte ou potentiel de corrosion
- $\log i_{co}$, permettant d'atteindre le courant de corrosion, i_{co} donc la vitesse de corrosion.

Phénomènes de corrosion

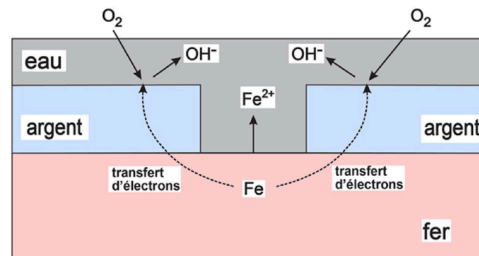
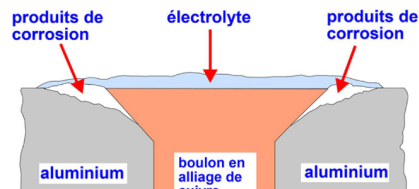
Corrosion différentielle I : différence d'électronégativité entre métaux

Un matériau métallique peut être un alliage de plusieurs métaux, deux métaux peuvent être en contact ou encore un métal recouvert d'un autre. Dans tous ces cas de figure, leur différence d'électronégativité induit une réaction spontanée à vitesse finie :

c'est la **corrosion GALVANIQUE**

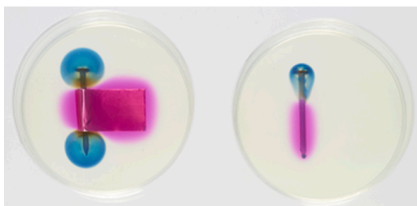
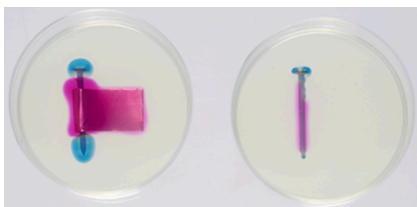
Ci-contre un boulon en alliage de cuivre vissé dans une plaque d'aluminium.

Ci-dessous un casse-noisettes en acier argenté



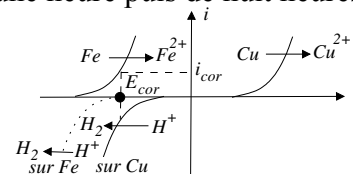
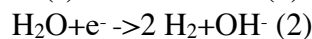
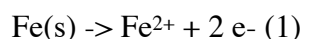
Phénomènes de corrosion

Corrosion différentielle I : micropile court-circuitée illustration



Solution de gélose contenant des ions ferricyanure et de la phénolphthaléine devenant bleue (bleu de prusse) en présence de cations ferreux et rose en présence d'anions hydroxydes

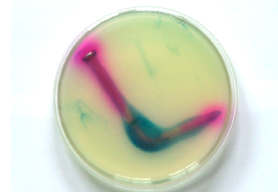
Les photos sont séparées d'une heure puis de huit heures



Sur l'expérience du clou de fer seul, ce sont les traitements mécanothermiques à la tête et la pointe du clou (modification de la microstructure) qui sont responsables de la dissymétrie : zone anodique aux extrémités et cathodique au centre.

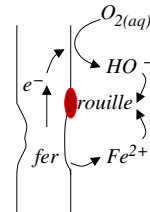
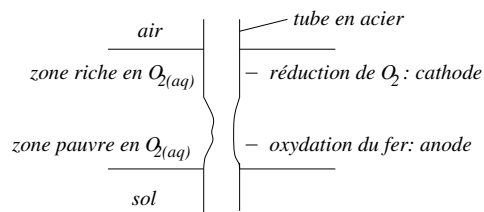
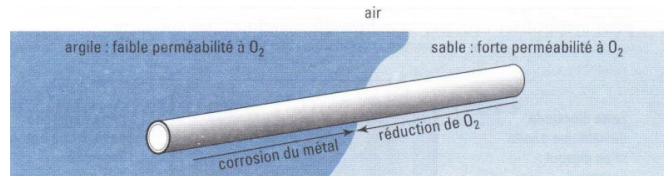
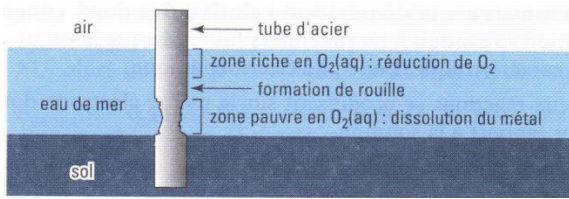
On ne peut pas alors parler de corrosion galvanique mais il s'agit bien de corrosion différentielle !

Une expérience sur clou tordu donnera ceci :

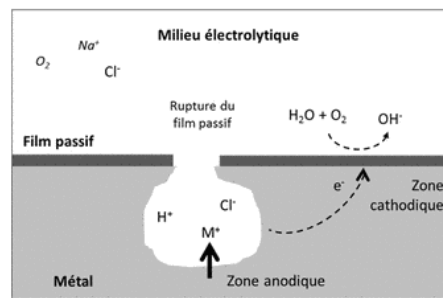
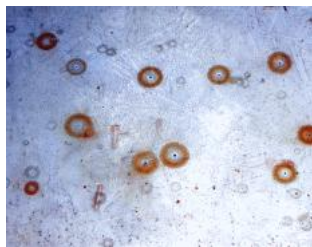


Phénomènes de corrosion

Corrosion différentielle 2 : gradient de concentration en dioxygène



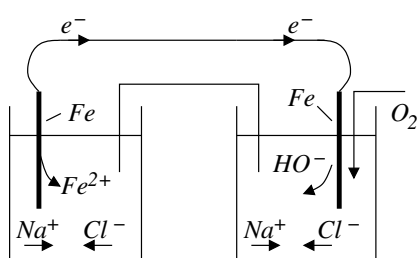
La corrosion par piqûres



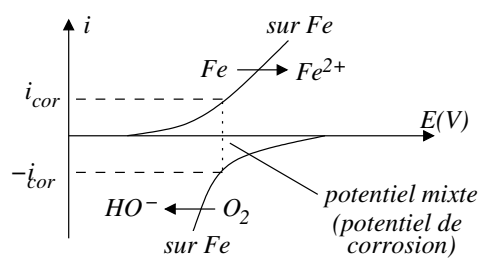
Phénomènes de corrosion

Corrosion différentielle 2 : micropile court-circuitée d'illustration

Pile d'EVANS



pile équivalente



courbes intensité potentiel

Le modèle dit de la **goutte d'Evans** met en évidence ce phénomène de corrosion par aération diffé-

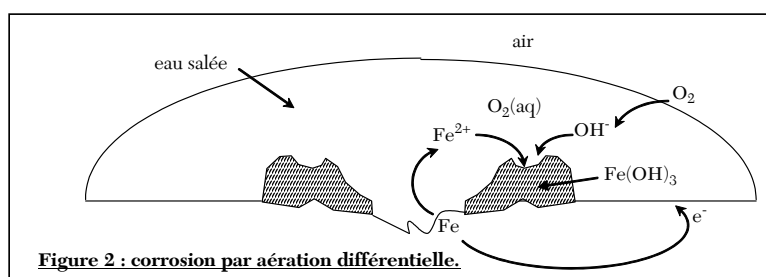
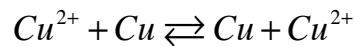
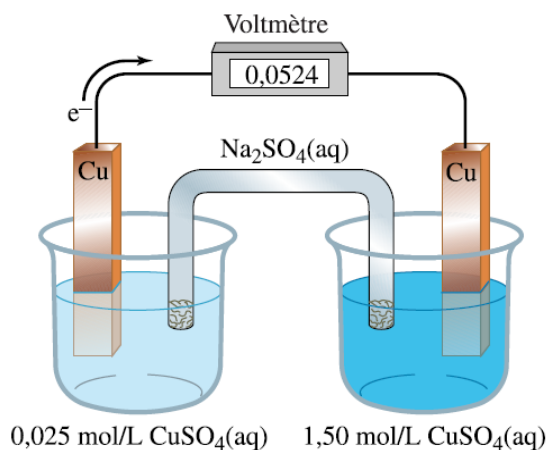


Figure 2 : corrosion par aération différentielle.

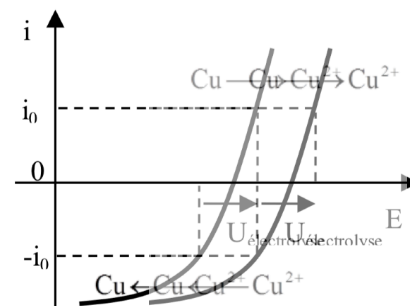
Phénomènes de corrosion

Corrosion différentielle 3 : gradient de concentration de cations

La présence de zones plus ou moins riches en espèces cationiques solutées au voisinage du métal associé seront également sources de corrosion : le système chimique évoluera de façon à homogénéiser la solution : le métal se corrodera spontanément (signification thermodynamique) dans les zones pauvres en cation et, à l'inverse une masse supplémentaire de métal se déposera dans la zone riche : le matériau métallique présentant un potentiel uniforme.



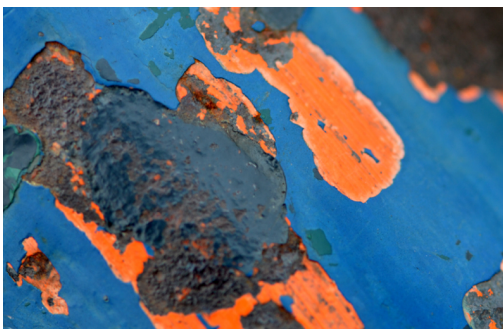
Si le bilan chimique global peut paraître stupide, c'est pourtant utilisé pour purifier le métal cuivre si le morceau se faisant oxyder était parsemé d'impuretés.



Protections contre la corrosion

Protection plastique

- La première idée qui vient à l'esprit, pour éviter la corrosion du fer est de l'isoler du milieu corrosif par une pellicule de peinture: on peut citer les peintures anti-rouille à base de minium, Pb_3O_4 . Cette couche doit être très adhérente et recouvrir tout le métal: la protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure. Cette technique simple permet de protéger les ouvrages métalliques (ponts, pylones électriques, ferronneries, ...).
- Actuellement, on dépose sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié).



Protections contre la corrosion

Protection métallique

On peut protéger le fer par un autre métal que l'on peut déposer par électrolyse (c'est le cas de l'électrozinguage) ou par immersion dans le métal de protection à l'état fondu.

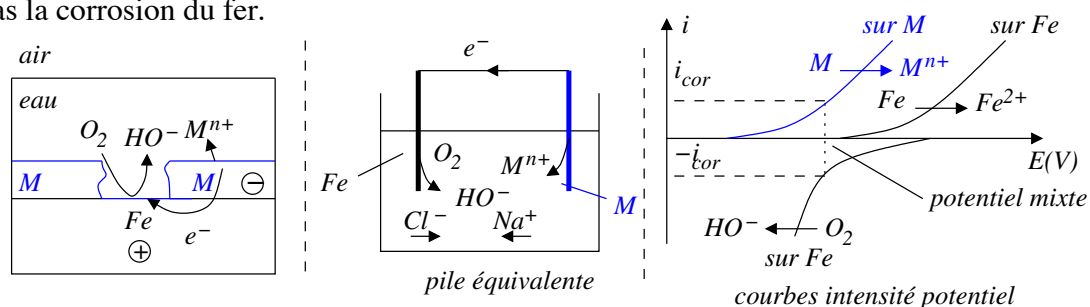
On peut envisager deux cas de revêtement de protection selon la nature du métal utilisé.

a) Choix d'un métal plus électropositif

C'est le cas du zinc et l'on parle alors de **galvanisation** (la couche superficielle de zinc, sur le fer, est déposée par l'électrolyse dans l'opération d'électrozinguage).

Bien entendu, cette couche protectrice de zinc (laquelle protège le fer sous-jacent) ne doit pas s'oxyder ce qui suppose un traitement spécial conduisant à la passivation du zinc.

Que se passe-t-il en cas d'éraflure ? opération accidentelle au cours de laquelle une rayure dans le métal protecteur met le fer en contact avec le milieu corrosif: on réalise une pile de corrosion dans laquelle c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, c'est-à-dire le zinc. Cet accident n'entraîne donc pas la corrosion du fer.



Protections contre la corrosion

Protection métallique

b) Choix d'un métal moins électropositif

Soit un fer sur lequel on a fait un dépôt d'un métal moins électropositif tel le chrome, le nickel: l'opération de chromage ou de nickelage se fait par électrolyse.

Si une rayure apparaît dans le métal protecteur, le fer est mis en contact avec la solution: les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion sont remplies et c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, c'est-à-dire le fer.

Contrairement à la galvanisation, le revêtement du fer par un métal moins électropositif ne protège plus celui-ci de la corrosion en cas de perforation de la couche protectrice.

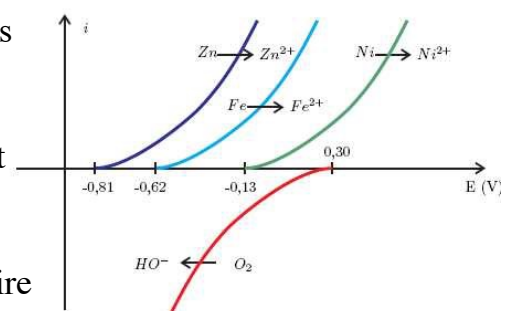
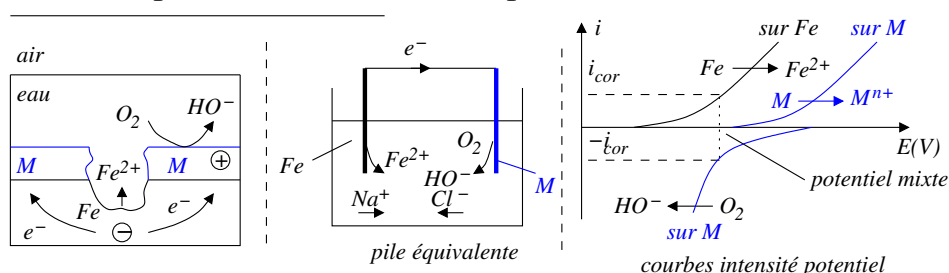


Figure 15 – Courbes intensité potentiel de différents métaux



Protections contre la corrosion

Protection métallique

L'anode « sacrificielle »

Le fer à protéger est relié électriquement à du zinc par exemple (ou un métal plus électropositif que le fer). On peut prendre également le magnésium.

On a ainsi réalisé une pile de corrosion dans laquelle:

- Le fer est la cathode et est le siège d'une réaction de réduction: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$

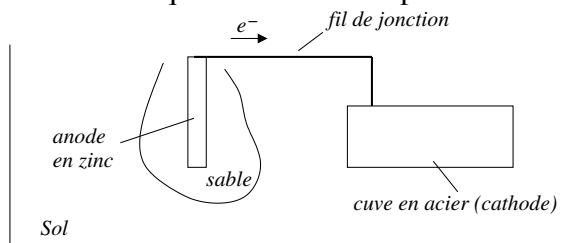
On constate que le fer n'est pas altéré, c'est-à-dire pas corrodé. On se trouve dans le domaine d'immunité du fer et l'on peut parler de protection cathodique.

- Le zinc est l'anode et va donc s'oxyder : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$.

On constate qu'il y a consommation de l'anode en zinc, au cours de la corrosion de celle-ci, aussi parle-t-on d'anode sacrificielle.

La vitesse de corrosion du zinc peut se déterminer grâce au diagramme de Tafel lorsque les courbes $i = f(V)$ sont connues.

Bien entendu, la protection du fer cessera lorsque l'anode en zinc aura été entièrement consommée. Ce type de protection est très utilisé car il est plus facile à mettre en œuvre que la galvanisation qui demande un dépôt très adhérent, donc un traitement de surface approprié.

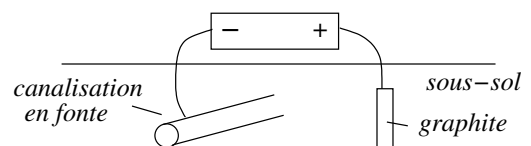


Protections contre la corrosion

Protection électrique

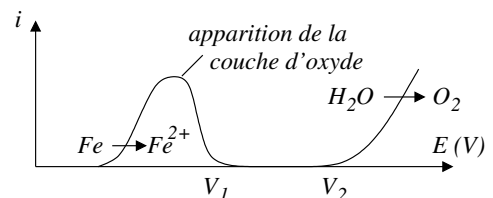
a) Protection cathodique

On relie le fer à protéger au pôle négatif d'un générateur électrique de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le **domaine d'immunité** du fer, le pôle + étant relié à une anode inerte.



b) Protection anodique

Cette fois-ci le fer est relié au pôle + d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le **domaine de passivation** du fer, le pôle - étant relié à une cathode inerte.



Remarque : à propos de protection par passivation :

→ l'acier ordinaire est un alliage de fer et de carbone. Le carbone améliore les propriétés mécaniques du fer sans réduire sa vulnérabilité à la corrosion,

→ si on ajoute du chrome au fer l'alliage résiste beaucoup mieux à la corrosion grâce à la couche protectrice formée par l'oxyde de chrome.