

J.COURTIN


PSI – LYCÉE V.HUGO

Cinétique de l'oxydoréduction : Courbes intensité-potentiel

Objectifs :

- Mesure d'une courbe intensité - Potentiel
- Nature des systèmes chimiques
- comprendre les effets limites

Pré-requis :

- Cinétique chimique
- Oxydoréduction / chimie des solutions 
- Diffusion de particules : Loi de Fick

I - Aspects cinétique de l'oxydoréduction: courbes intensité-potentiel

Nous avons étudié l'oxydoréduction d'un point de vue thermodynamique, mais bien des aspects physico-chimique peuvent contrarier les conclusions thermodynamiques :

- Les potentiels de Nernst ne sont valides que pour $i = 0$ car ils dépendent des concentrations qui sont impactées par la disparition des réactifs, la diffusion/convection des produits ou réactifs.
- Même si la constante de réaction (thermodynamique) K° est grande, l'avancement ξ de la réaction est tributaire du passage physique du courant. Ce dernier dépend de l'état des électrodes et des matériaux impliqués sur l'ensemble du circuit.

Ainsi la f.e.m est une fonction du courant ou inversement $i = f(e)$. On peut caractériser la cinétique d'une demi-réaction en mesurant le courant traversant le système en fonction du potentiel électrique E qui lui est appliqué : ce sont les **courbes intensité potentiel** : $i = f(E)$

1 - Vitesse et courant

Soit la demi-réaction : $\overset{\text{r}^\circ \text{ d'échange électronique}}{\boxed{Ox + ne^- \rightarrow Red}}$ [une électrode auxiliaire va permettre de faire passer physiquement le courant à sa surface].

On a la vitesse de réaction $V = \frac{d[Red]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[n_{e^-}]}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$ en lien avec la stoechiométrie, de sorte que et

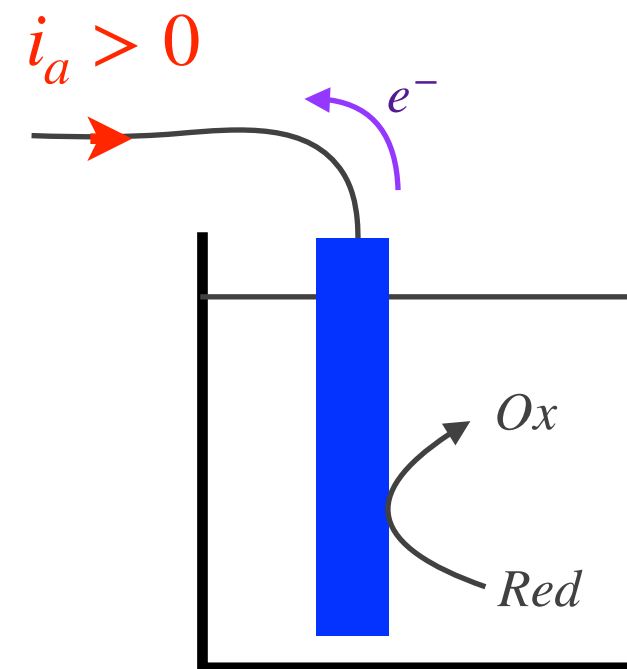
Le courant dépend toutefois de la surface S d'électrode exposée et celle-ci varie dans le temps. On est amené à définir une vitesse

surfactive et on utilisera également la densité de courant $j = \frac{i}{S}$.

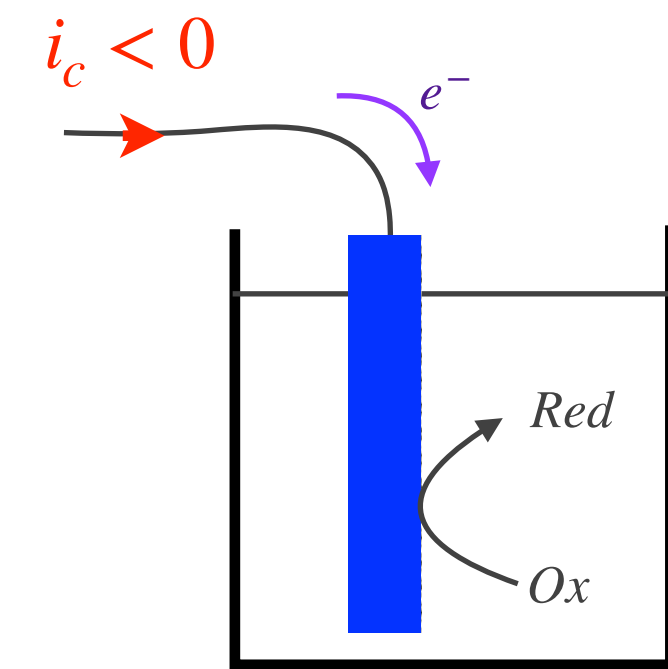
Ainsi, la densité de courant j sera proportionnelle à la vitesse de la réaction d'échange électronique.

2 - Convention de signe

Si le couple réagit dans le sens de l'oxydation, l'électrode est une anode : $j_a > 0$



Si le couple réagit dans le sens de la réduction, l'électrode est une cathode : $j_c < 0$



Si l'oxydation et la réduction se produisent simultanément sur la même électrode : alors l'intensité globale vaut $i = i_a + i_c = nFS[v_a - v_c]$

On appelle « **électrode simple** » un système métal-électrolyte à l'interface duquel se déroule une seule réaction.

- Si cette dernière n'est pas alimentée (métal plongé dans la solution)

alors $i = 0$. L'électrode prend alors le potentiel de la solution :

- Si on impose un potentiel $E \neq E_{th}$ alors un courant i va circuler, pour tente de rapprocher E de E_{th}

Sa mesure permet de d'étudier la vitesse de réaction d'échange électronique.

On pose $\eta \equiv E - E_{th}$ le **surpotentiel** appliqué à l'électrode de travail. Soit η_0 le **surpotentiel à vide** : le surpotentiel maximal tel que $i = 0$

Rq : Surpotentiel est le terme exact pour le programme PSI. On trouve toutefois aussi les termes de surtensions anodique et cathodiques

3 - Potentiostat : mesure des courbes intensité potentiel

Il s'agit d'un montage à 3 électrodes :

E.T : électrode de travail →

E.A : électrode auxiliaire → permet de fermer le circuit et de mesurer le courant.

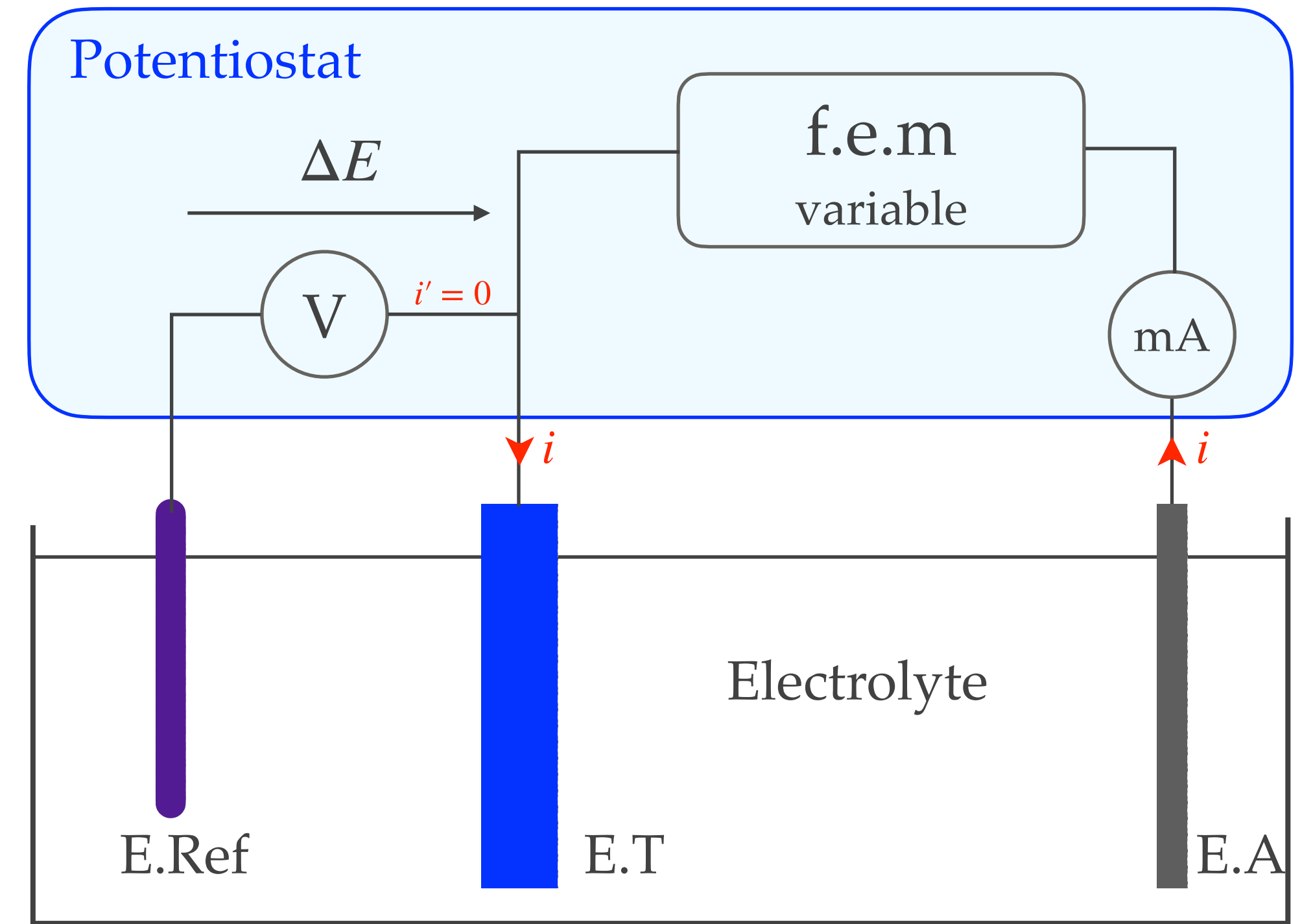
E.Ref : électrode de référence →

Le potentiostat permet d'imposer un potentiel à l'E.T. On mesure simultanément l'intensité i qui traverse l'E.T. & son potentiel E .

- Si $E = E_{th} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{Red}} \right)$ alors $i = 0$

- Si $E > E_{th}$: le système veut retrouver l'équilibre en augmentant E_{th}
 soit a_{Ox} et a_{Red} => oxydation : $Red \rightarrow Ox + ne^{-}$
 $i = i_a \geq 0$ Surpotentiel anodique $\eta_a = E - E_{th} > 0$ (tjrs positif)

- Si $E < E_{th}$: le système veut retrouver l'équilibre en baissant E_{th}
 soit a_{Ox} et a_{Red} => réduction : $Ox + ne^{-} \rightarrow Red$
 $i = i_c \leq 0$ Surpotentiel cathodique $\eta_c = E - E_{th} < 0$ (tjrs négatif)

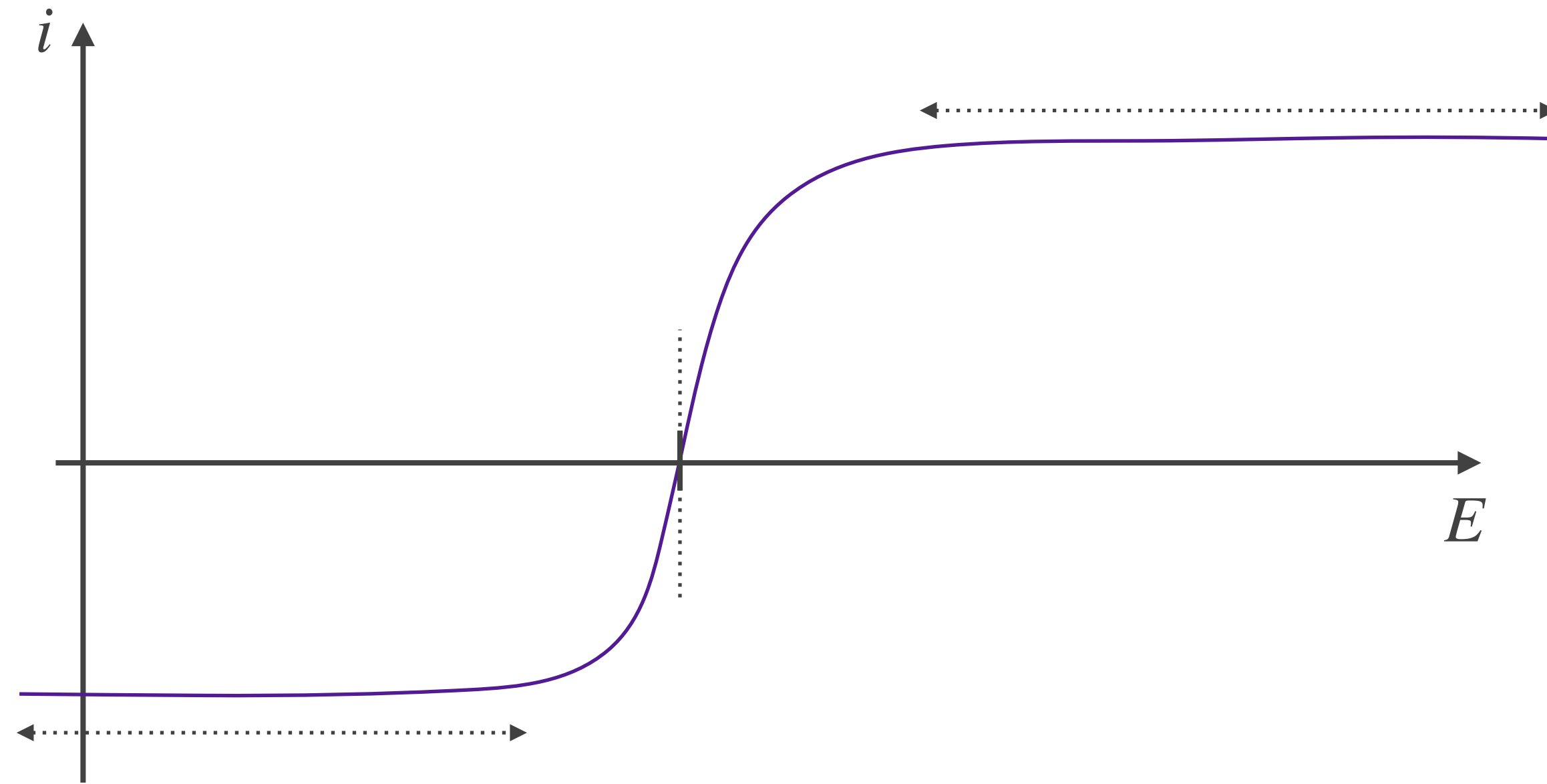


- L'électrode auxiliaire est inerte chimiquement [Fil de platine en général]

4 - Allure des courbes intensité potentiel

On distingue 2 types de systèmes selon l'allure de leur courbe intensité-potentiel.

α - Systèmes rapides

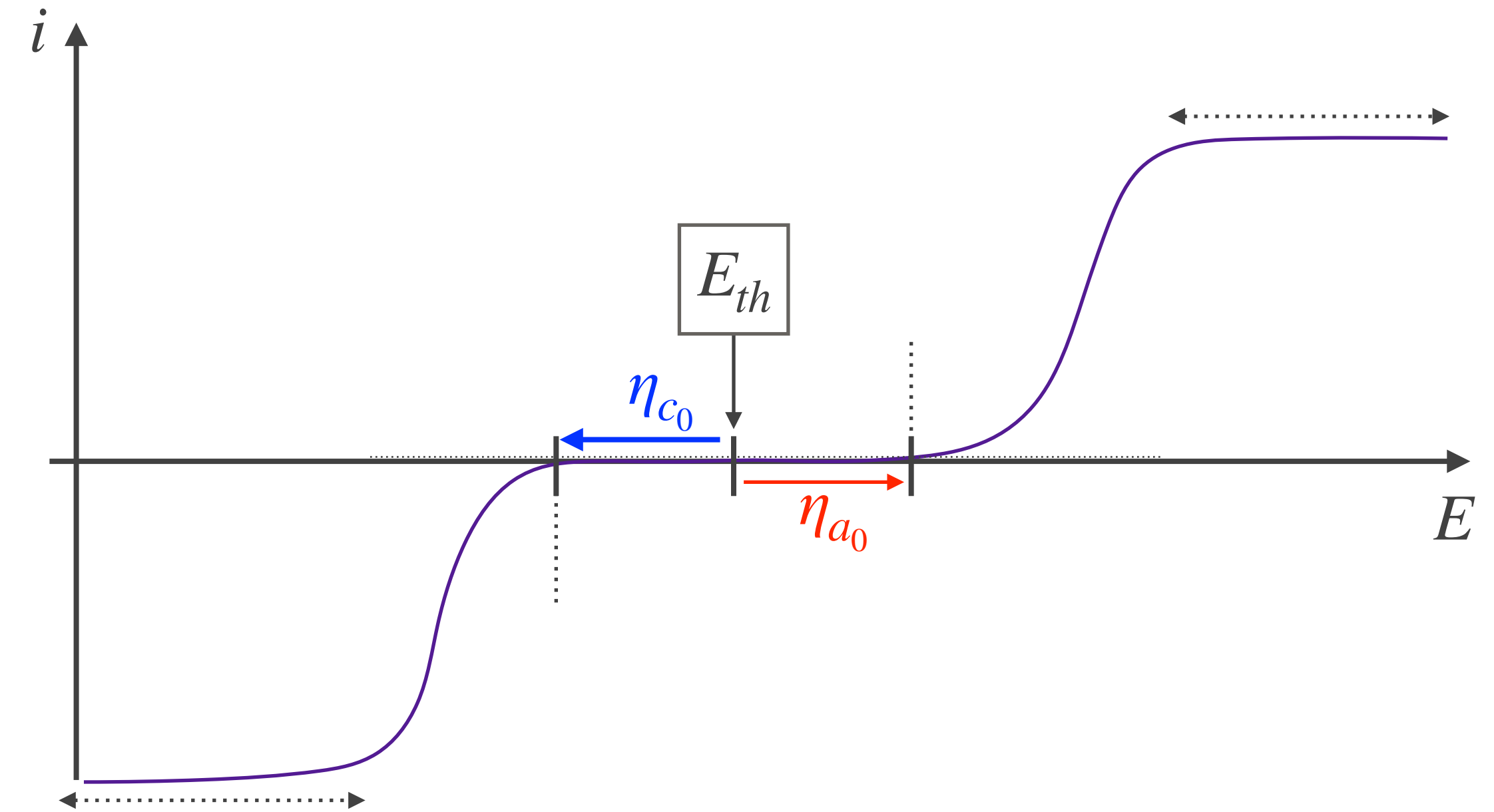


- Dès que $E \neq E_{th}$ un courant passe pour tenter d'ajuster les concentrations et amener E_{th} au potentiel imposé E .
- La pente est élevée et le courant augmente très vite \rightarrow « rapide »
- Toutefois ce courant reste faible et a peu d'effet sur les concentrations.
- Pas de surpotentiel anodique ou cathodique

Cette situation est fréquente quand les espèces Ox/Red ont des structures chimiques semblables. Typiquement F_e^{3+}/F_e^{2+}

Pas de rupture de liaison \Rightarrow énergie d'activation faible

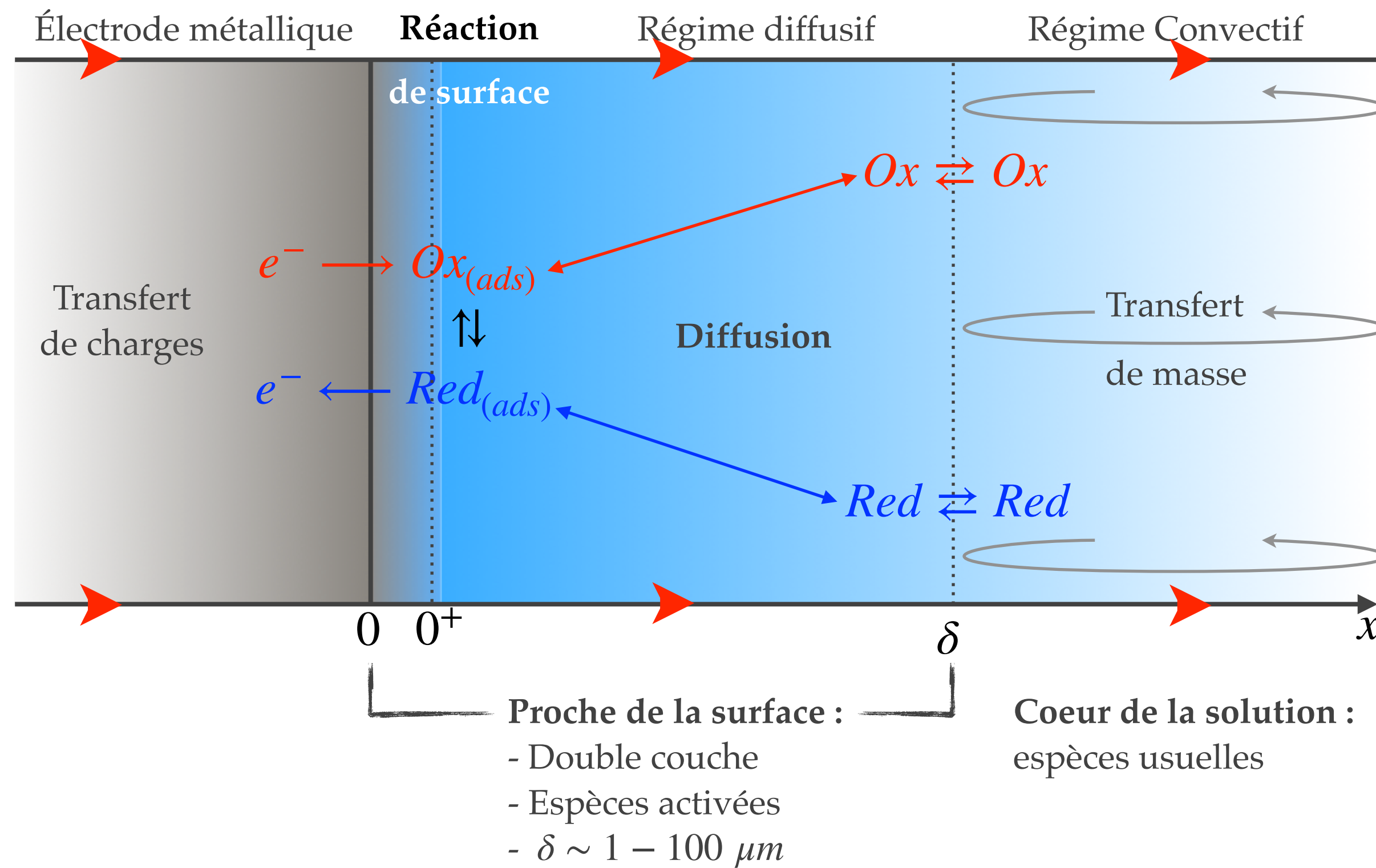
β - Systèmes lents



- Le passage de courant impose de dépasser les surpotentiels. Le courant est cinétiquement bloqué dans la région : $E_c < E < E_a$
- **Plus le surpotentiel est grand plus le couple est lent.** Celui-ci dépend de l'énergie d'activation et $|\eta_{c0}| \neq |\eta_{a0}|$ a priori. De plus un couple peut-être rapide à l'oxydation et lent à l'autre etc ...
- **On ne peut pas mesurer E_{th} lorsque $i = 0$ à partir de la courbe** d'un système lent, car toute une plage de E annule le courant.

5 - Mécanismes des réactions électrochimiques

L'ensemble des processus mis en jeu est assez complexe :



Réaction de surface : Phénomène d'adsorption/désorption permettant l'échange d' e^- avec l'électrode \Rightarrow mécanisme de transfert de charges.

Transfert de masse : C'est le passage des espèces du coeur de solution à l'électrode et réciproquement.

- **Convection :** Agitation du mélange principalement [par entraînement dans un système ouvert]

- **Diffusion :** Loi de Fick \Rightarrow migration vers les régions de concentrations plus faibles

- **Migration :** Le champ \vec{E} peut séparer les ions

Ces processus sont de plus interdépendant, si un seul est atténué, le courant sera réduit : **Effet de facteur limitant !**

- **Régime pur de transfert de charges :** si l'état de surface, la nature du métal, un courant très faible mais aussi la complexité de la réaction (ex : rupture de liaison chimique) ralentit l'échange d' e^- .

- **Régime pur de diffusion :** La diffusion n'est pas assez rapide pour évacuer les produits de l'oxydoréduction et surtout apporter les réactifs qui sont instantanément consommés.

- **Régime mixte de diffusion-transfert :** Lorsque les vitesses de transfert et de diffusion sont proches.

Rq : La convection accélère la diffusion en réduisant l'épaisseur de peau donc en augmentant les gradients de concentration.

6 - Interprétation des courbes intensité-potentiel

α - **Surpotentiel** : régime pur de transfert de charges

Le caractère rapide ou lent est lié aux mécanismes de transfert surfacique de charge. Il se traduit sur les courbes des systèmes par un surpotentiel à vide η_0 à dépasser pour permettre le passage du courant.

Soient $E_a \equiv E_{th} + \eta_{a_0}$ et $E_c \equiv E_{th} + \eta_{c_0}$. On peut distinguer deux situations opposées :

- Couple rapide : On a alors

- Couple lent : On a alors

Ce second cas se produira par exemple si il y a création et/ou rupture de la liaison électronique des molécules, en cas de dégagement gazeux (couple de l'eau), si les électrodes sont oxydées ou abimées ce qui réduit la surface active au transfert d' e^- .

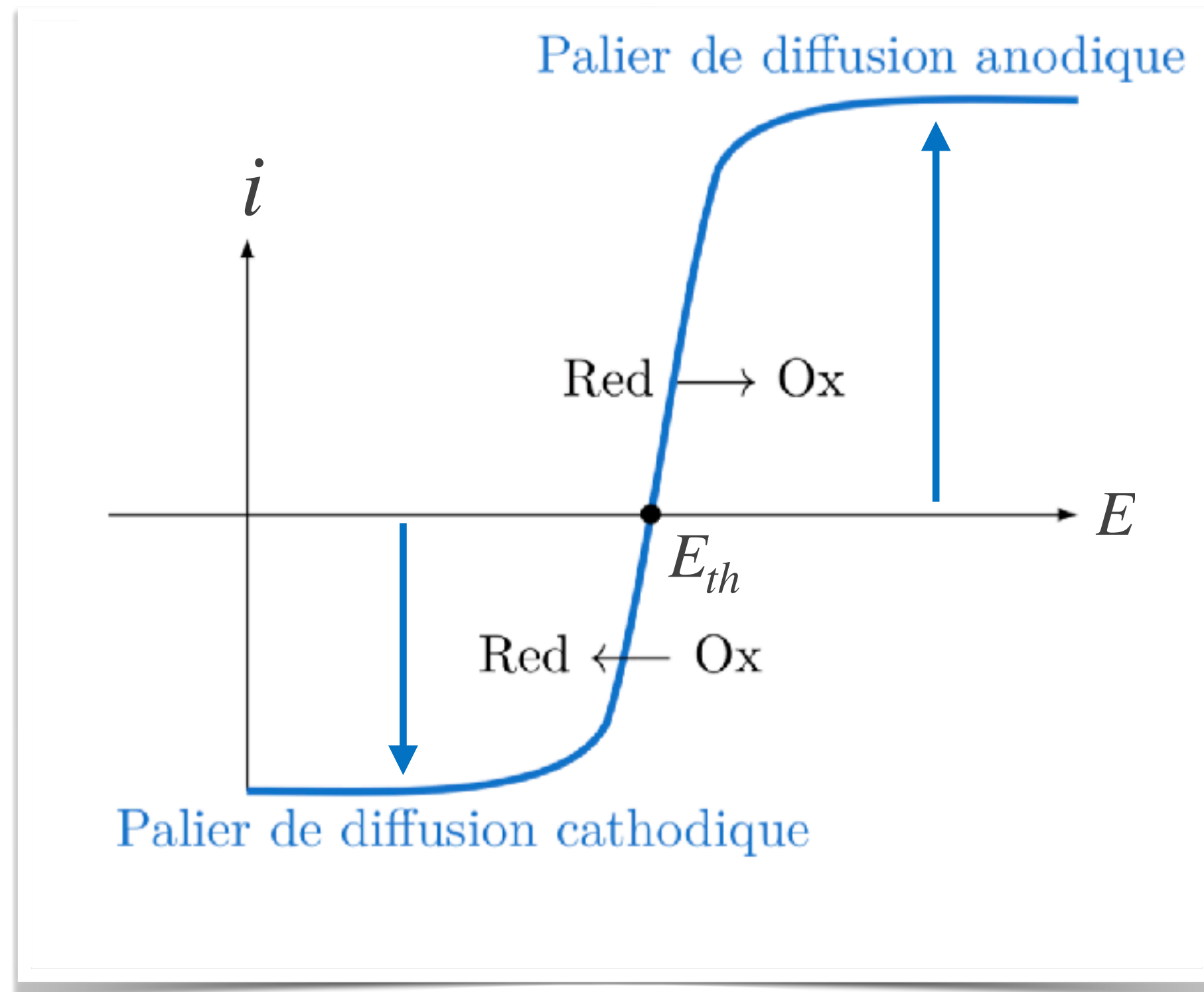
Enfin la physico-chimie de l'interface est essentielle :

- La nature du métal et un traitement de surface peut changer les surpotentiels anodique et cathodique
- Certaines surfaces ont inversement un effet catalytique rendant le couple rapide.

β - Palier de diffusion : régime pur de diffusion

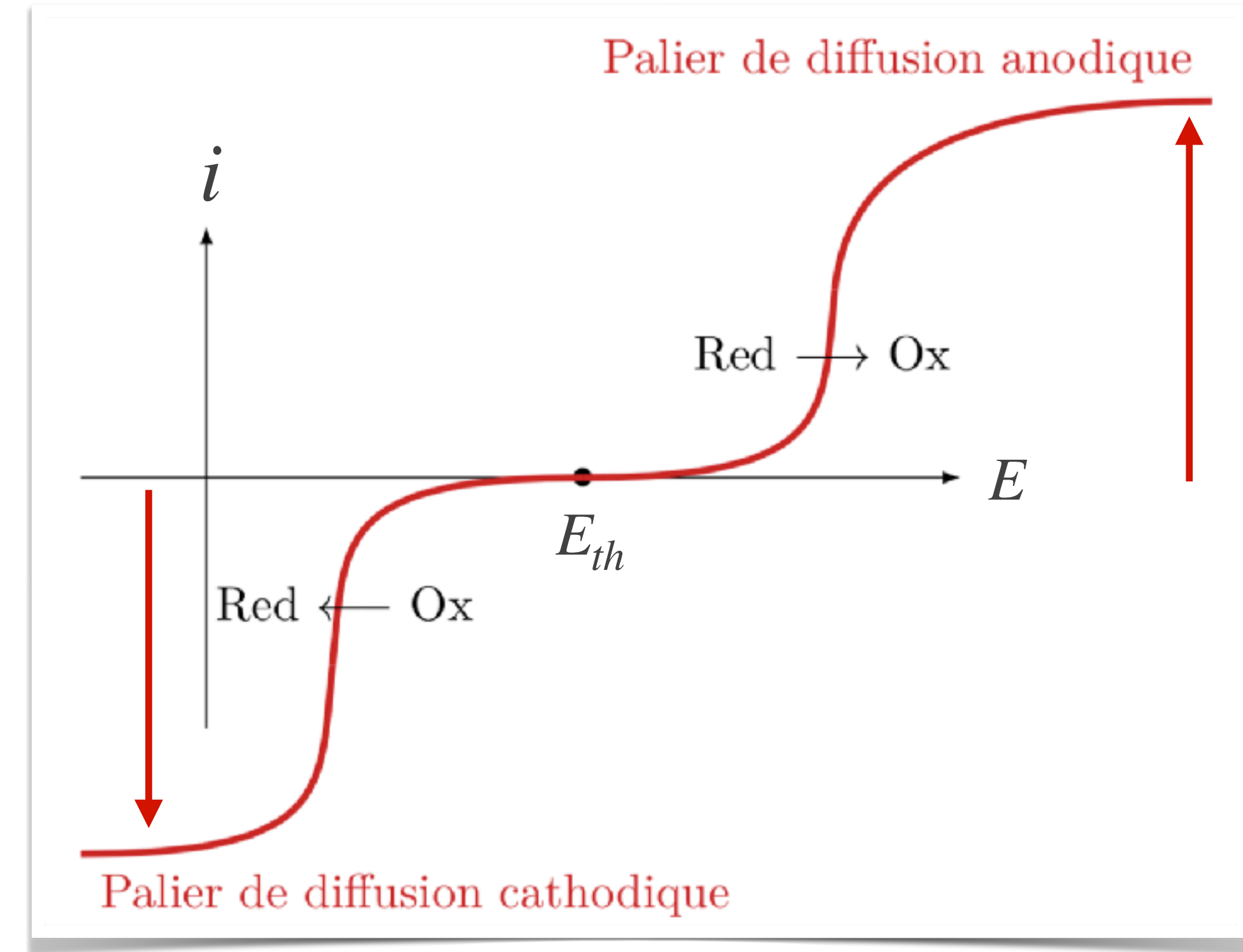
Le courant ne peut circuler que si les espèces chimiques à la surface de l'électrode sont présentes avec une concentration suffisante. Il faut ainsi que le phénomène de diffusion [conjugué avec la convection], soit assez rapides pour renouveler les espèces alors que celles-ci sont consommées par la réaction. **Si le courant devient important la diffusion n'apporte plus les réactifs assez rapidement, la réaction est bloquée cinétiquement par diffusion [Régime pur de diffusion] ce qui se traduit par les paliers de diffusion.**

Systemes rapides

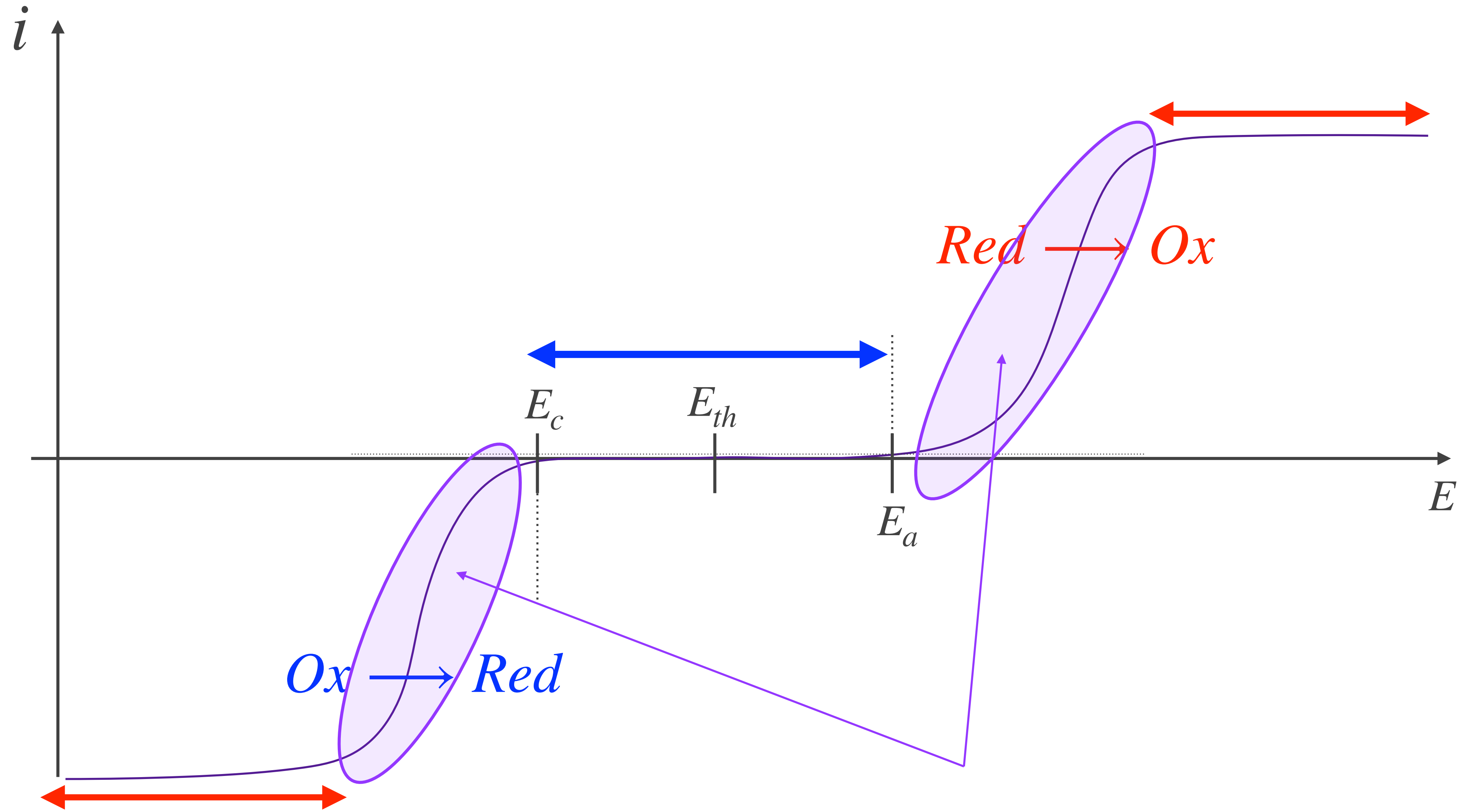


S : surface de l'électrode
 δ : épaisseur de couche limite

Systemes lents



Les différents régimes



7 - Calculs des courants limites de diffusion

On suppose que la réaction se fait dans le sens : $Ox + ne^- \rightarrow Red$ soit ici un courant cathodique $i < 0$, évalué en régime pur de diffusion.

La loi de Fick nous donne :
(Avec n_p en m^{-3})

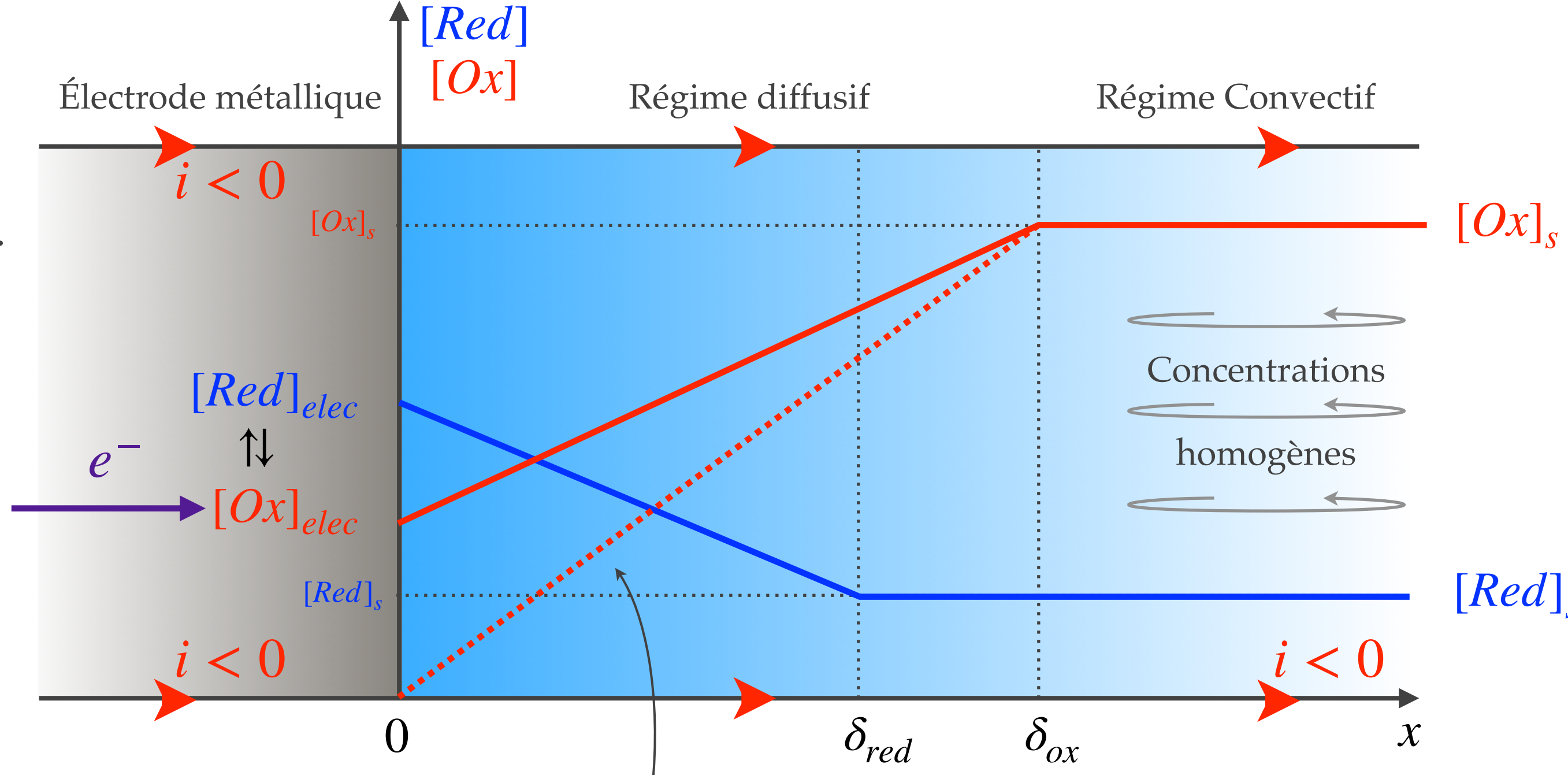
soit :

L'oxydant diffuse vers l'électrode (le réducteur vers la solution) il capte les e^- à la surface lors de la réaction de réduction.

Le courant maximal sera atteint lorsque la concentration du réactif, ici l'oxydant, devient nulle en surface \rightarrow gradient maximal en pointillés.

Soit : et le courant cathodique s'en déduit

Au final le **courant limite de diffusion** de l'oxydant vaut :



δ_i dépend de l'espèce chimique
 $\delta \sim 1 - 100 \mu m$

Rq : Attention aux unités employées pour les Applications Numériques

8 - Le MUR du solvant !

A partir des mécanismes détaillés précédemment, on comprend aisément qu'il ne saurait y avoir de palier de diffusion si le réactif est un solide en contact avec l'électrode, ou le solvant lui-même c-à-d l'eau en général, car il est présent en quantité et immédiatement disponible à la réaction [c-à-d que son activité reste fixée à 1].

Plages de réactions :

Si $E_c < E < E_a$: pas de réaction

Si $E_a < E < E_a^{H_2O}$: $Red \longrightarrow Ox + ne^-$

Si $E > E_a^{H_2O}$:
 —> R° principale : $Red \longrightarrow Ox + ne^-$
 —> R° secondaire : $2H_2O \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$

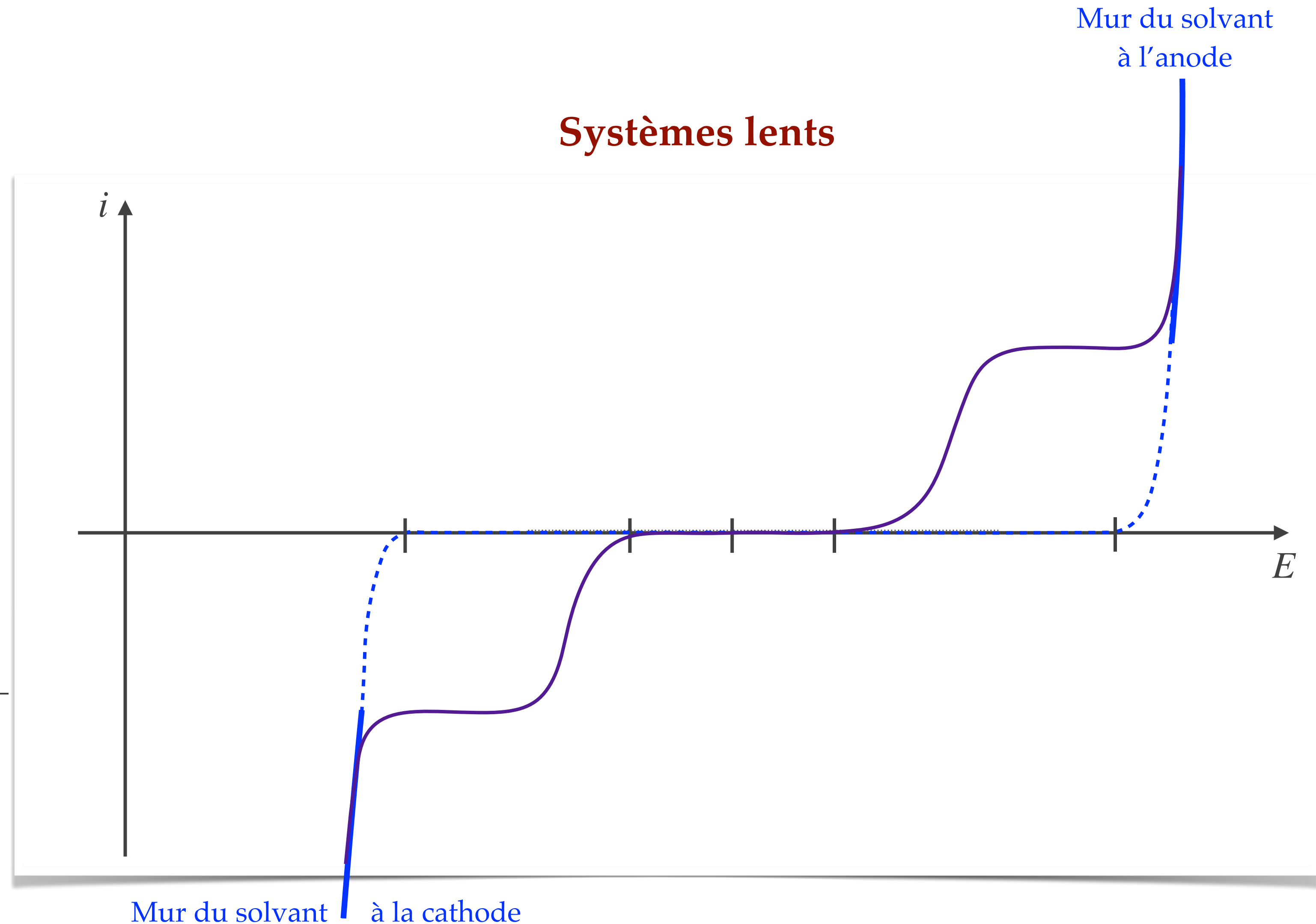
Si $E_c^{H_2O} < E < E_c$: $Ox + ne^- \longrightarrow Red$

Si $E < E_c^{H_2O}$:
 —> R° principale : $Ox + ne^- \longrightarrow Red$
 —> R° secondaire : $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

Conclusion :

L'intensité globale est la somme des intensités dues à chacune des réactions mises en jeu.

Systemes lents



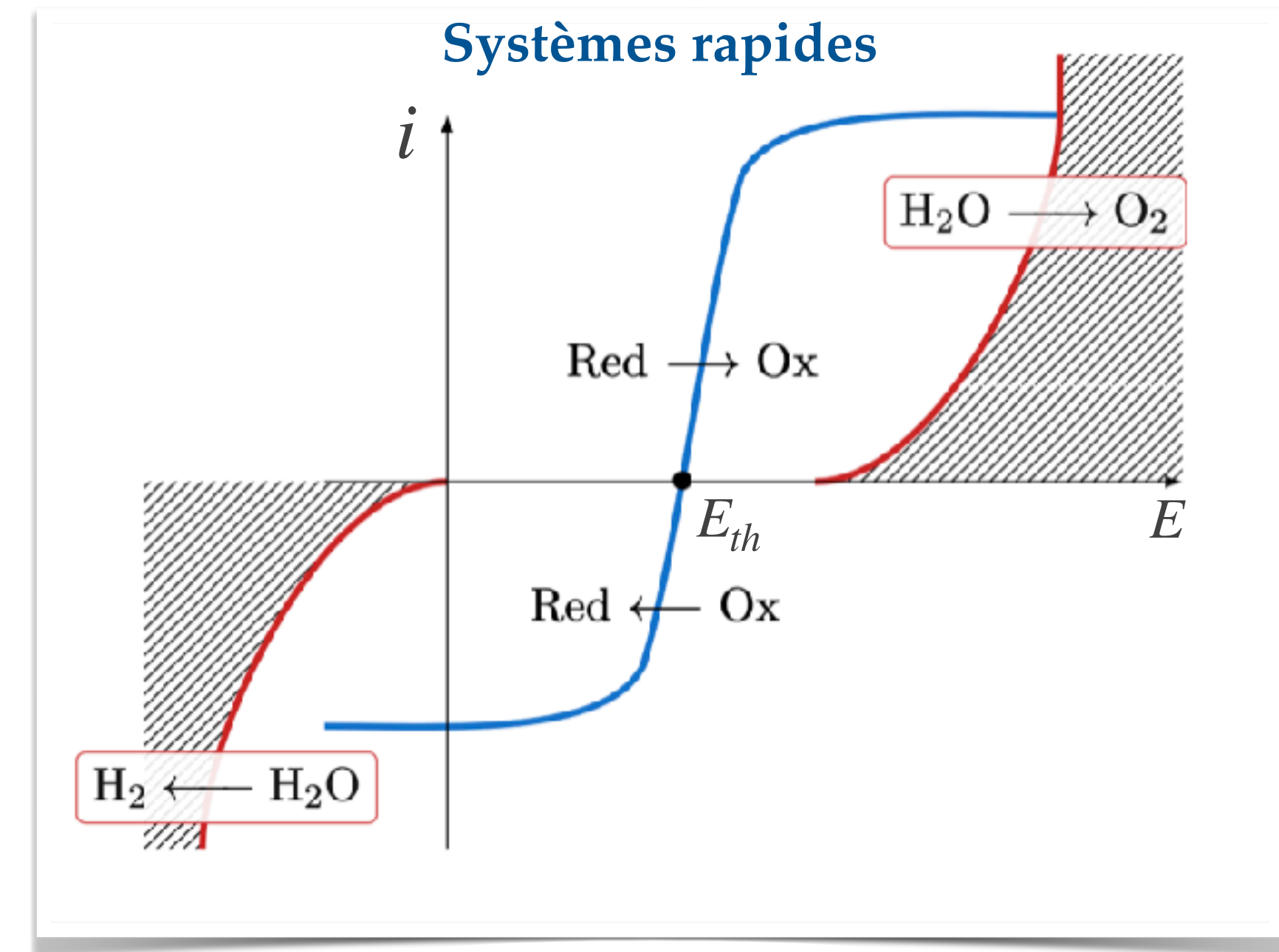
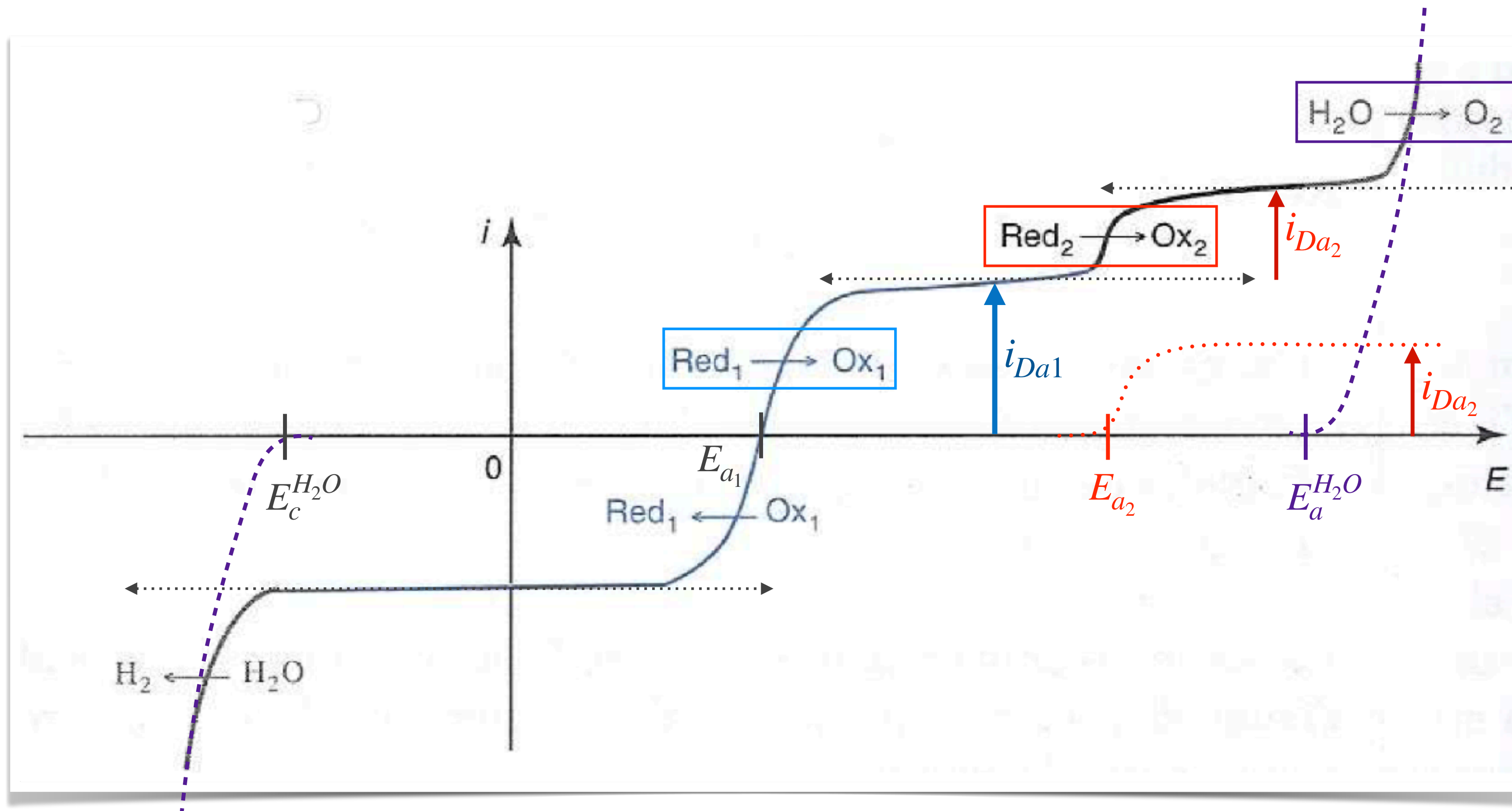
RQ 1 : Dans le cas d'un système rapide, la plage centrale d'inactivité n'existe pas !

RQ 2 : Le solvant H_2O ne saurait a priori être rapide, dès lors qu'il y a dégagement gazeux à l'oxydation et à la réduction. Toutefois ses surpotentiels anodique et cathodique dépendent de la nature de l'électrode.

La réduction de H_2O tend à être rapide sur électrode de platine : $\eta_c^{(Pt)} \simeq 0V$

Vagues successives :

Lorsque plusieurs couples sont en présence, on observera plusieurs « **vagues** » successives. L'intensité globale est la somme des intensités dues à chacune des réactions mises en jeu.



RQ :

L'apparition d'une cinétique associée à un surpotentiel plus élevé n'entrave pas les précédentes dans la mesure où celles-ci sont favorisées thermodynamiquement et/ou cinématiquement.

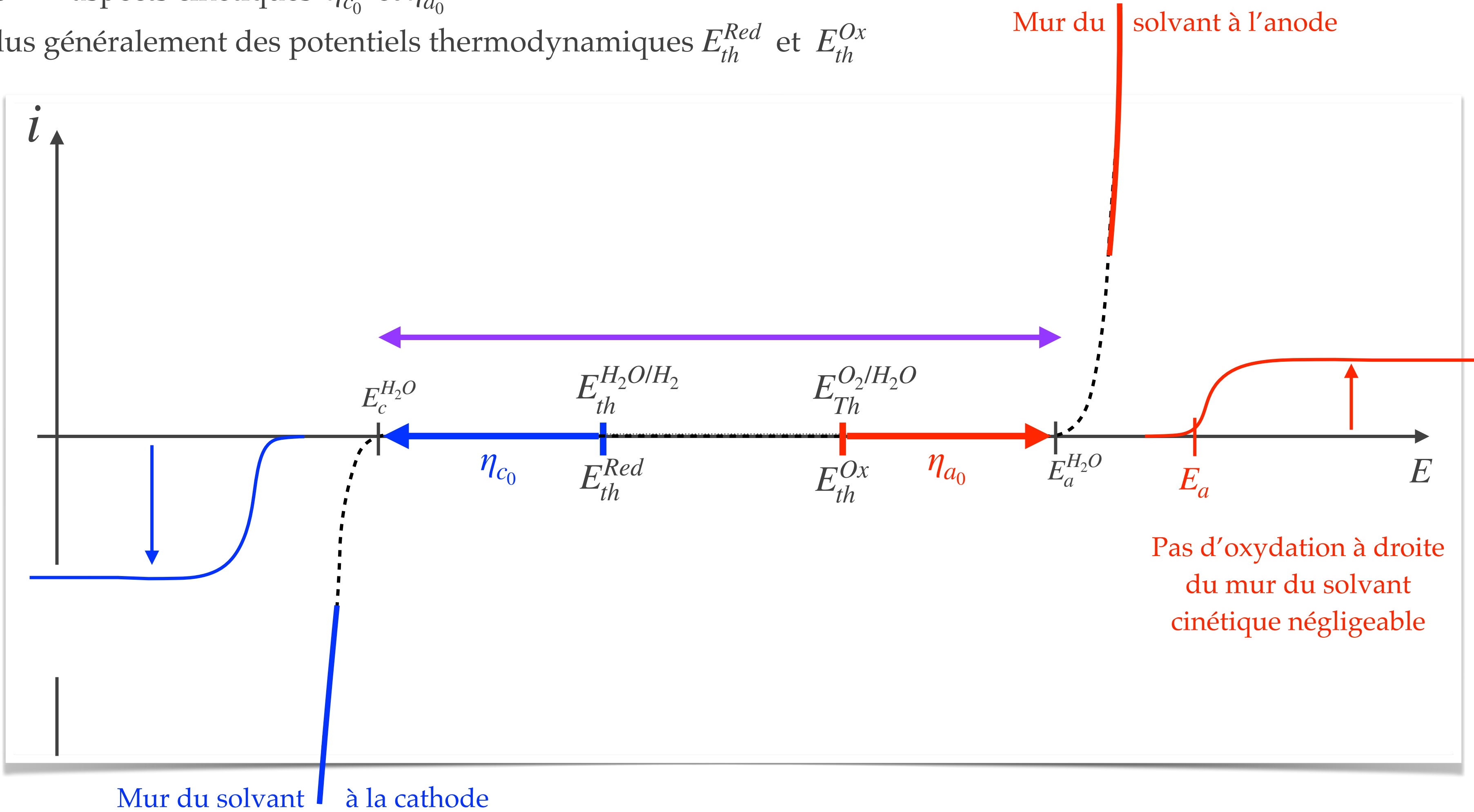
C'est le même principe pour les réductions à la cathode avec un courant négatif.

Domaine d'inertie électrochimique du solvant

On peut définir une plage de potentiel : $E_c^{H_2O} < E < E_a^{H_2O}$ à l'intérieur de laquelle, le solvant ne peut être ni oxydé ni réduit, Mais surtout hors de laquelle, toute réaction d'oxydoréduction sera cinétiquement bloquée par les murs du solvant.

Cette plage a une largeur minimale de 1,23 pour l'eau, mais sa position et sa largeur exacts dépendent :

- de la nature des électrodes —> aspects cinétiques η_{c0} et η_{a0}
- Du pH de la solution -> plus généralement des potentiels thermodynamiques E_{th}^{Red} et E_{th}^{Ox}

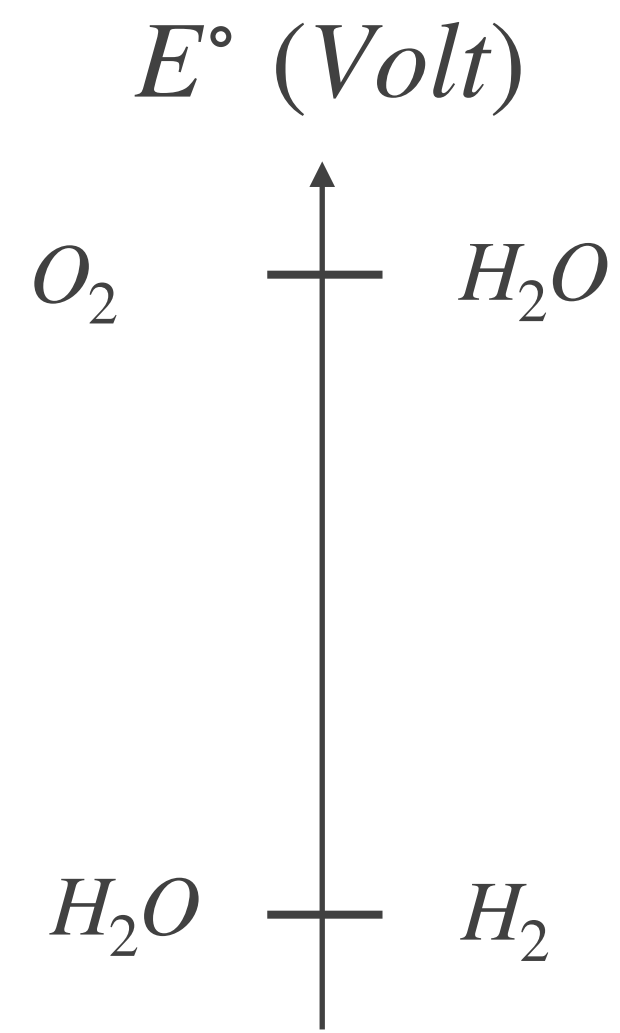


Oxydation de l'eau :

soit

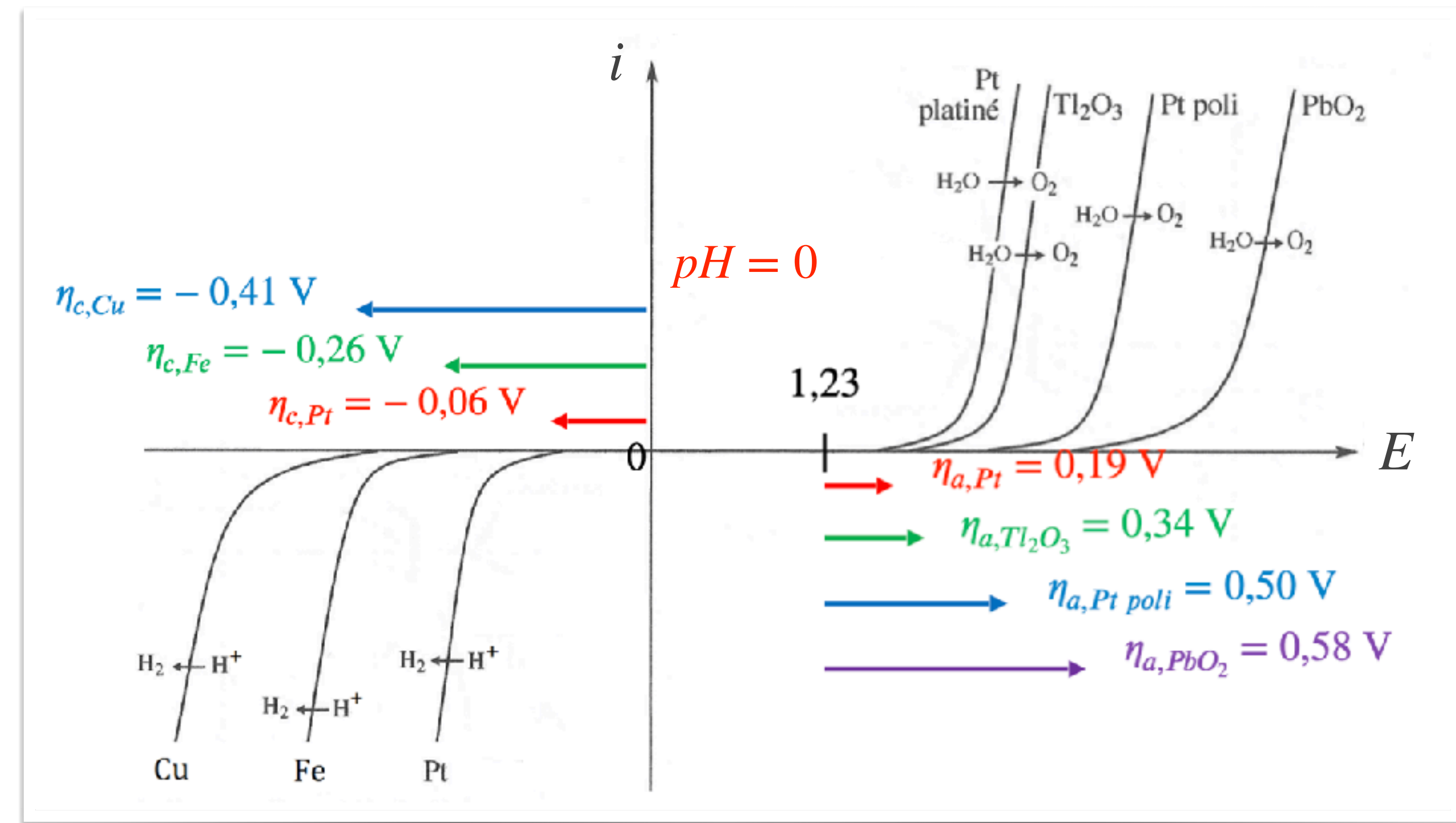
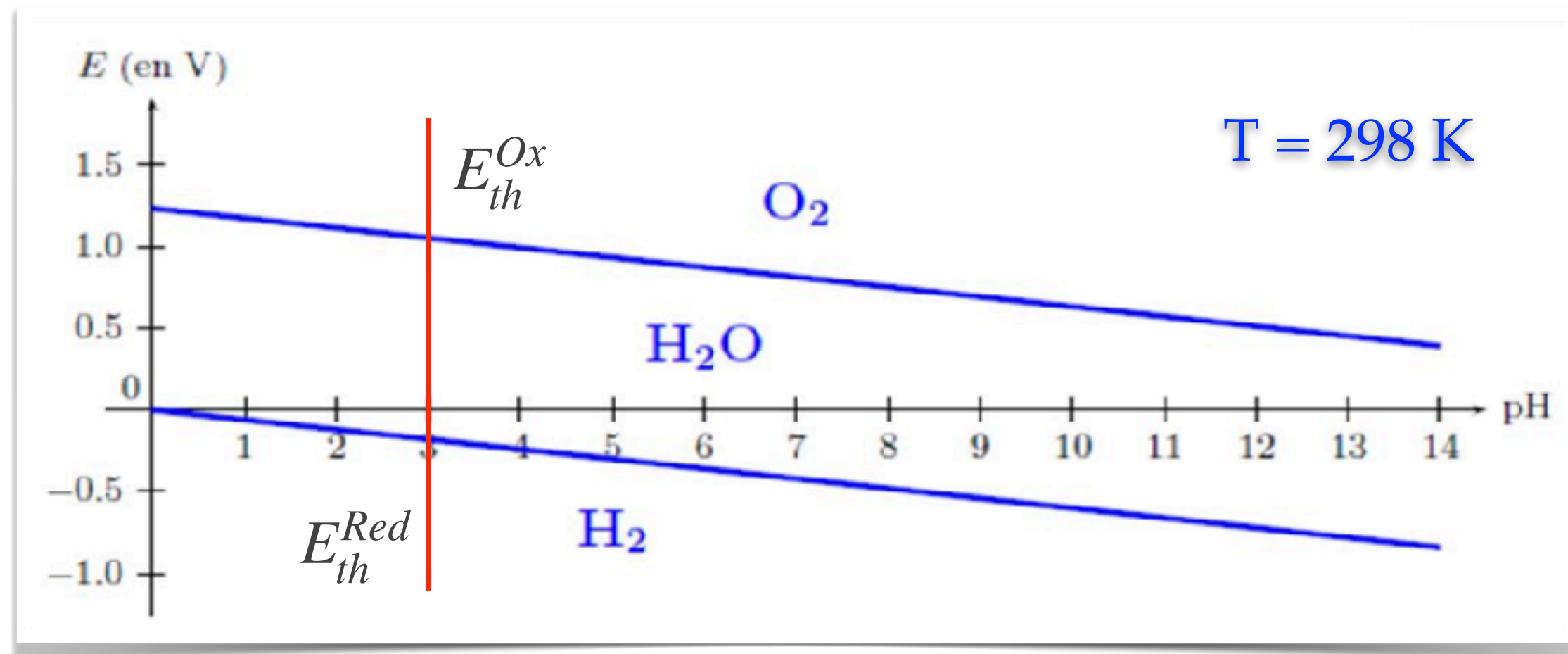
Réduction de l'eau :

soit



- Platine platiné : $\eta_a = 0.19V$ Lents
- Oxyde de Titane : $\eta_a = 0.34V$
- Platine poli : $\eta_a = 0.5V$ Très lents
- Oxyde de plomb : $\eta_a = 0.58V$
- Titane : $\eta_a = 1.6V$

- Platine platiné : $\eta_c \approx 0V$ ~ Rapides
- Platine poli : $\eta_c = -0.09V$
- Fer : $\eta_c = -0.26V$ Lents
- Cuivre : $\eta_c = -0.41V$
- Zinc pur : $\eta_c = -0.9V$ Très lents
- Mercure : $\eta_c = -1.1V$



RQ : Le solvant H_2O ne saurait être véritablement rapide, dès lors qu'il y a dégagement gazeux à l'oxydation et à la réduction. Toutefois la nature de l'électrode permet de s'en rapprocher à la réduction.

II - Application des courbes intensité-potentiel

Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques

1 - Application aux piles

a - Aspects thermodynamiques

Nous avons vu qu'une pile est un générateur électrochimique résultant d'une réaction spontanée entre deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 :

$Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$ (échangeant $n e^-$) et convertissant l'enthalpie libre du système en réaction en énergie électrique fournie au reste du circuit selon l'équation :

Les potentiels sont calculés aux concentrations considérées.

Coté 1 : pôle + il y a réduction à la cathode \rightarrow

Coté 2 : pôle - il y a oxydation à l'anode \rightarrow

b - Aspects cinétiques

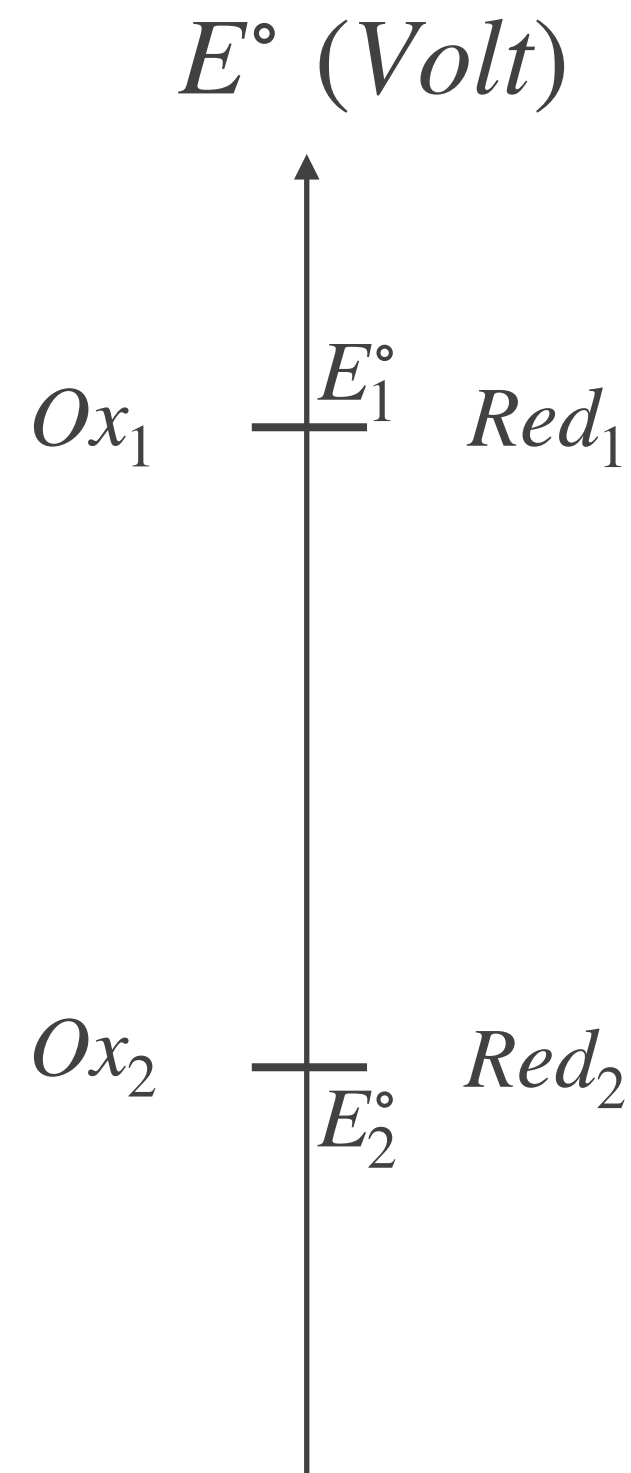
Nous allons utiliser les courbes intensité-potentiel des deux couples, mais seulement la partie concernée pour chacun :

- pour le couple 1 seule la réduction peut avoir lieu \Rightarrow courbe cathodique

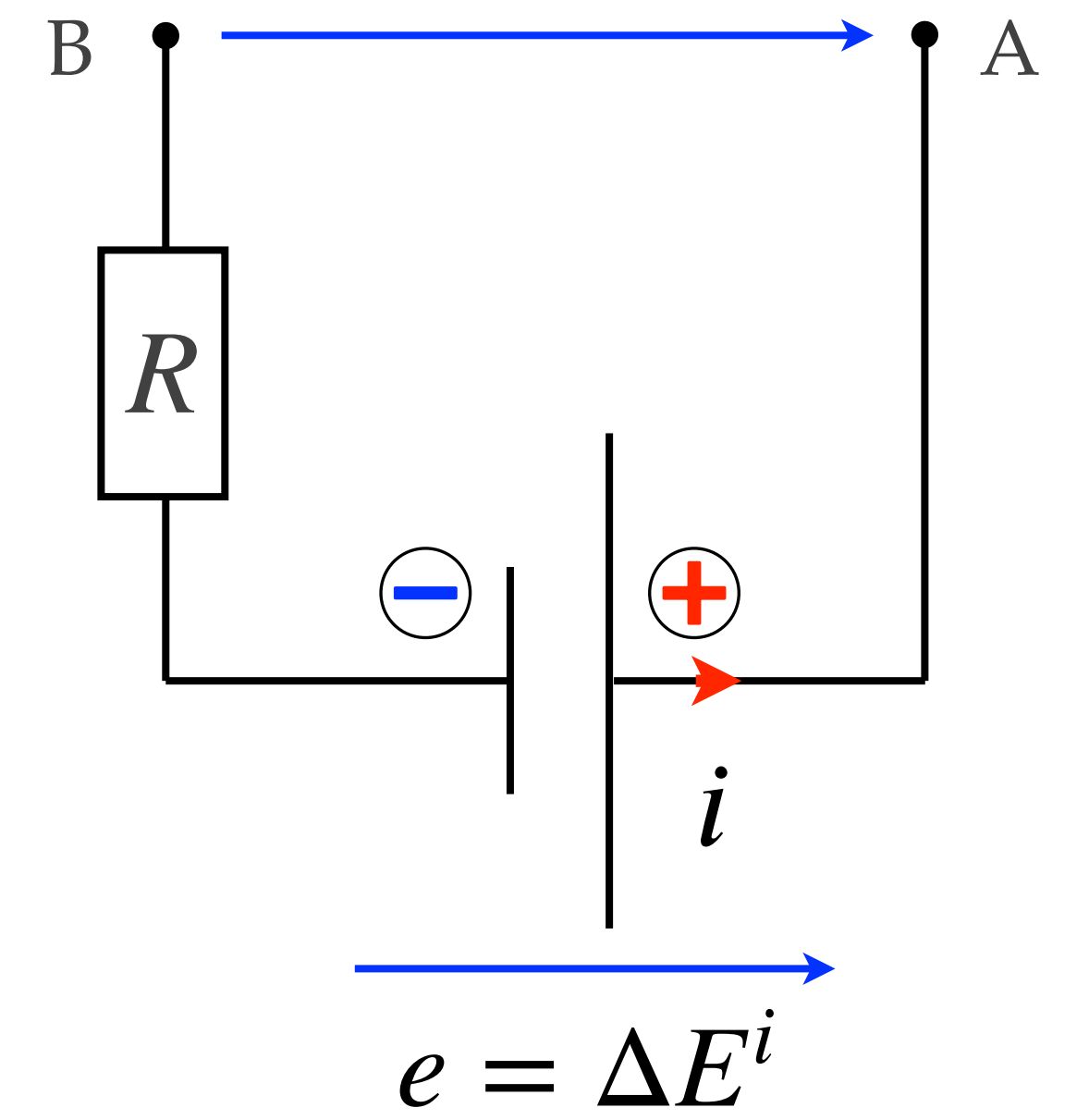
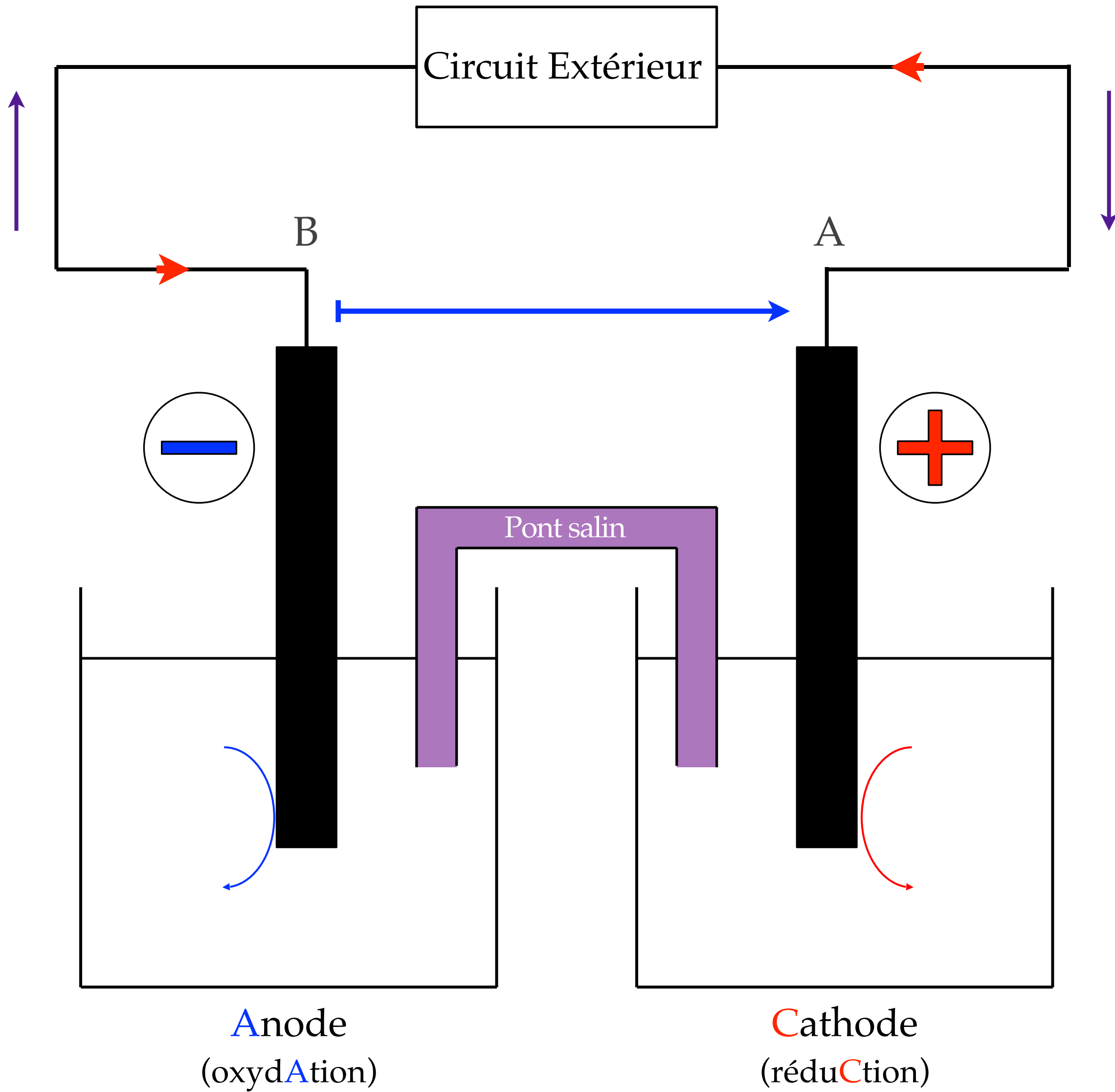
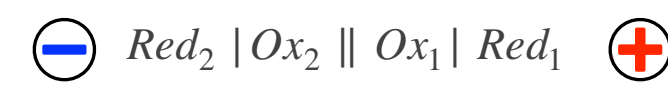
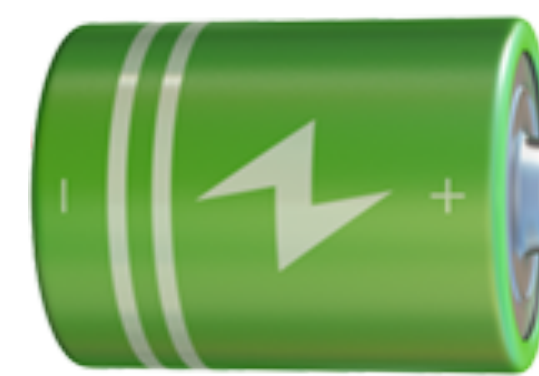
- pour le couple 2 seule l'oxydation peut avoir lieu \Rightarrow courbe anodique

Si la pile débite un courant i , la cohérence électrique du circuit impose que

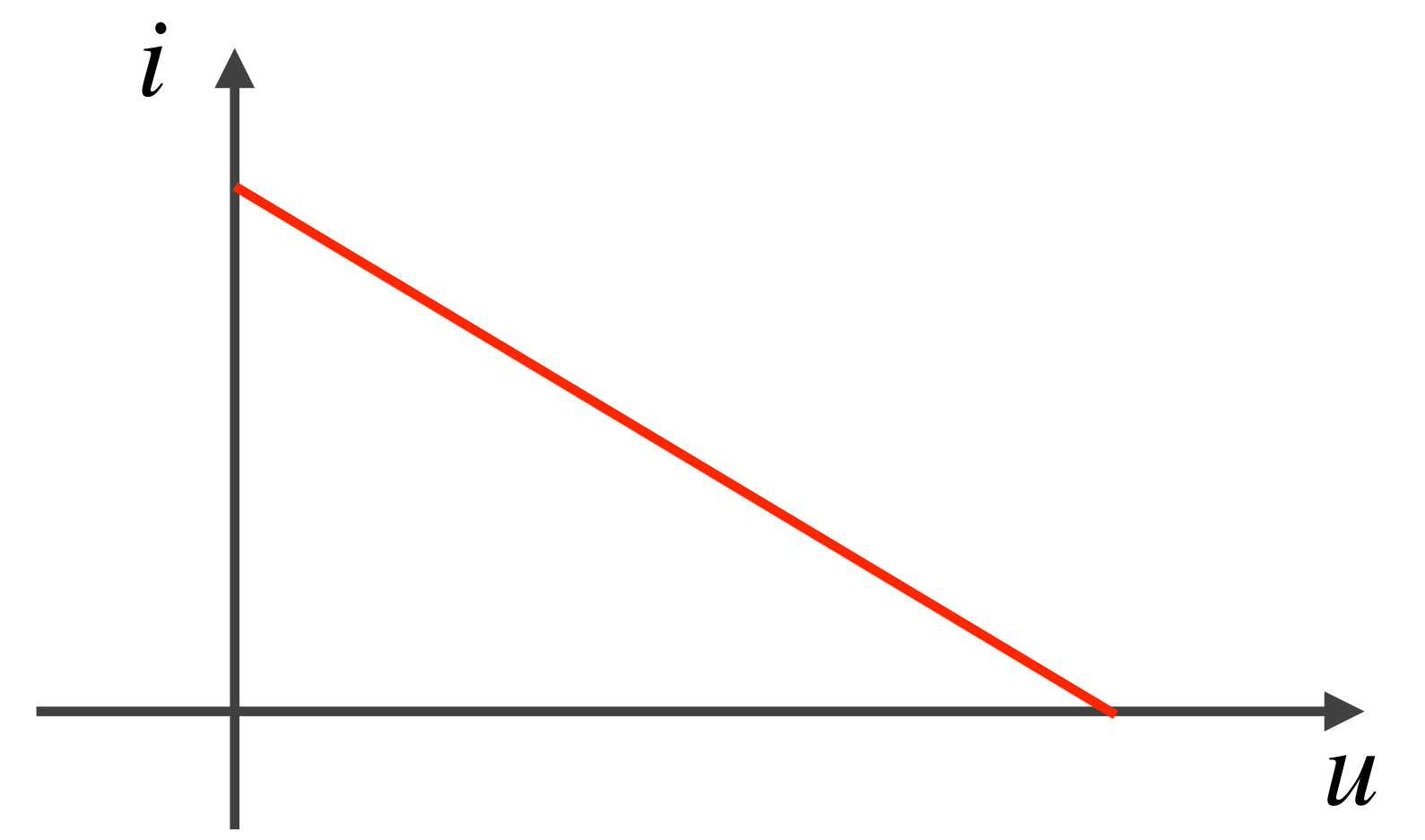
ce qui fixe le point de fonctionnement.



La Pile ou Cellule galvanique



Modèle →



Générateur de tension réel

c - Calcul de la tension

La cohérence électrique du circuit impose que $i = i_a = -i_c$ ce qui fixe le point de fonctionnement. **On en déduit la fem e de la pile.**

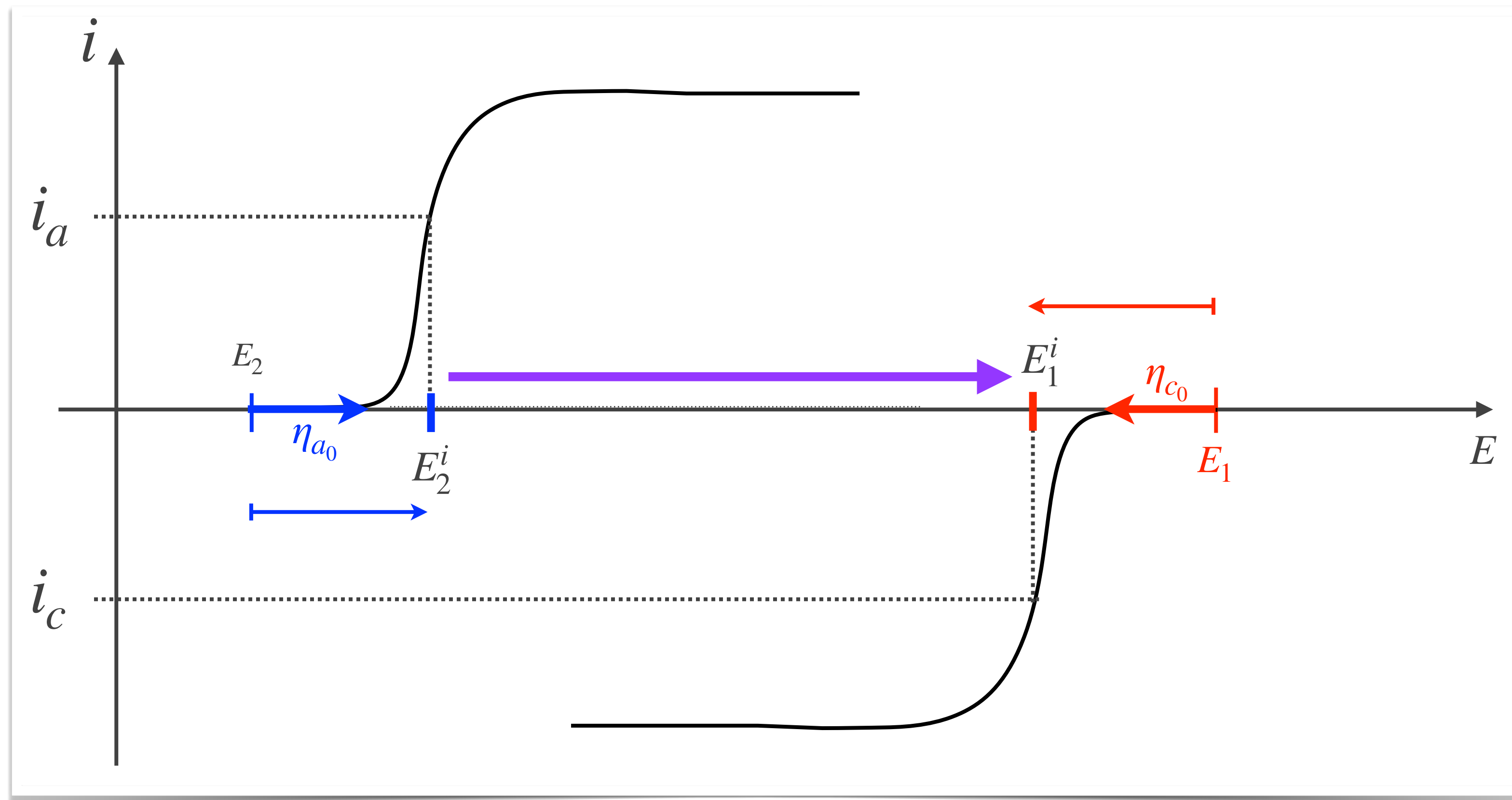
On observe ici que les aspects cinétiques jouent un rôle clef sur la tension obtenue : $e = E_1^i - E_2^i = (E_1 + \eta_c) - (E_2 + \eta_a) = (E_1 - E_2) + (\eta_c - \eta_a)$

Par ailleurs la tension u délivrée par la pile vaut en fait $u = e - Ri$ du fait de la chute Ohmique dans le circuit (le pont en particulier). Soit :

Nernst \Rightarrow fem thermodynamique (si $i = 0$)

Chute Ohmique (résistance interne)

Perte cinétique : transfert de charge + Diffusion



NB : $\eta_c < 0$ et $-\eta_a < 0$

Les surpotentiels font tous baisser la fem e puis u

Rq :

E_1 et E_2 sont les potentiels thermodynamiques, calculés avec la formule de Nernst.

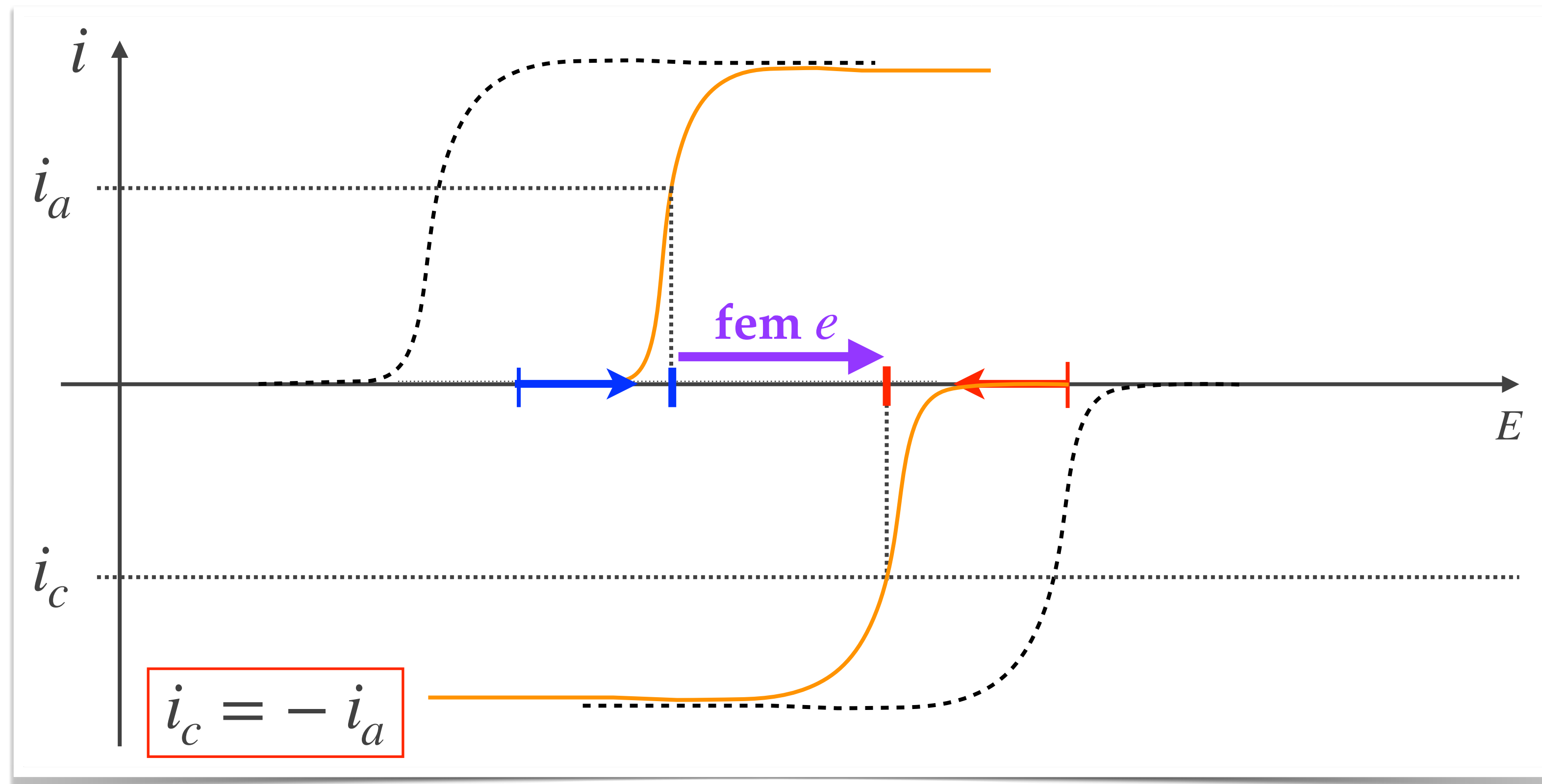
d - Observations :

- On négligera la chute Ohmique devant la tension si le courant est faible.
- On privilégiera les **systèmes rapides** pour éliminer la chute de fem dû aux transferts de charge (surpotentiels) Ainsi la fem $e(i)$ pourra être considérée comme ne dépendant pas ou peu de i (cf modèle générateur de tension réel $u = e - Ri$ avec e constante). On voit sur la courbe qu'en toute rigueur $e \searrow$ quand $i \nearrow$. De plus la tension s'effondre à cause de la diffusion si $i \rightarrow i_D$.
- Enfin, les courbes intensité-potentiel sont des courbes instantanées : elles évoluent avec les réactifs et produits. Ainsi au cours de la réaction, d'après la formule de Nernst :
 $Red_2 \longrightarrow Ox_2$ ce qui augmente E_2
 $Ox_1 \longrightarrow Red_1$ ce qui diminue E_1
L'évolution des activités tend à diminuer la fem e , car la pile s'use. On peut limiter cet effet avec de fortes concentrations [Batterie voiture] et si la réaction est inversible on peut alors envisager de recharger l'accumulateur.

Rq :

E_1 et E_2 sont les potentiels thermodynamiques, calculés avec la formule de Nernst.

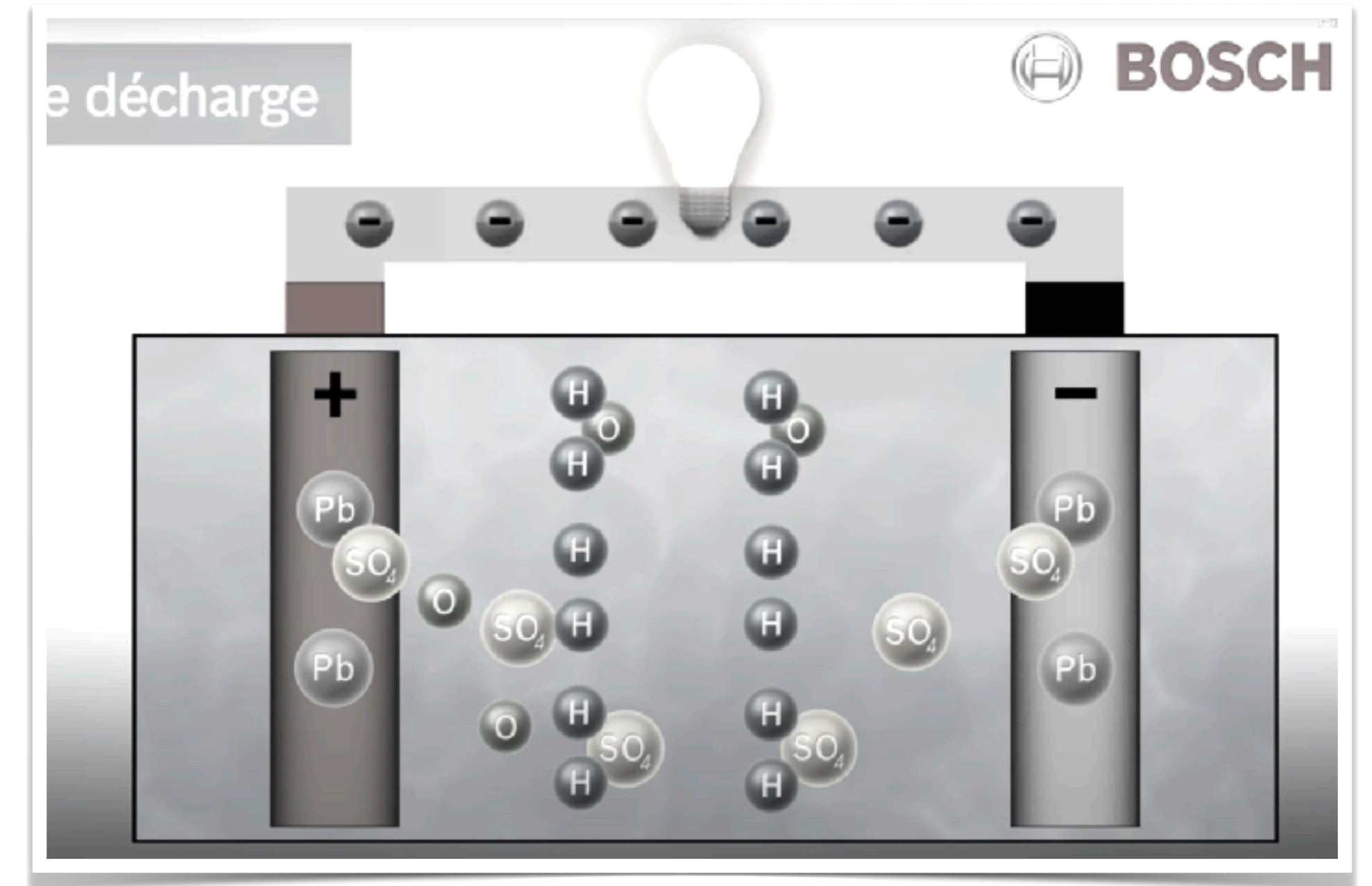
Il évolue au cours de la réaction



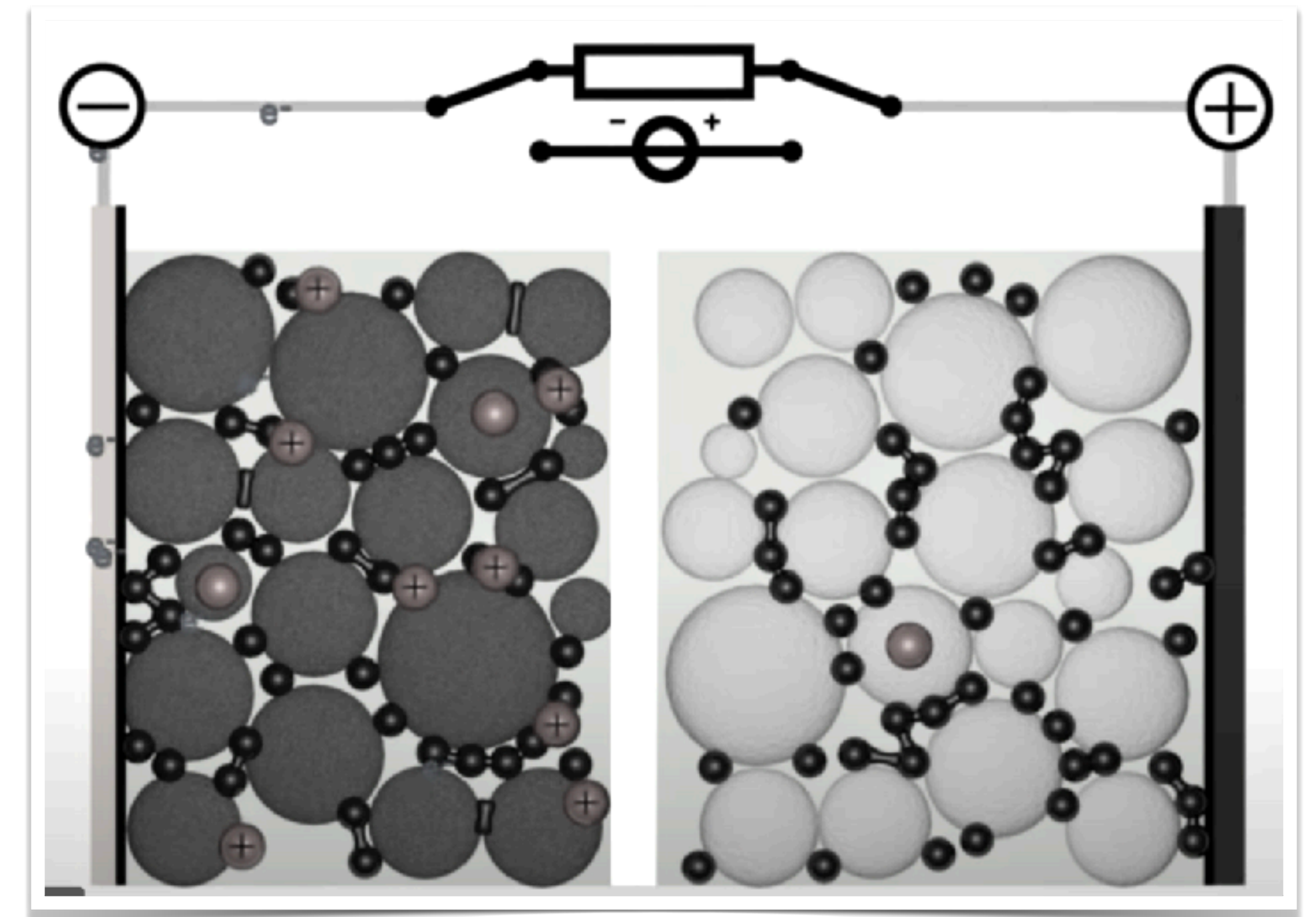
Exemples :

Accumulateur

- Batterie de voiture utilisant des électrodes en plomb et oxyde de plomb baignant dans une solution d'acide sulfurique concentrée



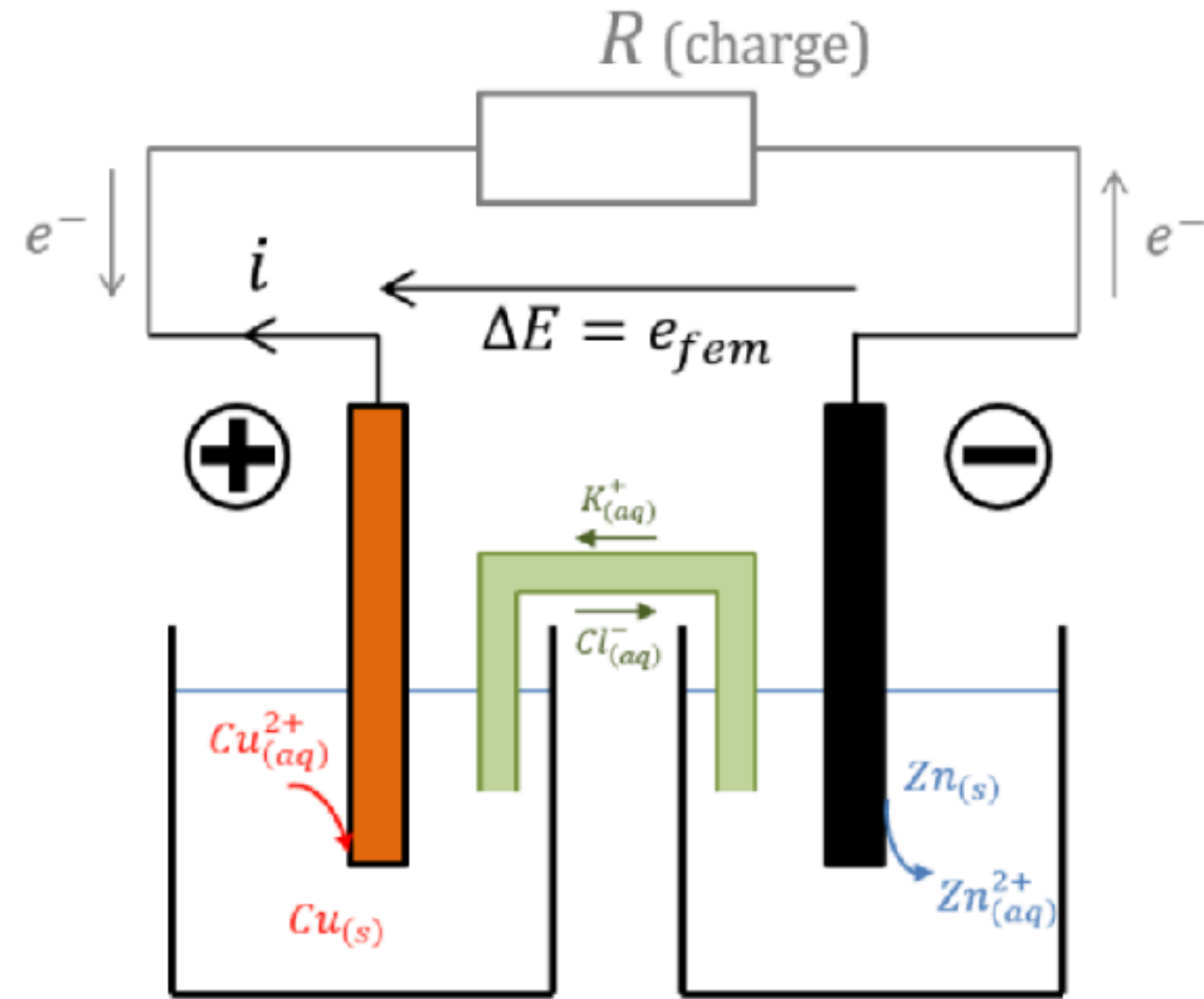
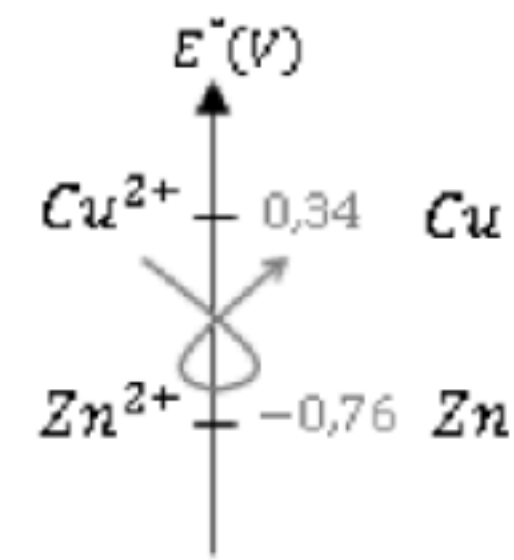
- Batterie Lipo (Lithium-ion polymère)



e - Exemple :

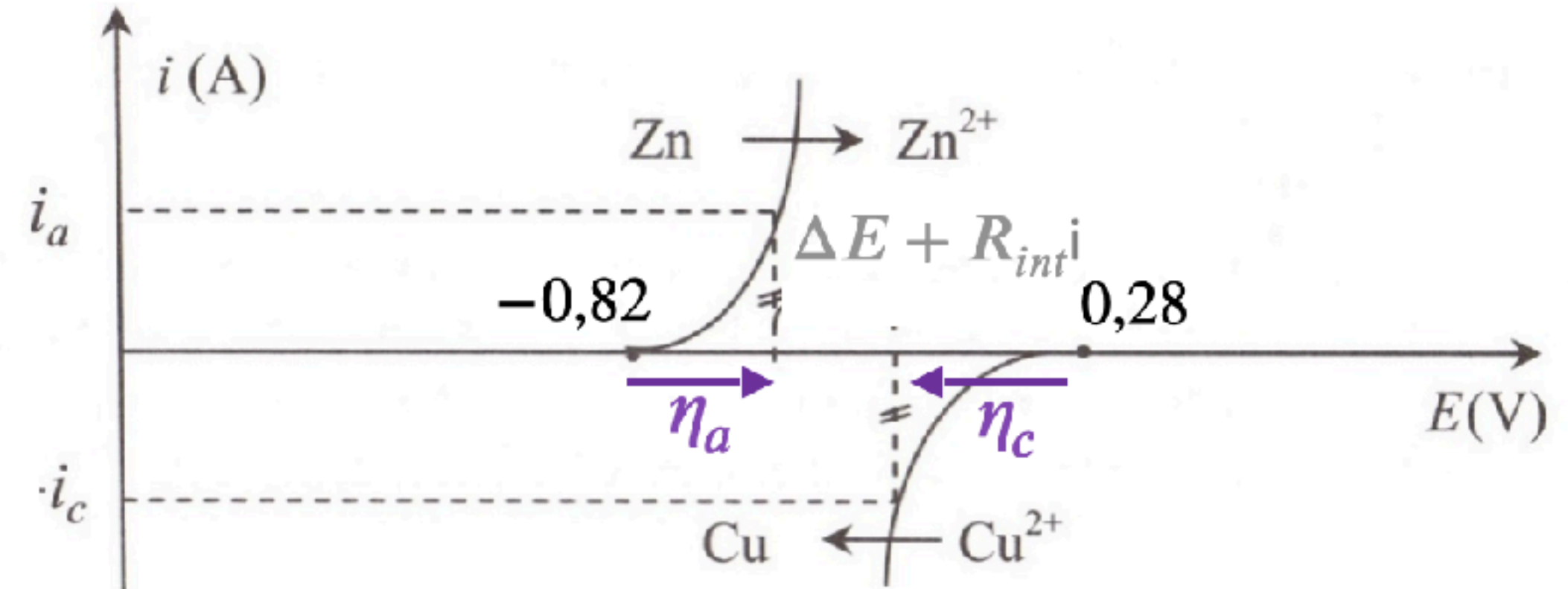
La pile Daniell

⚠ bornes inversées ⚠



Cathode
(réduction)

Anode
(oxydation)



Avec $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

Déterminée par la mesure de ΔE et $i = i_a$

Dans le cas de la pile Daniell, $\eta_c \approx -\eta_a$.

2 - Applications aux accumulateurs

a - Définition

Un accumulateur est un dispositif électrochimique réversible qui peut :

- délivrer du courant comme une pile dans son sens spontané de réaction [phase de décharge]
- recevoir du courant pour revenir à son état initial selon le sens non spontané de réaction [phase de recharge]

Toutes les réactions rédox de piles ne permettent pas de faire un accumulateur. Pour que cela soit possible, il faut que :

- La réaction soit **chimiquement inversible**, au sens où un mécanisme chimique permet le transfert de surface des e^- pour les deux sens de réaction. Ceci va donc impacter le choix des électrodes (anode & cathode) mais aussi la nature de l'électrolyte qui doit être adapté aux transferts des ions dans les deux sens. Ex : Li-ion ou Lipo (polymère).
- La réaction soit **physiquement inversible** au sens du second principe : $-T\delta S_c = dG - \delta W_u < 0$ et comme $dG > 0$ **en sens non spontané** \Rightarrow **il faudra donner du travail δW_u** sous forme électrique au système (cf électrolyse).
- Les réactifs & produits restent présents en quantités suffisantes au contact des électrodes. Pas de dégagement gazeux par exemple, et il faut souvent des phases solides comme réservoir. Ex : $Pb_{(s)}$ et $PbO_{2(s)}$ dans l'accumulateur au plomb.

b - Aspects thermodynamiques

Nous allons montrer dans la partie suivante (électrolyse) que la condition de renversement de la réaction est un apport de travail fourni à l'accumulateur par un générateur électrique externe. **La condition de recharge est intuitive :**

où U est la tension imposée par le générateur et $E_1 - E_2$ l'écart des potentiels de Nernst.

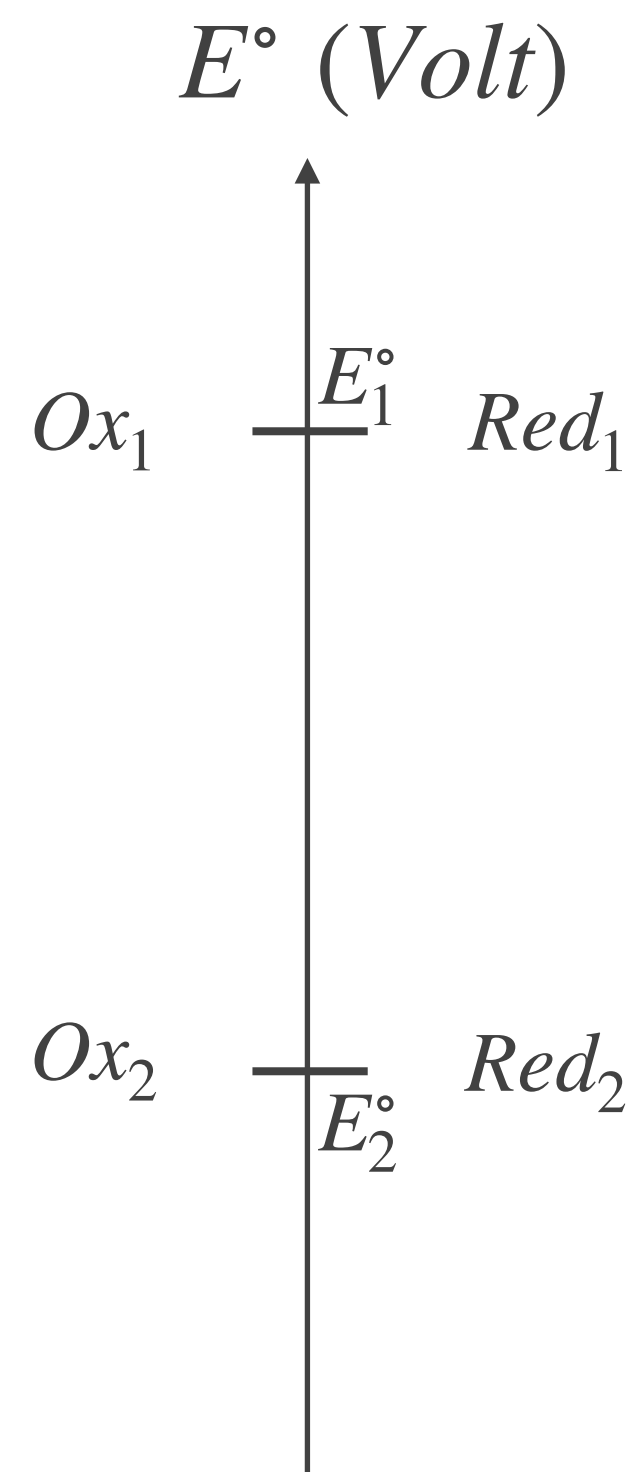
Toutefois la recharge d'un accumulateur peut se montrer très subtile en pratique :

- il ne faut pas excéder la tension de charge d'une batterie au plomb qui induit l'électrolyse de l'eau et peut la faire exploser.
- la surcharge d'une batterie Lithium peut la faire exploser ou entrer en flamme (électrolyte au Lithium très inflammable)

En pratique **un bon chargeur s'adapte à la nature de la batterie**, impose des vitesses de **charge progressive : début, charge, fin.**

Et pour les batteries avec des cellules en série [Lipo 6S drone] il **contrôle la « balance » entre les cellules.**

Une Lipo surchargée et/ou déséquilibrée peut produire des flammes 🔥 de plusieurs mètres..... RTFM 🔥🔥🔥

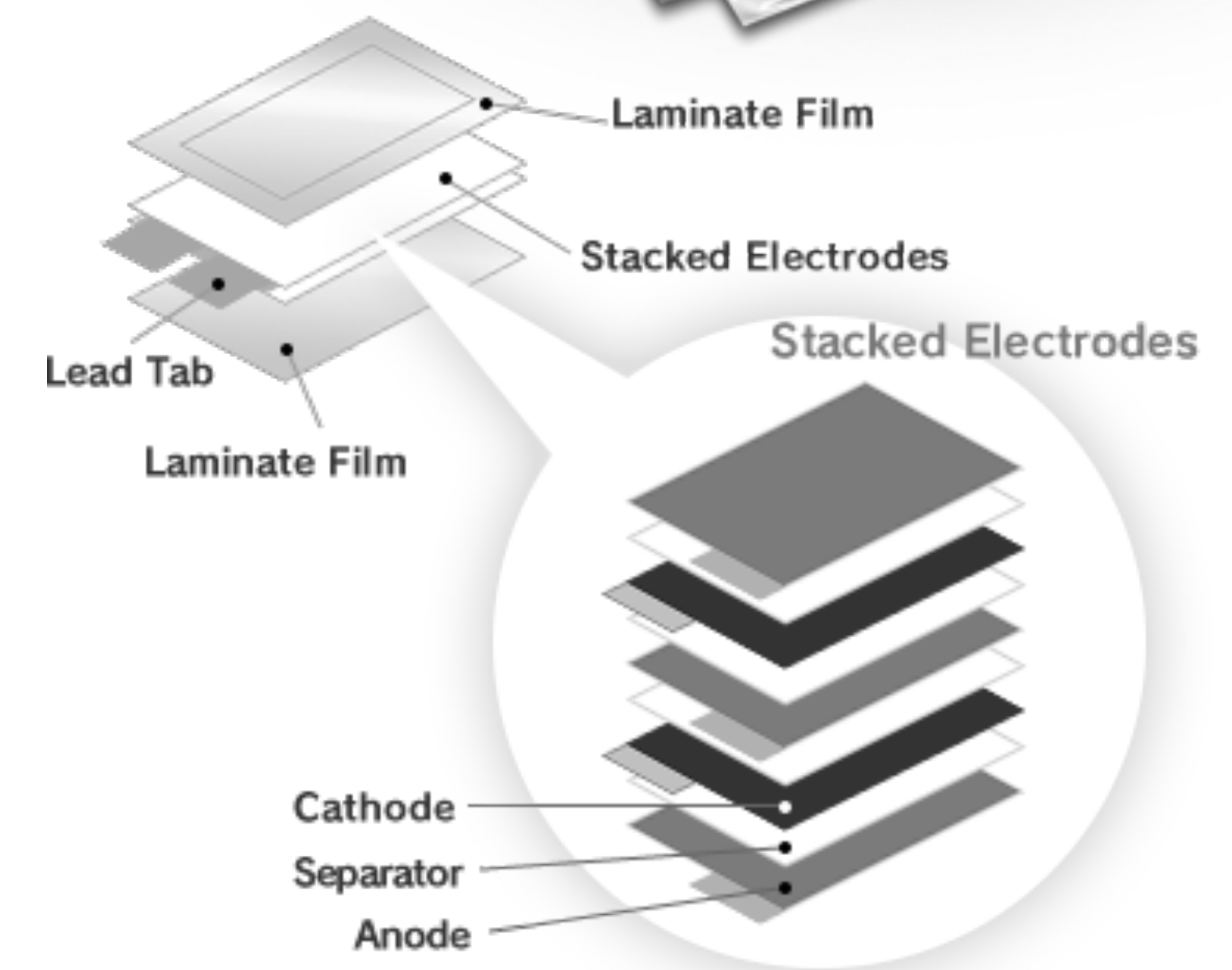
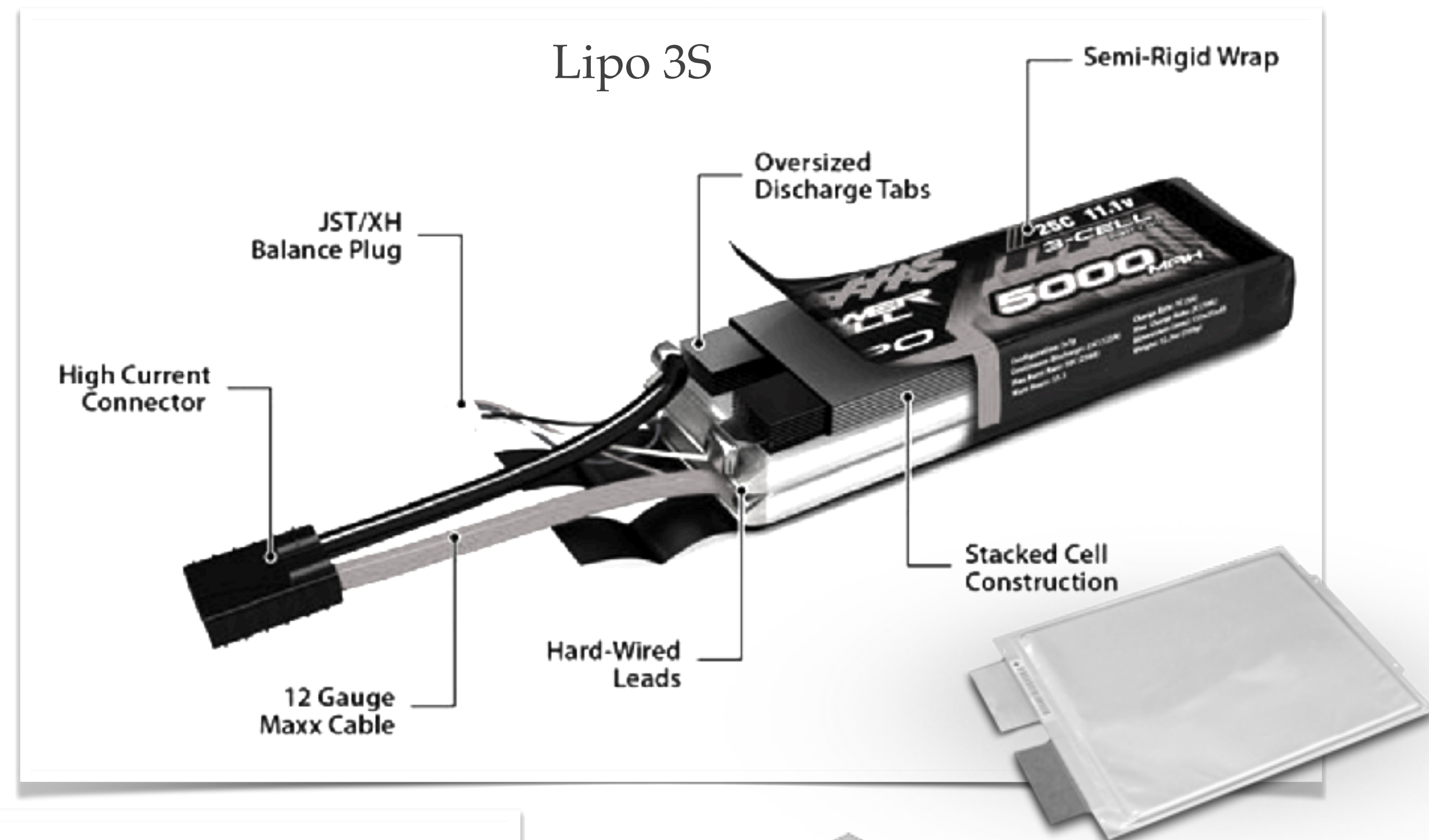




D'autres idées



Bah... le Lithium réagit bien dans l'eau !

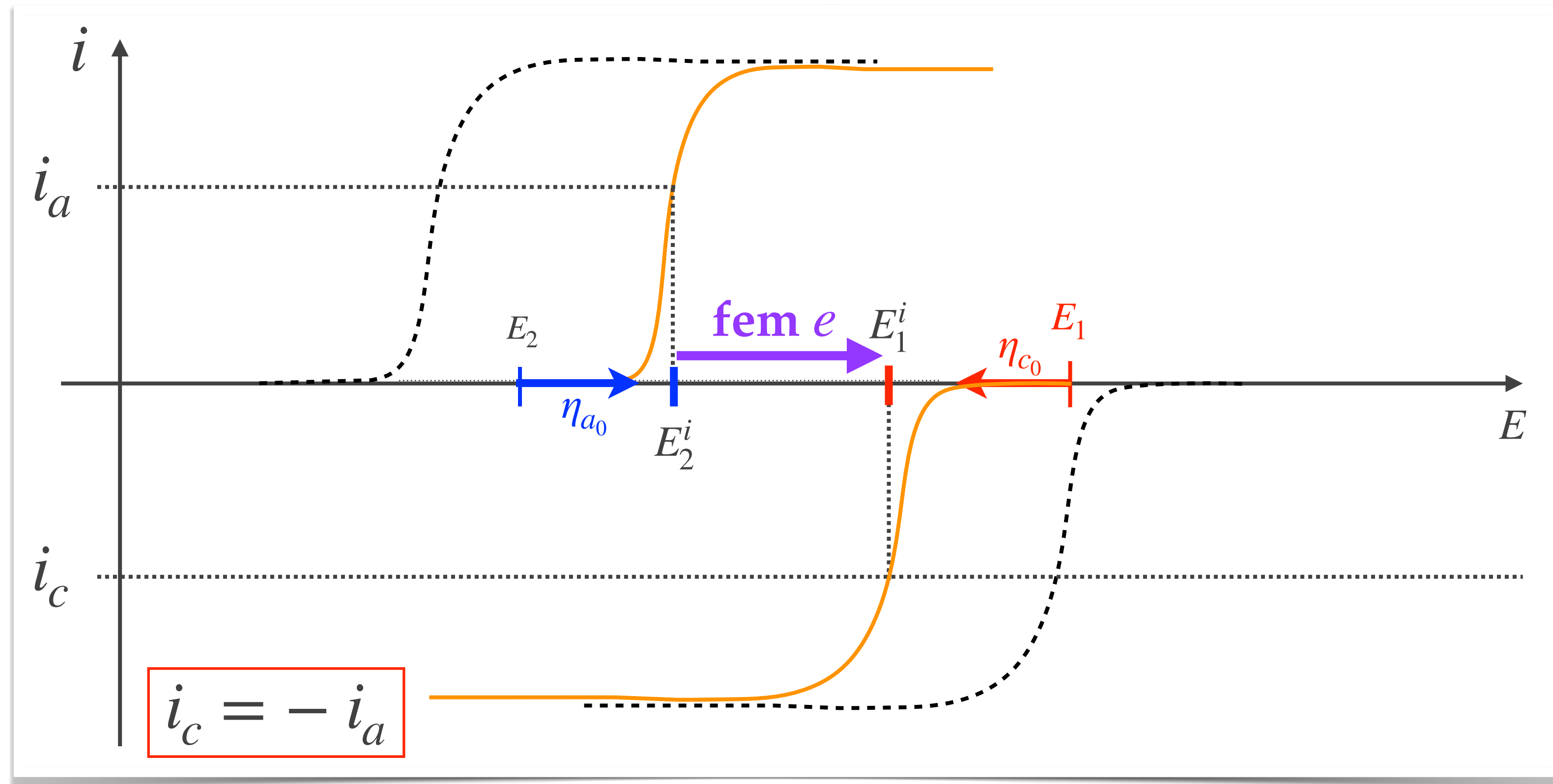


c - Aspects cinétiques

Les aspects cinétiques sont semblables à ceux des piles si ce n'est que l'accumulateur peut être rechargé. Par ailleurs lors de la recharge, l'accumulateur fonctionne comme un électrolyseur (section suivante). En particulier nous verrons que $U = (E_1 - E_2) + (\eta_a - \eta_c) + Ri$.

En plus de l'écart des potentiels de Nernst, il faut compenser les surpotentiels et la résistance Ohmique, fonction là aussi mais sur le plan cinétique, de la constitution des électrodes et de l'électrolyte.

Globalement : pour que le rendement de la charge soit bon et que la durée de vie soit préservée (grand nombre de cycles charge-décharge), **il vaut mieux charger et décharger lentement** ce qui limite les phénomènes irréversibles, la dissipation thermique ou les surpotentiels qui alimentent des réactions secondaires. **Un bon chargeur prend en compte la chimie spécifique de la batterie.**



3 - Application à électrolyse

a - Généralités

Le principe de l'électrolyseur est de forcer électriquement la réaction d'oxydoréduction dans son sens non spontané par apport du travail électrique d'un générateur externe. L'électrolyseur est donc un récepteur électrochimique.

b - Aspects thermodynamiques

Nous avons montré que, pour un réacteur monotherme et monobare, la condition d'évolution spontanée la plus générale d'un système thermochimique est $-T\delta S_c = dG - \delta W_u < 0$ où δW_u « travail utile » est reçu par le système. L'électrolyse se produit donc si $dG < \delta W_u$

- Soit ici le travail apporté par le générateur :

- On sait par ailleurs que

car $dq = nFd\xi$ pour une réaction à $n e^-$.

NB : la réaction se faisant dans le sens non spontanée : $Red_1 + Ox_2 \rightarrow Red_2 + Ox_1 \Rightarrow \Delta_r G = -nF(E_2 - E_1) > 0$

On a donc bien ici $\Delta E = E_2 - E_1 < 0$ c-à-d inversé par rapport à la pile car non spontanée.

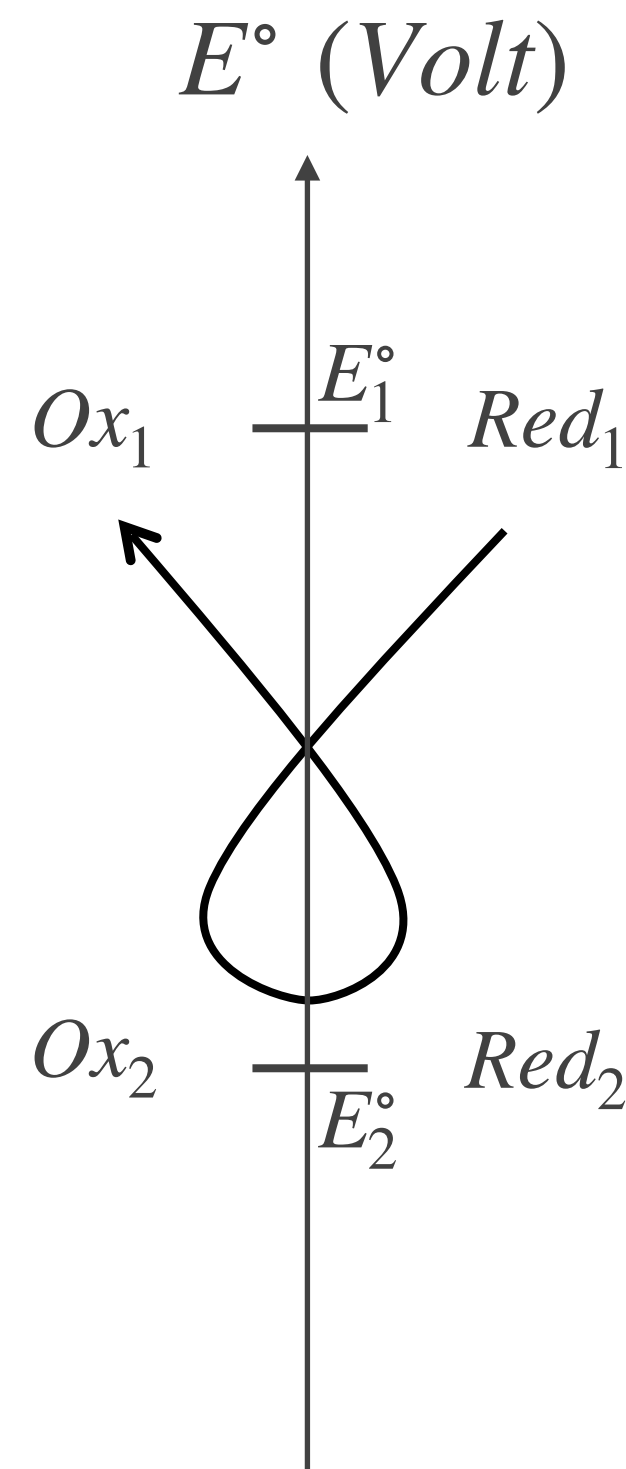
On a donc une condition simple à imposer sur la tension pour que la réaction d'électrolyse se produise :

RQ : En toute rigueur E_1 et E_2 doivent être calculés avec la formule de Nernst, mais $U \gtrsim E_1^\circ - E_2^\circ$ donne une bonne idée de la tension à appliquer pour des concentrations usuelles

On retiendra qu'il faut appliquer au système électrochimique un ddp. supérieure à l'écart des potentiels de Nernst pour pouvoir inverser le sens de réaction et donc produire l'électrolyse.

Rq : Si plusieurs R° sont possibles, celle qui sera thermodynamiquement favorisée sera toujours :

- à l'anode : oxydation du réducteur le plus fort (E_{th} le plus faible)
- À la cathode : réduction de l'oxydant le plus fort (E_{th} le plus fort)



Le dernier point est un peu plus délicat :

Rq : Si plusieurs R° sont possibles, celle qui sera **thermodynamiquement favorisée** sera toujours :

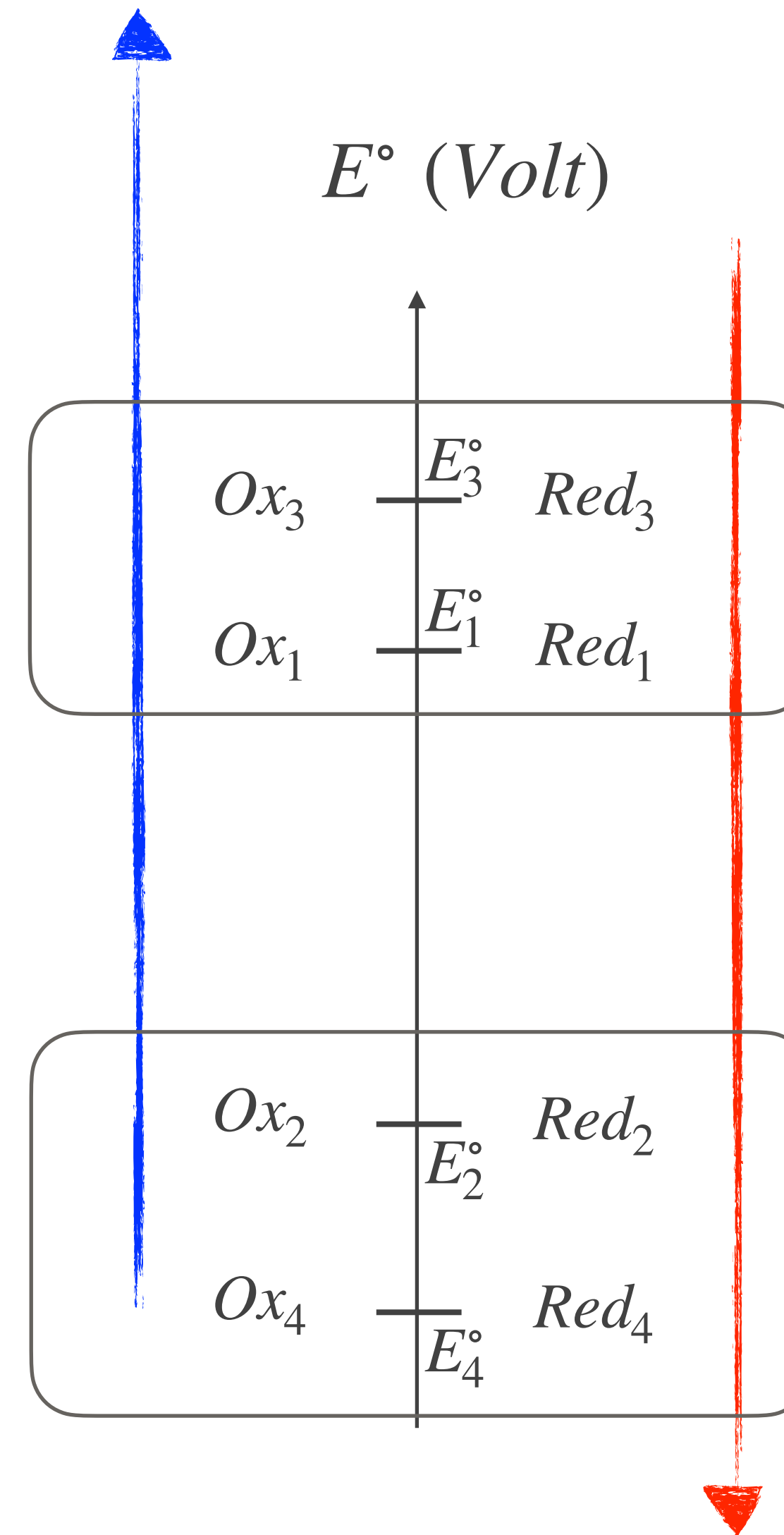
- à l'anode : oxydation du réducteur le plus fort (E_{th} le plus faible)
- À la cathode : réduction de l'oxydant le plus fort (E_{th} le plus fort)

En réalité c'est toujours la même idée :

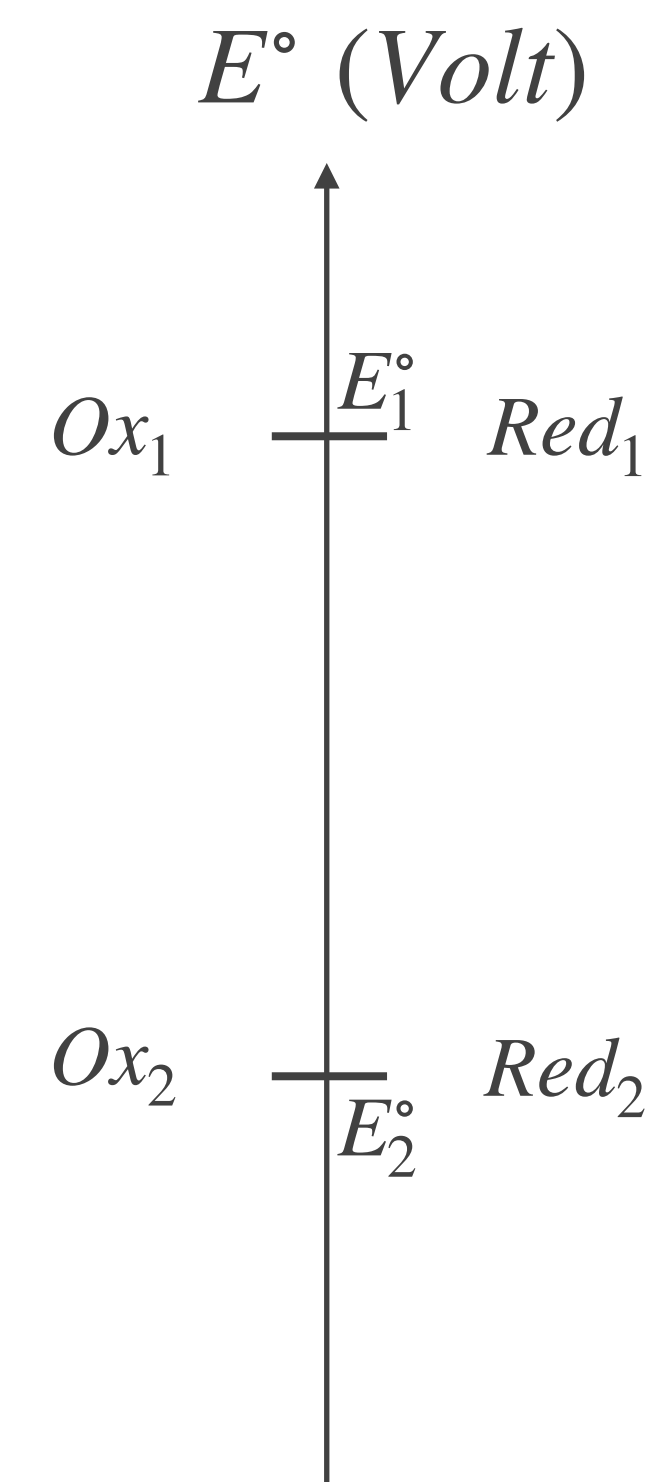
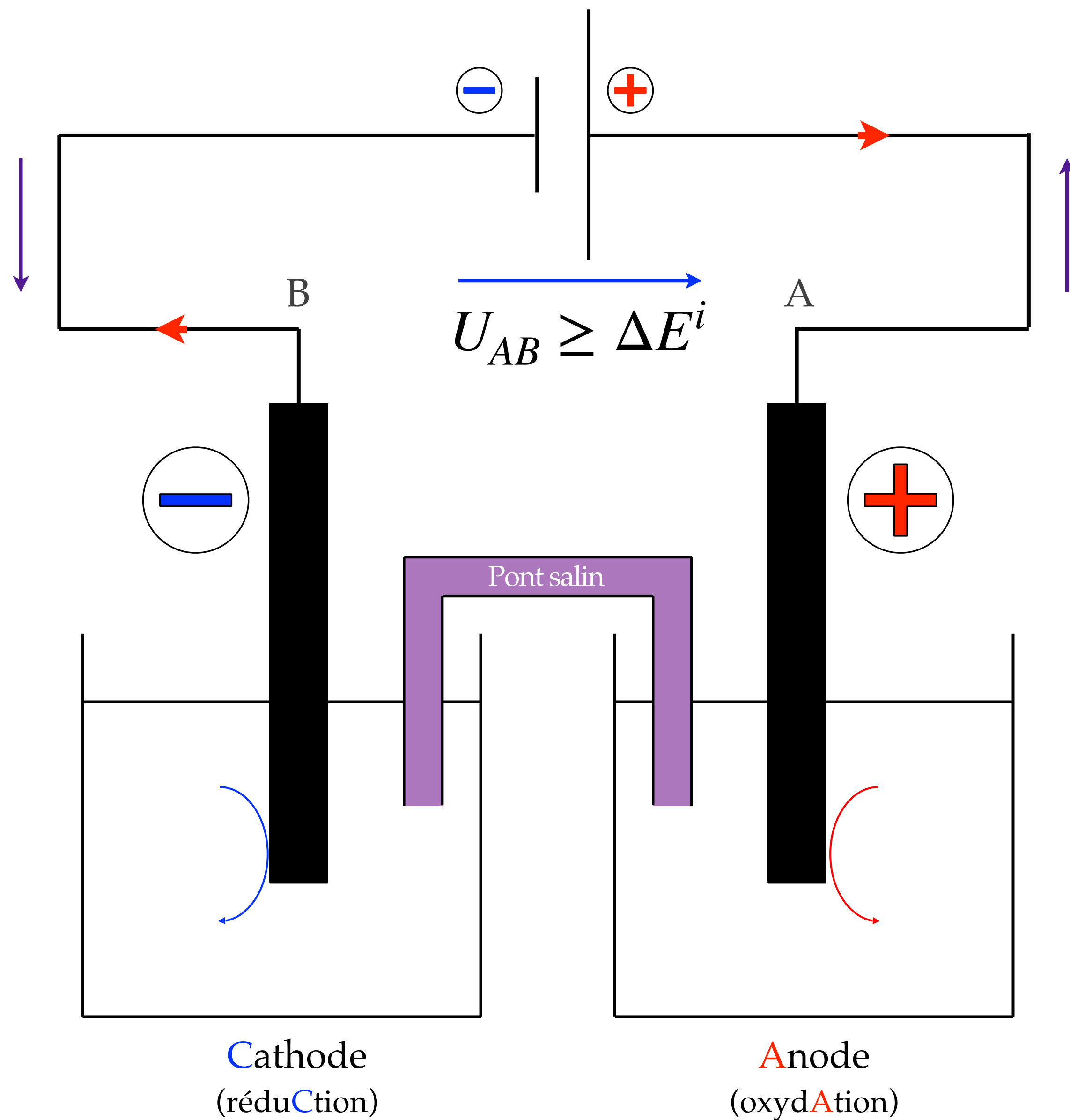
La tension appliquée permet en quelque sorte de rapprocher les potentiels pour rendre la réaction possible. Mais même si plusieurs le sont celle qui avait le plus petit écart sera favorisée.

Attention :

ces conclusions peuvent être remises en question si l'on tient compte des aspects cinétiques.



L'électrolyseur : un récepteur électrochimique



c - Aspects cinétique

Les prévisions thermodynamiques peuvent être mises à défaut pour de raisons cinétiques. On trace donc les courbes intensité-potentiel avec :
 L'**anodique au potentiel le plus fort** (car oxydation) et la **cathodique au potentiel le plus faible** (car réduction). La **tension U s'en déduit** :
 - il faut tenir compte des surpotentiels anodique et cathodique (fonction du courant i). - Il faut compenser la chute ohmique.

Soit

$$U = (E_1 - E_2) + (\eta_a - \eta_c) + Ri$$

Nernst \Rightarrow fcem thermodynamique (si $i = 0$)

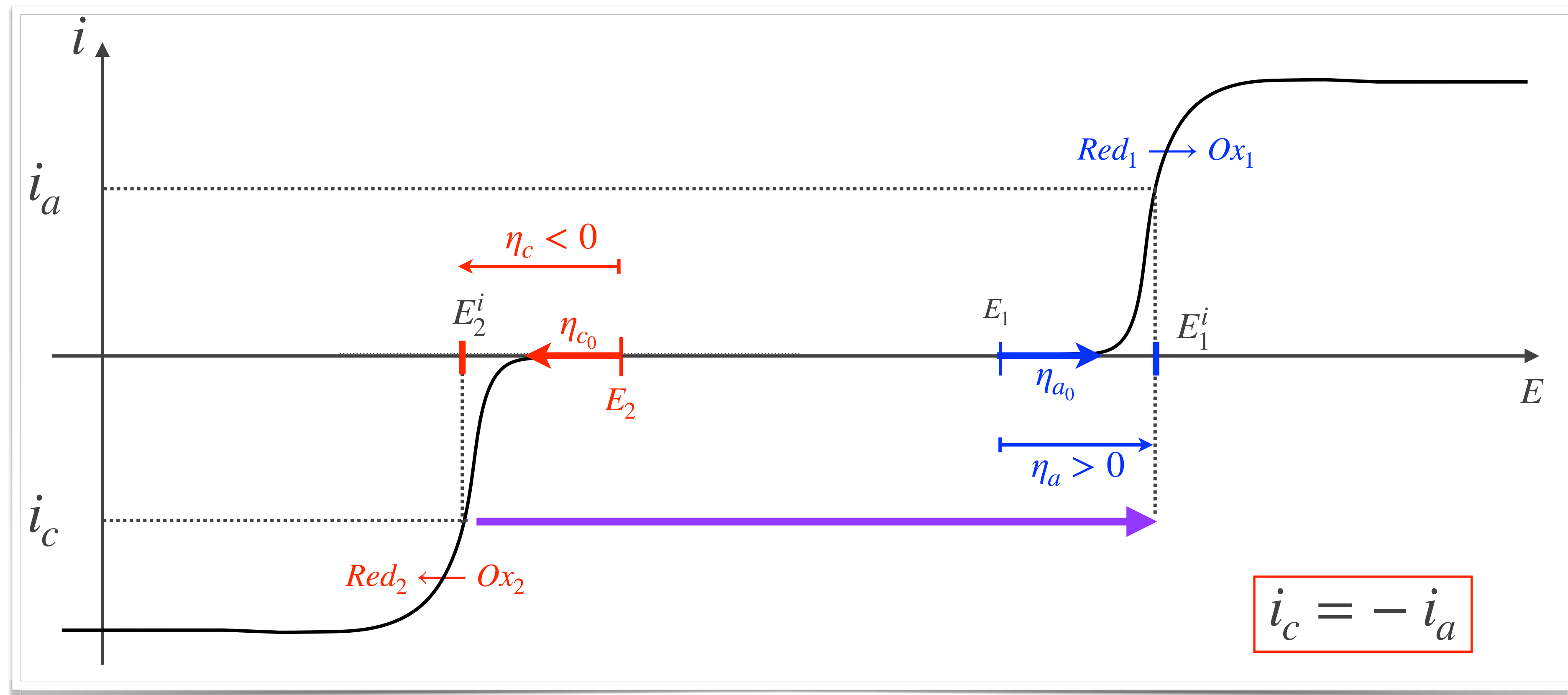
Chute Ohmique (résistance interne)

Perte cinétique : transfert de charge + Diffusion

On appelle tension de seuil :

C'est la tension minimale pour démarrer l'électrolyse c-à-d avec un courant nul.

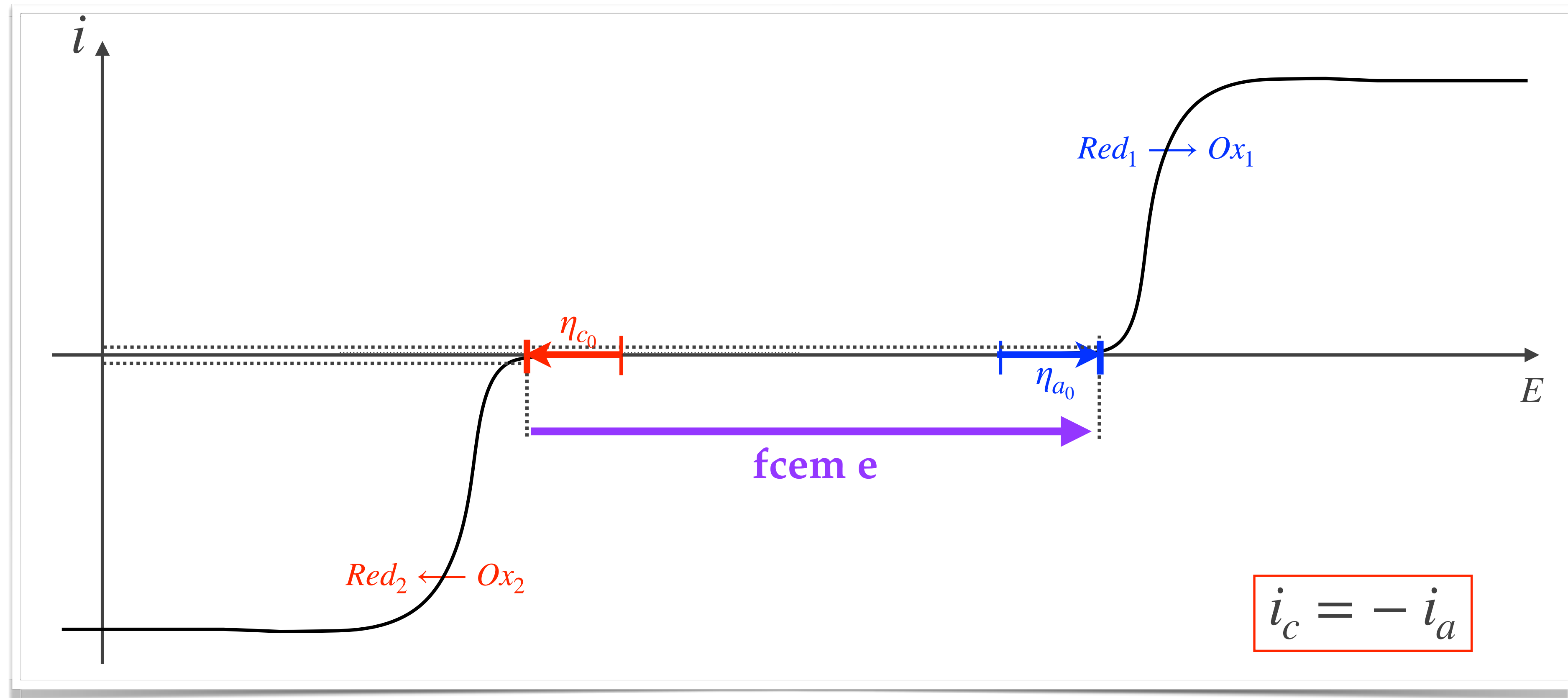
Pour des **couples rapides** : on peut espérer avoir $U \simeq (E_1 - E_2) + Ri$ et donc avoir une tension de seuil minimale égale à l'écart des potentiels thermodynamiques et qui ne changera pas ou peu avec le courant.



On appelle tension de seuil :

$$U_s \equiv (E_1 - E_2) + (\eta_{a_0} - \eta_{c_0})$$

C'est la tension minimale pour démarrer l'électrolyse c-à-d avec un courant nul.



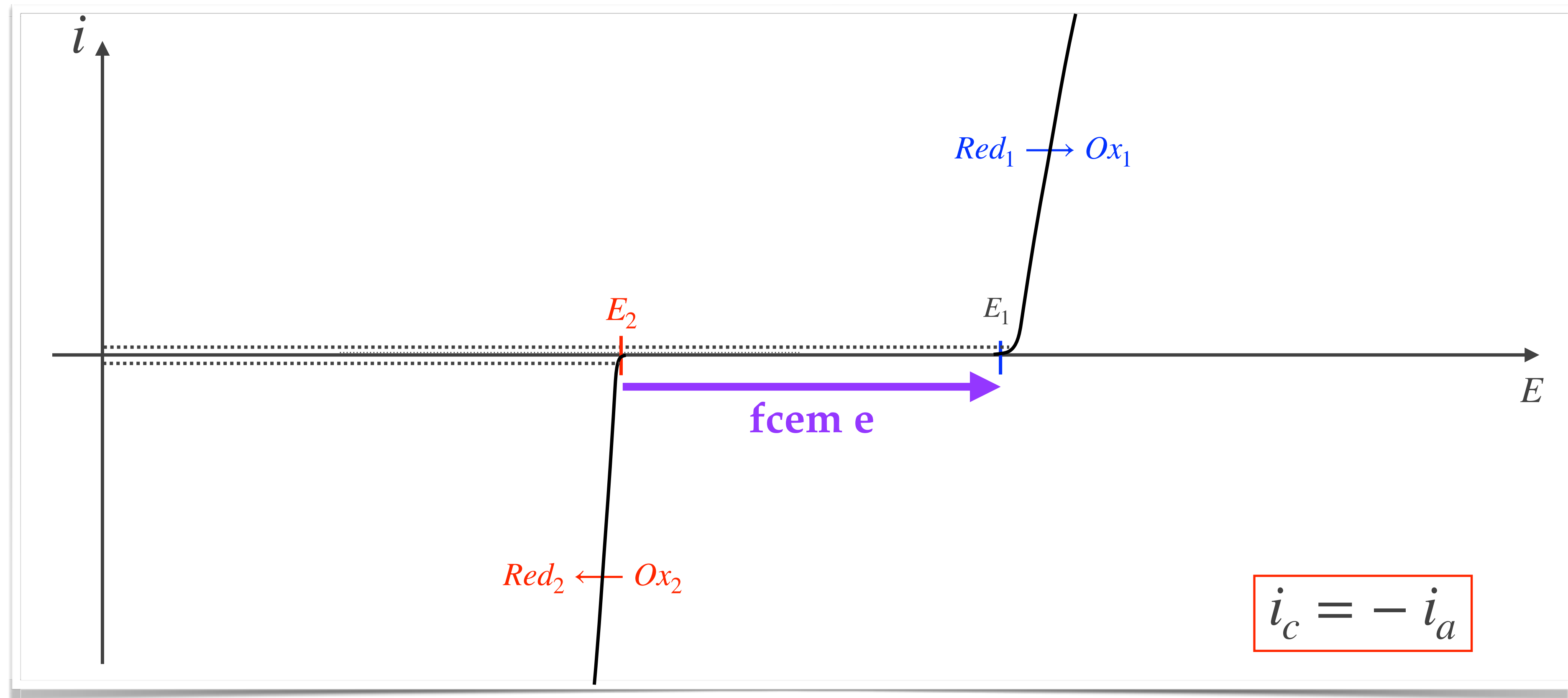
On appelle tension de seuil :

$$U_s \equiv (E_1 - E_2) + (\eta_{a_0} - \eta_{c_0})$$

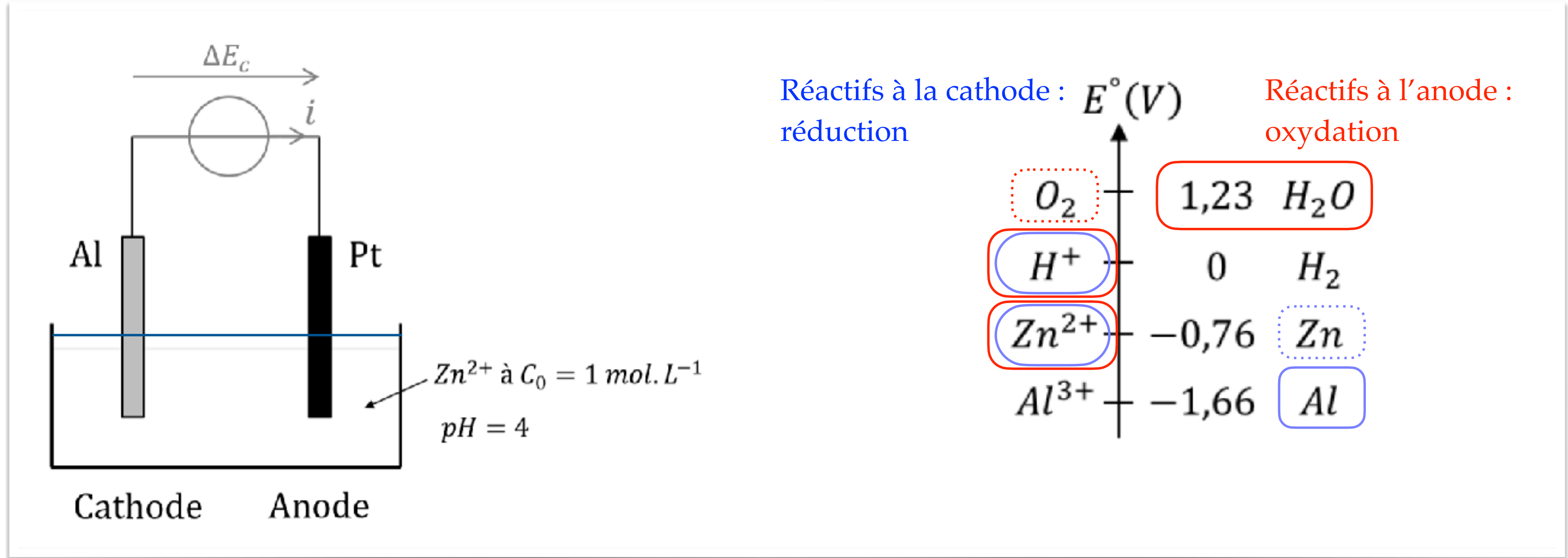
C'est la tension minimale pour démarrer l'électrolyse c-à-d avec un courant nul.

Pour des **couples rapides**, on peut espérer avoir $U \simeq (E_1 - E_2) + Ri$ et donc avoir :

- une tension de seuil minimale égale à l'écart des potentiels thermodynamiques
- une fcem qui ne changera pas ou peu avec le courant.



d - Application : Préparation électrolytique du zinc solide

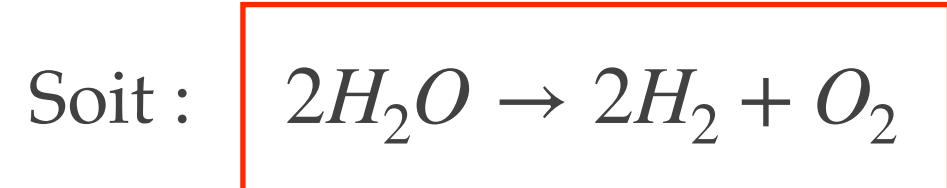


Thermodynamiquement on devrait avoir :

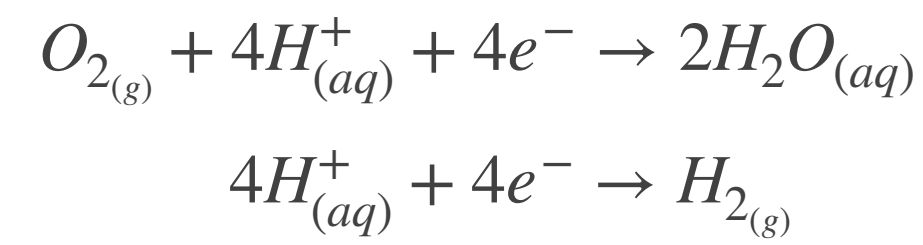
- à l'anode : oxydation du réducteur le plus fort (E_{th} le plus faible) $\rightarrow H_2O$
- à la cathode : réduction de l'oxydant le plus fort (E_{th} le plus fort) $\rightarrow H^+$

Rq : L'aluminium n'est pas présent à l'anode de même que le Zinc qui se forme sur la cathode.
 Enfin O_2 dégaze !

Calculs exacts des potentiels \rightarrow formule de Nernst :



Hydrolyse de l'eau
Ce n'est pas ce que l'on voulait faire !



Mais il faut tenir compte des aspects cinétiques, en particuliers des surpotentiels !

Nous allons voir qu'une **électrode en aluminium** permet d'éviter l'électrolyse de l'eau en augmentant son domaine d'inertie électrochimique !!

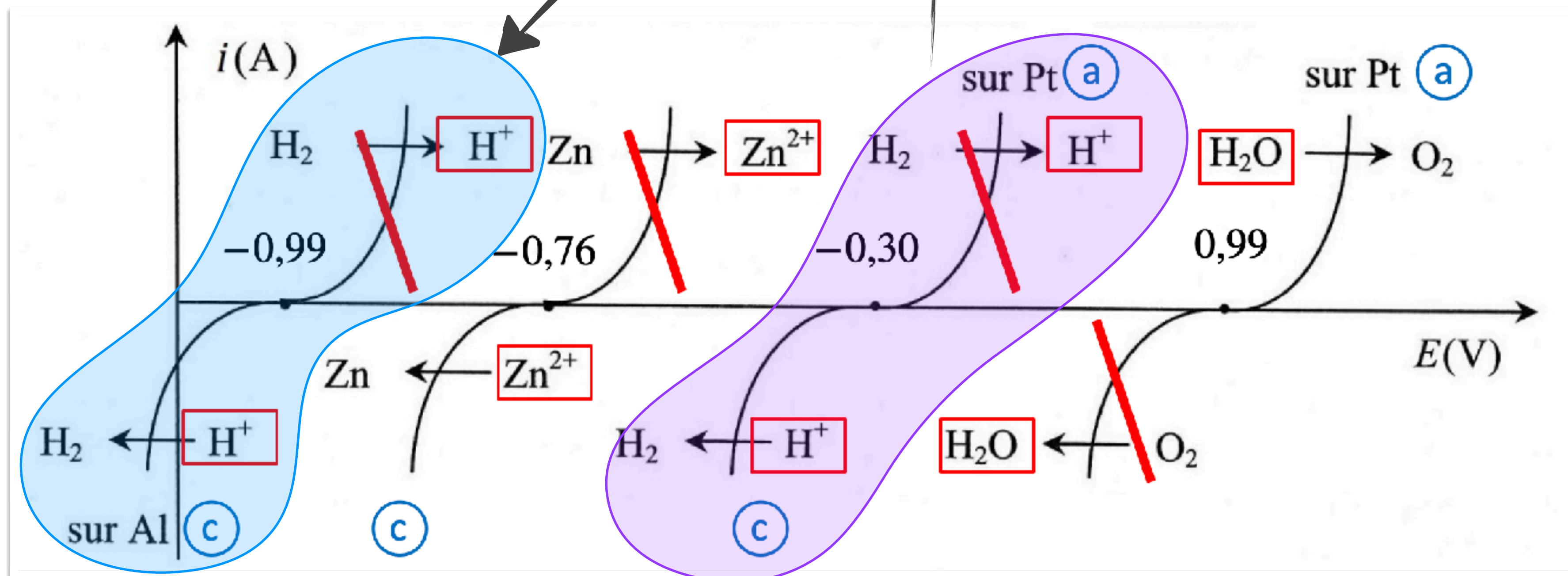
Aspects cinétiques :

On obtient ainsi les courbes intensité-potentiel des différents couples :

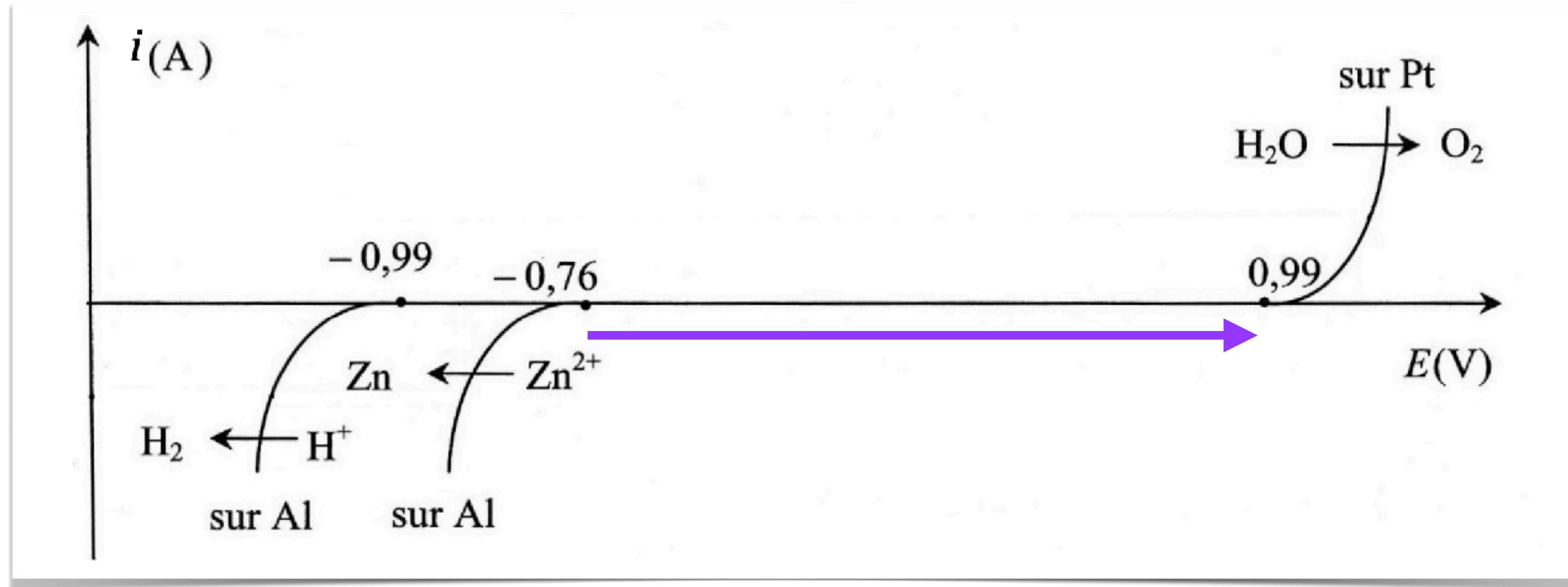
Rq : Le Zinc est un couple rapide
⇒ pas de surpotentiel.

—> Absence des réactifs

Électrode en aluminium



Résumé des courbes intensité-potentiel :



On obtient bien la réaction d'électrolyse escomptée :

Pour cela la tension seuil est $U_s = 1.75V$, mais en réalité, malgré des surpotentiels faibles, la résistance interne amènera la tension à plusieurs Volt pour avoir un courant et donc une productivité suffisante.

4 - Application : Rendement faradique

a - Définition

Nous avons vu que lors d'une électrolyse, il n'y a pas toujours une seule réaction possible. Même si l'une d'elle va être favorisée, pour des raisons d'abord thermodynamiques, mais finalement cinétiques, une partie du courant utilisé va « alimenter » ces réactions secondaires, ce qui représente un coût pour l'industriel (ainsi que des effets parasites éventuels).

On définit donc le rendement faradique comme le rapport de la charge envoyée pour la réaction ciblée sur la charge totale :

Loi de Faraday : La charge traversant un électrolyseur est proportionnelle aux quantités de matière mise en jeu aux électrodes

Cette loi est à la base de la définition du rendement faradique, mais elle permet surtout de calculer la quantité maximale de produits formés.

b - Exemple : électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

Correction :

L'application d'un courant d'intensité $i = 3,7 \text{ A}$ pendant une durée $\tau = 6h$ a permis d'obtenir par réduction un dépôt électrolytique de cuivre solide $\text{Cu}_{(s)}$ d'une masse $m = 24,1 \text{ g}$.

Déterminer le rendement faradique de ce processus.

c - Cémentation : action d'un cation métallique sur un métal

La cémentation est un des plus anciens procédés électrochimiques utilisé en **hydrométallurgie**. Elle est utilisée pour la **séparation de certains métaux précieux** dans des solutions de lessivage de minerais pauvres, ou pour **purifier une solution avant électrolyse**. Cette purification de la solution électrolytique (choix des électrodes) intervient aussi dans **la recharge d'un accumulateur**.

Exemple : Purification du bain électrolytique à l'aide de cuivre solide $Cu_{(s)}$

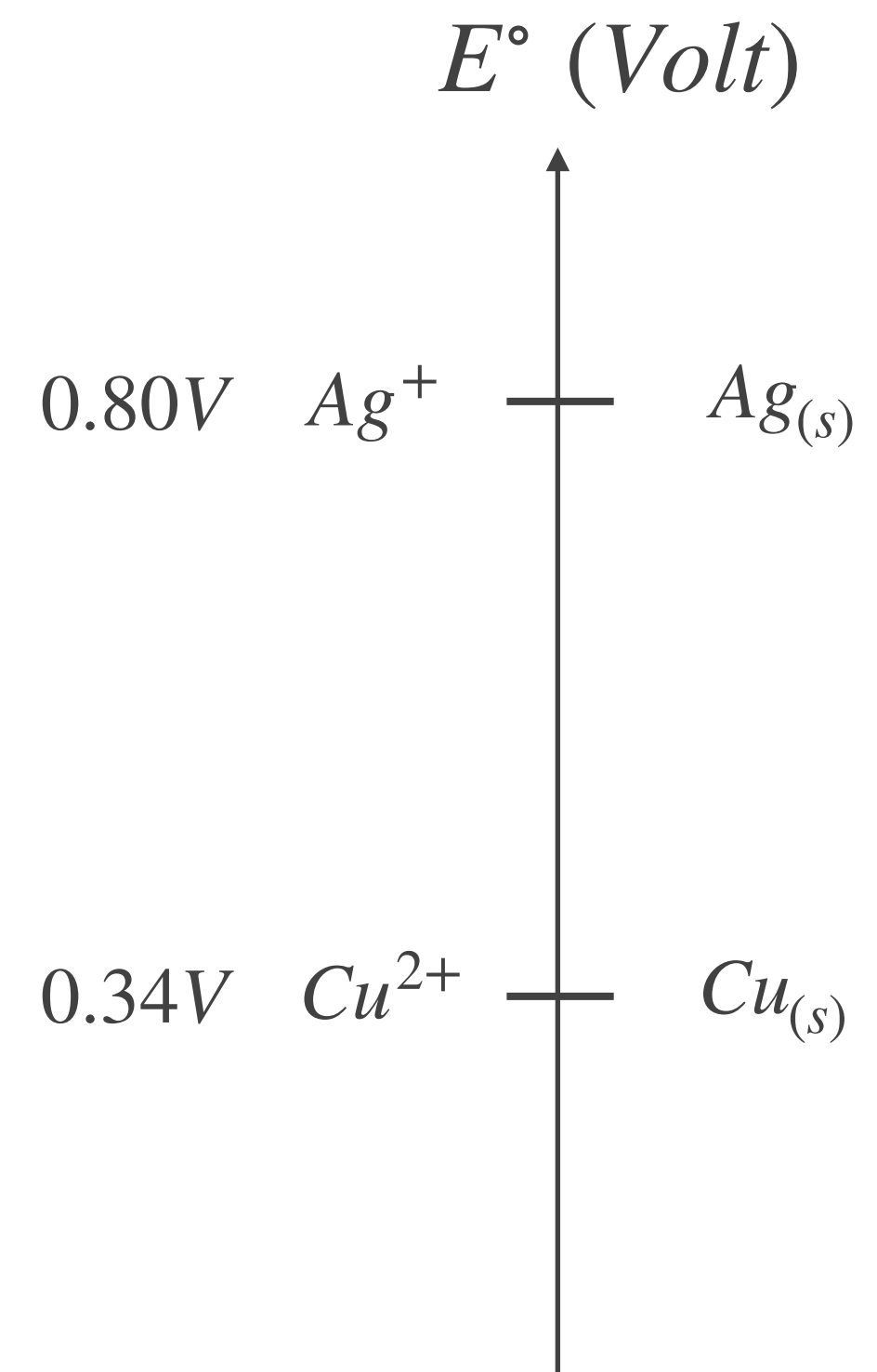
Dans notre cas, afin de maximiser le rendement faradique des processus électrochimiques il est nécessaire de limiter au minimum la présence d'impuretés (Ag^+) dans le milieu réactionnel susceptibles de réagir également car ils baissent le rendement \Rightarrow **cémentation**.

La réduction des ions plus oxydants que l'ion Cu^{2+} par **ajout de cuivre solide avant** l'électrolyse permet de s'en débarrasser. La réduction de tels ions est donc spontanée. En pratique, les réacteurs électrochimiques étant utilisés en continu, le réducteur $Cu_{(s)}$ est déjà présent dans le bain électrolytique sous forme de dépôt restant de l'électrolyse précédente. La cémentation se fait toute seule.

Soit

La réaction est totale thermodynamiquement et assez rapide cinétiquement.

Le bain électrolytique est prêt pour l'électrolyse.



5 - Application à la galvanoplastie : calcul de l'épaisseur d'un dépôt

Etude d'un cas particulier

Dépôt de nickel par réduction des ions $Ni_{(aq)}^{2+}$ sur la surface d'une pièce métallique à recouvrir faisant office de cathode (pièce automobile par exemple).

- Durée de l'électrolyse $\tau = 1 \text{ min } 40 \text{ s}$.
- Intensité du courant électrique traversant le circuit $i = 1,00 \text{ A}$.
- Rendement faradique du processus de dépôt électrolytique $\eta_F = 0,98$.
- Surface de la cathode à recouvrir $S = 100 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ m}^2$
- Masse molaire du nickel $M_{Ni} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique du nickel solide $\mu_{Ni} = 8900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Charge transférée lors de la réduction : $Q_{Ni} = \eta_F i \tau$
- Quantité de matière de $Ni_{(s)}$ formé ($n = 2$) :



Le dépôt de Nickel améliore la dureté, la résistance à l'abrasion de pièces mécaniques et préserve de l'oxydation.

- Volume du dépôt électrolytique :

- En supposant que le dépôt est d'épaisseur e uniforme sur l'ensemble de la surface S :

L'épaisseur du dépôt électrolytique est donc facilement contrôlable via l'intensité du courant électrique fourni par l'opérateur ou via la durée de l'électrolyse.

III - Application : Étude de la corrosion humide ou électrochimique.

La corrosion représente à elle seule chaque année une perte de 4% du PIB national [destruction, réparation remplacement de pièce métalliques] ; 20% de la production mondiale de fer, fontes et aciers sont détruits par le fait de la corrosion chaque année (150 million de tonnes).

La lutte contre la corrosion est donc un enjeu économique actuel majeur et la compréhension des phénomènes de corrosion ainsi que des facteurs influençant cette corrosion est essentielle pour effectuer des choix de méthodes de protection.

La partie « Corrosion humide ou électrochimique » exploite les courbes courant-potentiel pour interpréter les phénomènes de corrosion, de protection et de passivation. On se limite à la corrosion uniforme et à la corrosion galvanique de deux métaux en contact.

1 - Présentation de la corrosion

On parle de corrosion humide lorsqu'un métal entre en contact avec l'eau ou avec une atmosphère plus ou moins humide. Le métal peut réagir par oxydoréduction avec les couples rédox de l'eau que ce soit H_2O/H_2 ou O_2/H_2O .

En observant les diagrammes E-pH des métaux et de l'eau, on voit que :

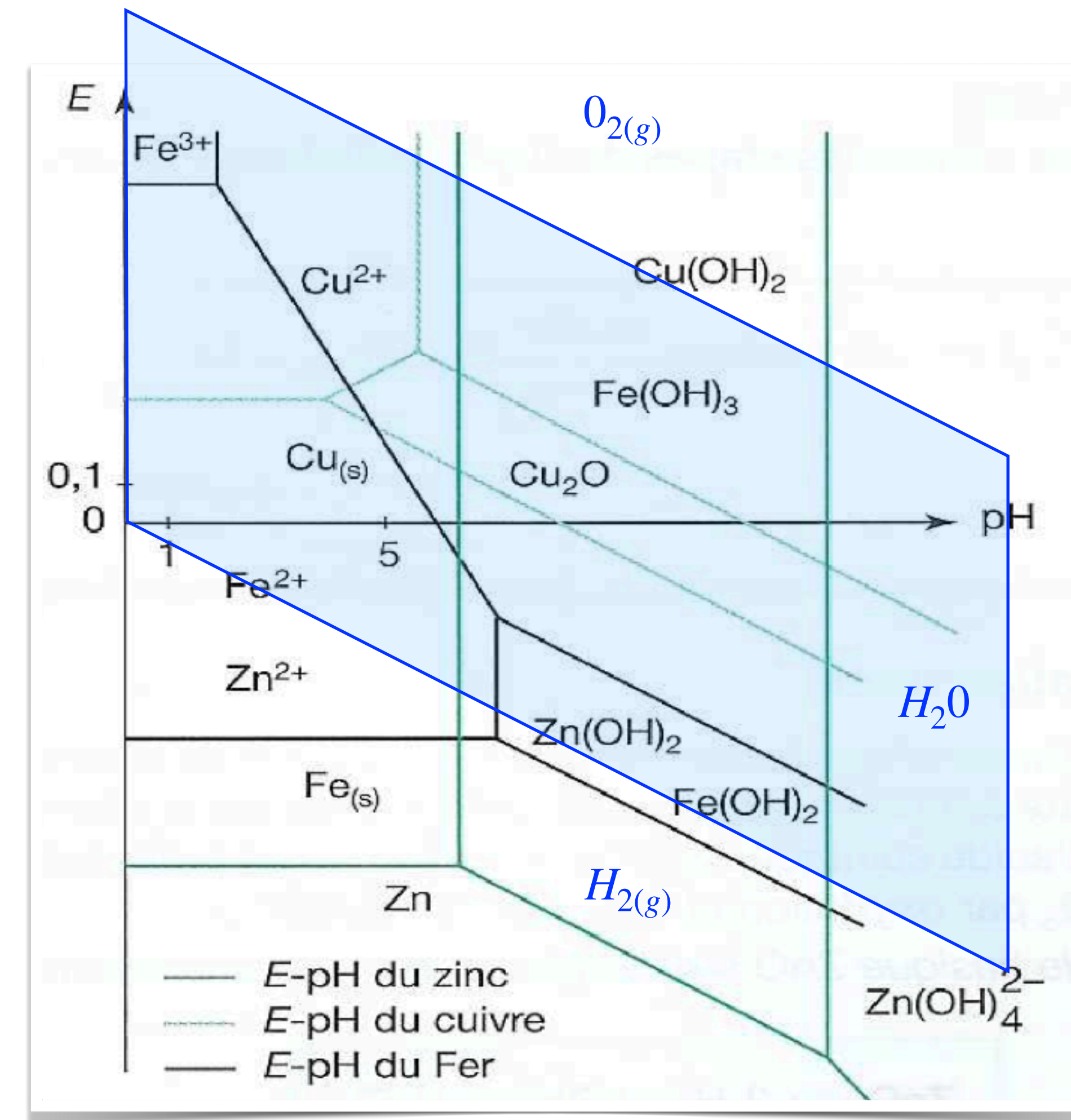
- $Fe_{(s)}$ et $Zn_{(s)}$ ne sont jamais stables est milieu aqueux ou aérien
- $Cu_{(s)}$ est stable dans l'eau désoxygénée, mais pas dans l'air.

Les aspects thermodynamiques n'expliquent pas seuls la corrosion car l'oxydation du métal requiert un oxydant qui capte ses e^- mais également un **mécanisme de transfert**.

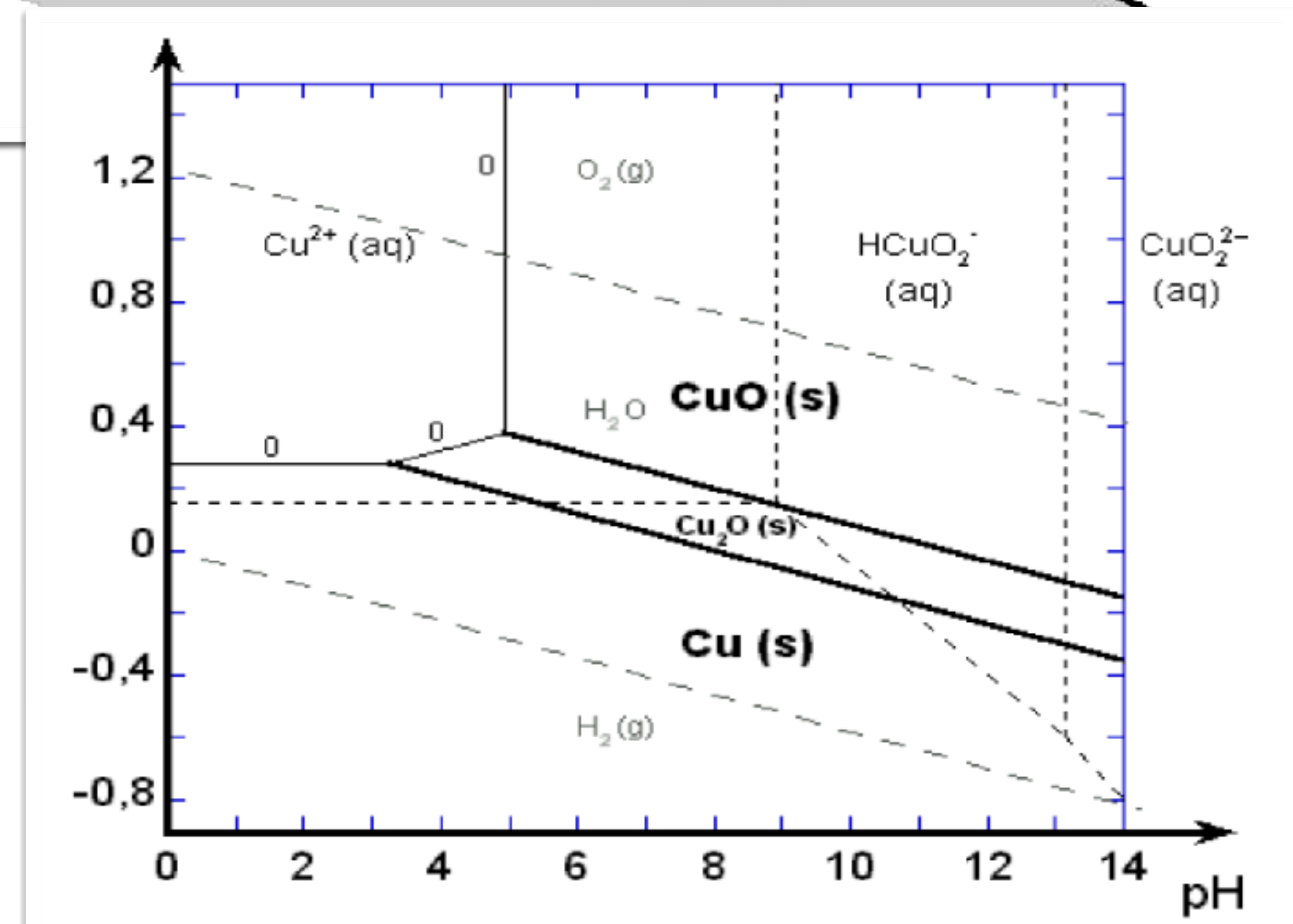
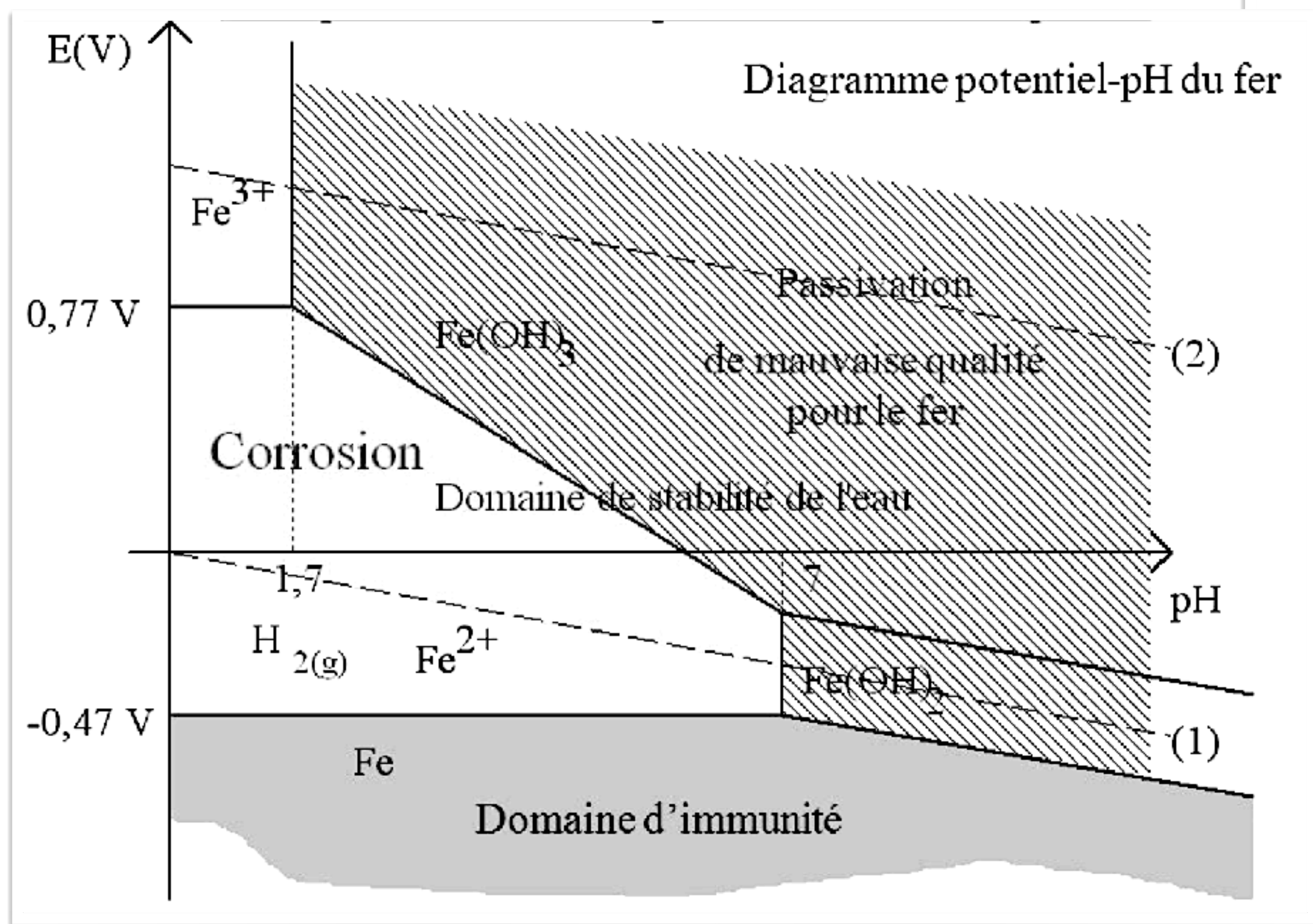
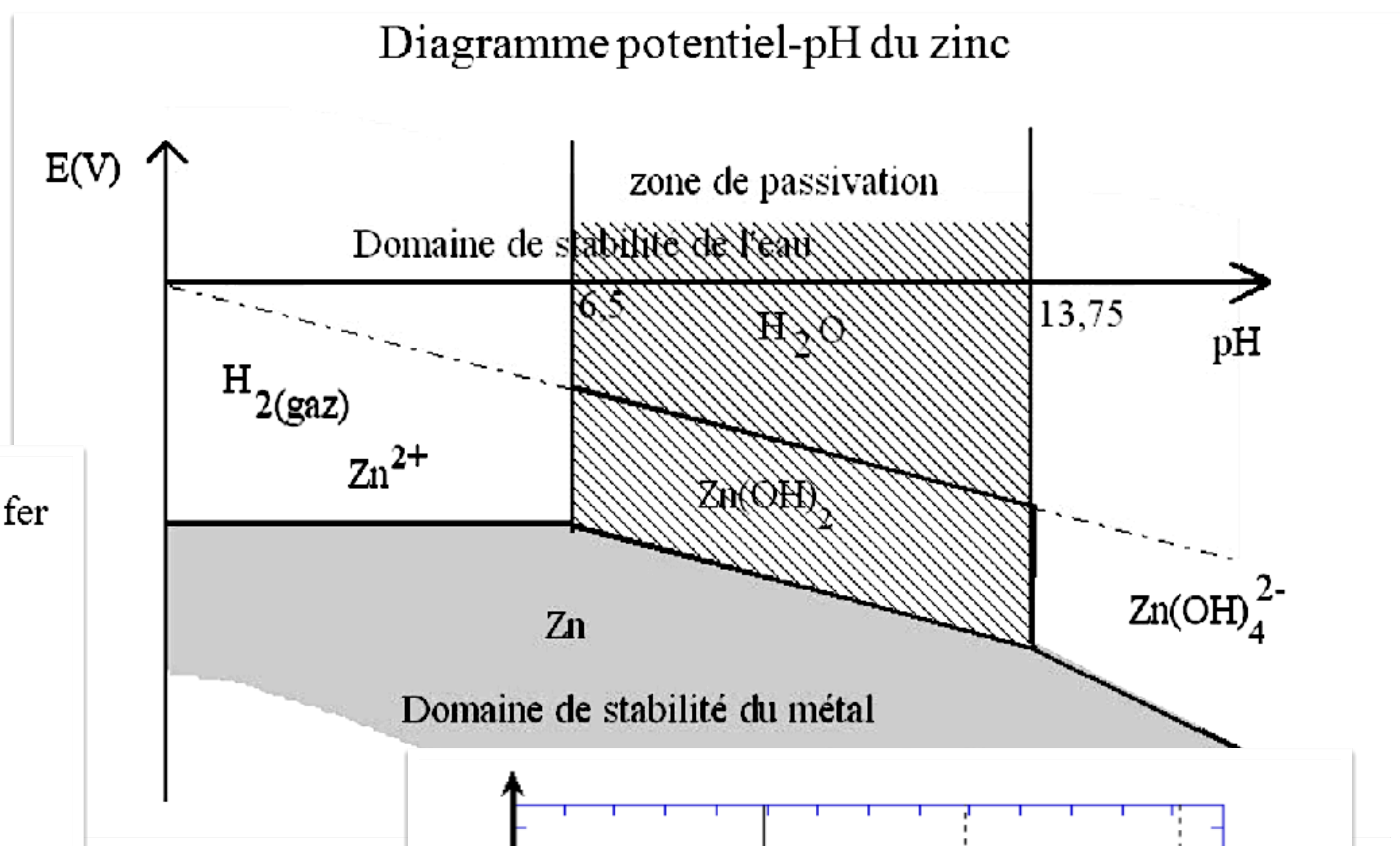
Le métal fait donc partie d'une pile en court circuit dite « pile de corrosion »

On rencontre deux types de piles de corrosion :

- piles avec deux électrodes métalliques
- piles de concentration



Diagrammes E-pH des Principaux métaux

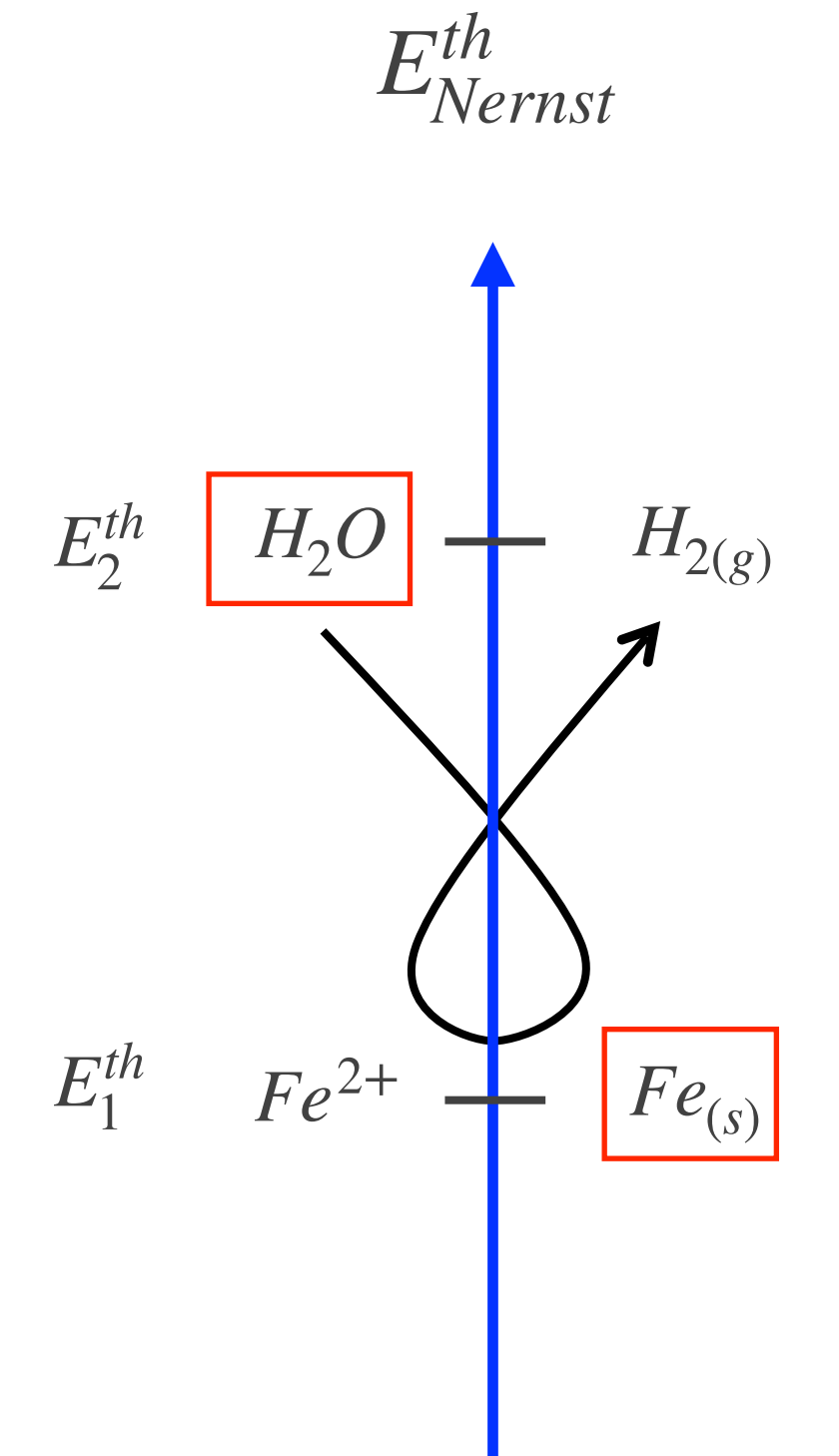
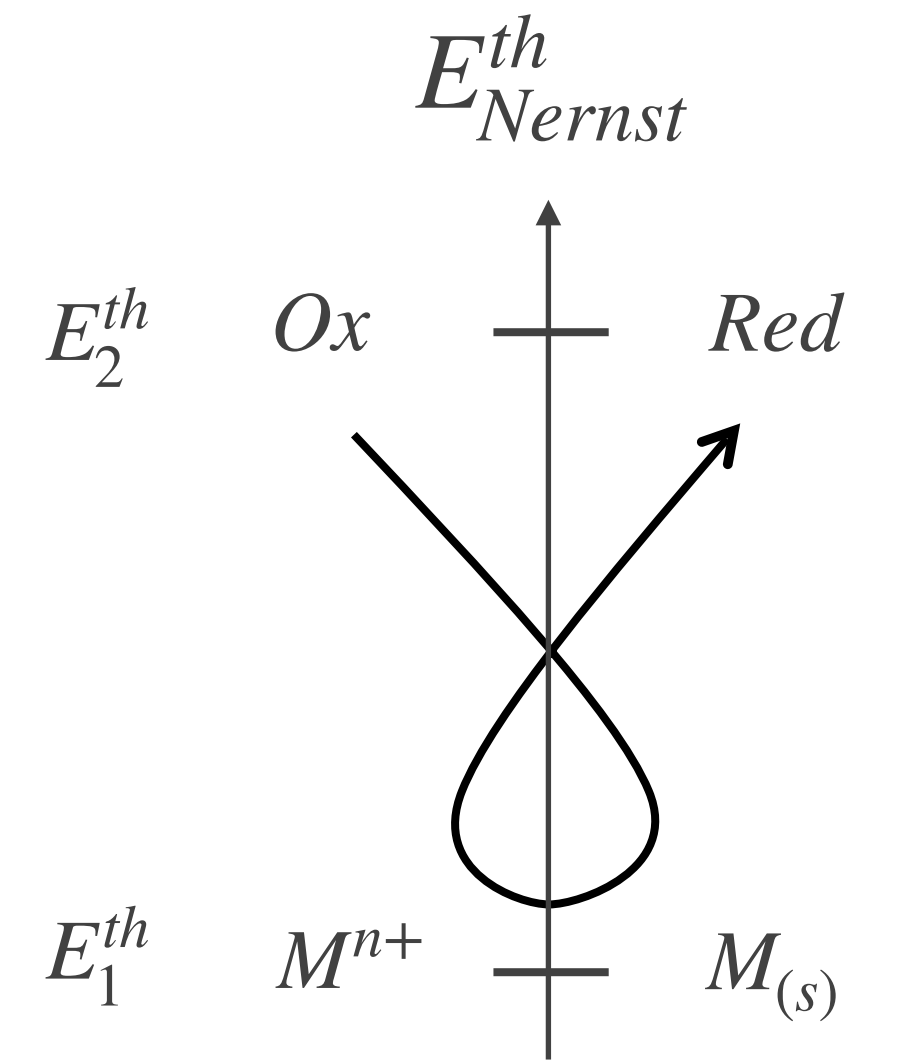
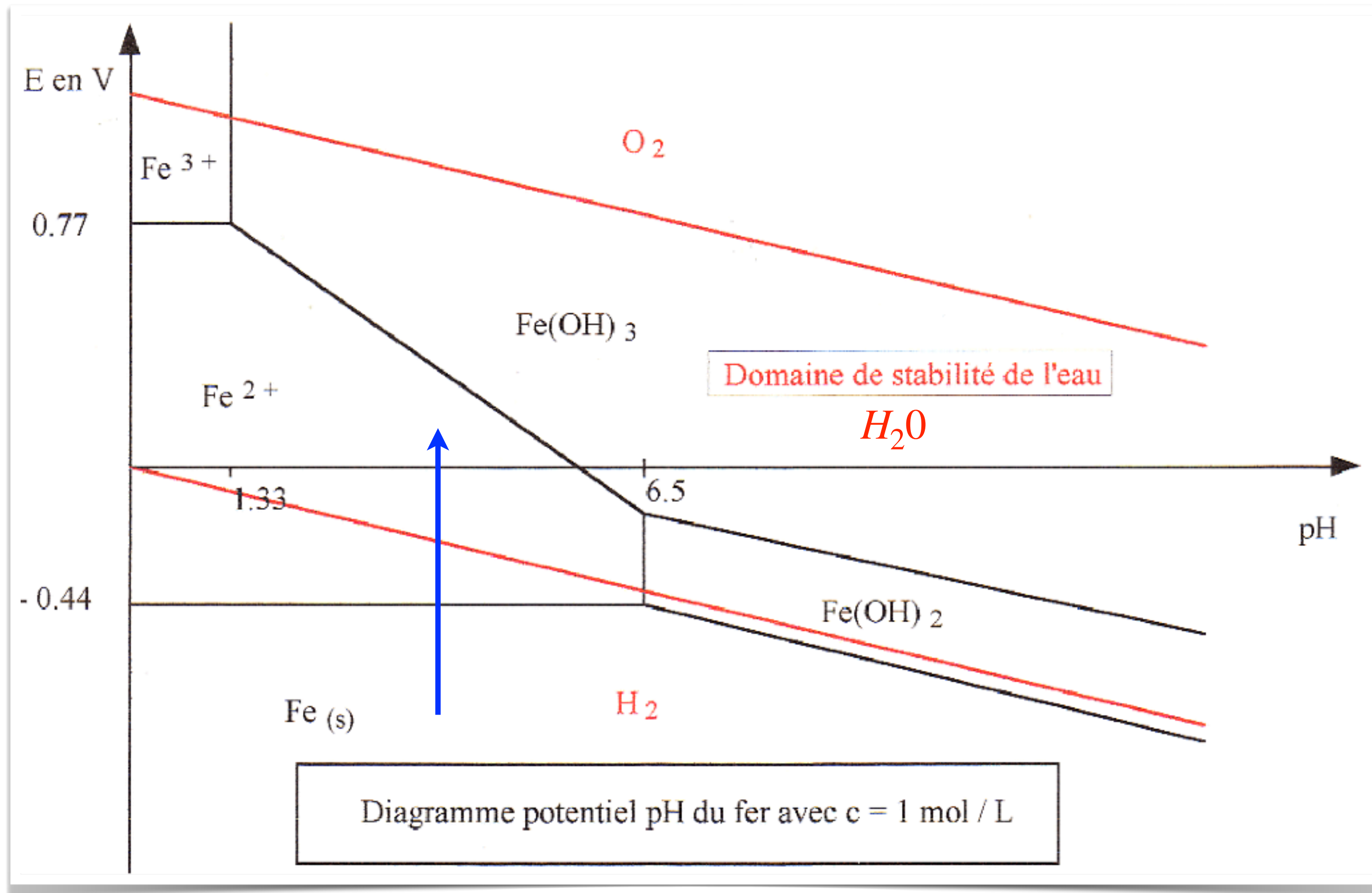


2 - Aspects Thermodynamiques

On observera la corrosion d'un métal $M_{(s)}$ ssi \exists un couple Ox/Red dont le potentiel de Nernst E_2^{th} est supérieur à celui E_1^{th} du couple $M^{n+}/M_{(s)}$ du métal, soit $E_2^{th} > E_1^{th}$. Ces potentiel dépendent des concentrations et en particulier du pH comme ci-dessous. Le diagramme E-pH est donc tracé pour une concentration fixée de fer.

[En général on a la convention de frontière : $c = 10^{-6} mol/L$]

Ici en pH acide (flèche bleue) on voit que $Fe_{(s)}$ réagit avec l'eau H_2O , mais en milieu basique il y aura **passivation** par dépôt d'oxyde de fer.



3 - Aspects cinétiques

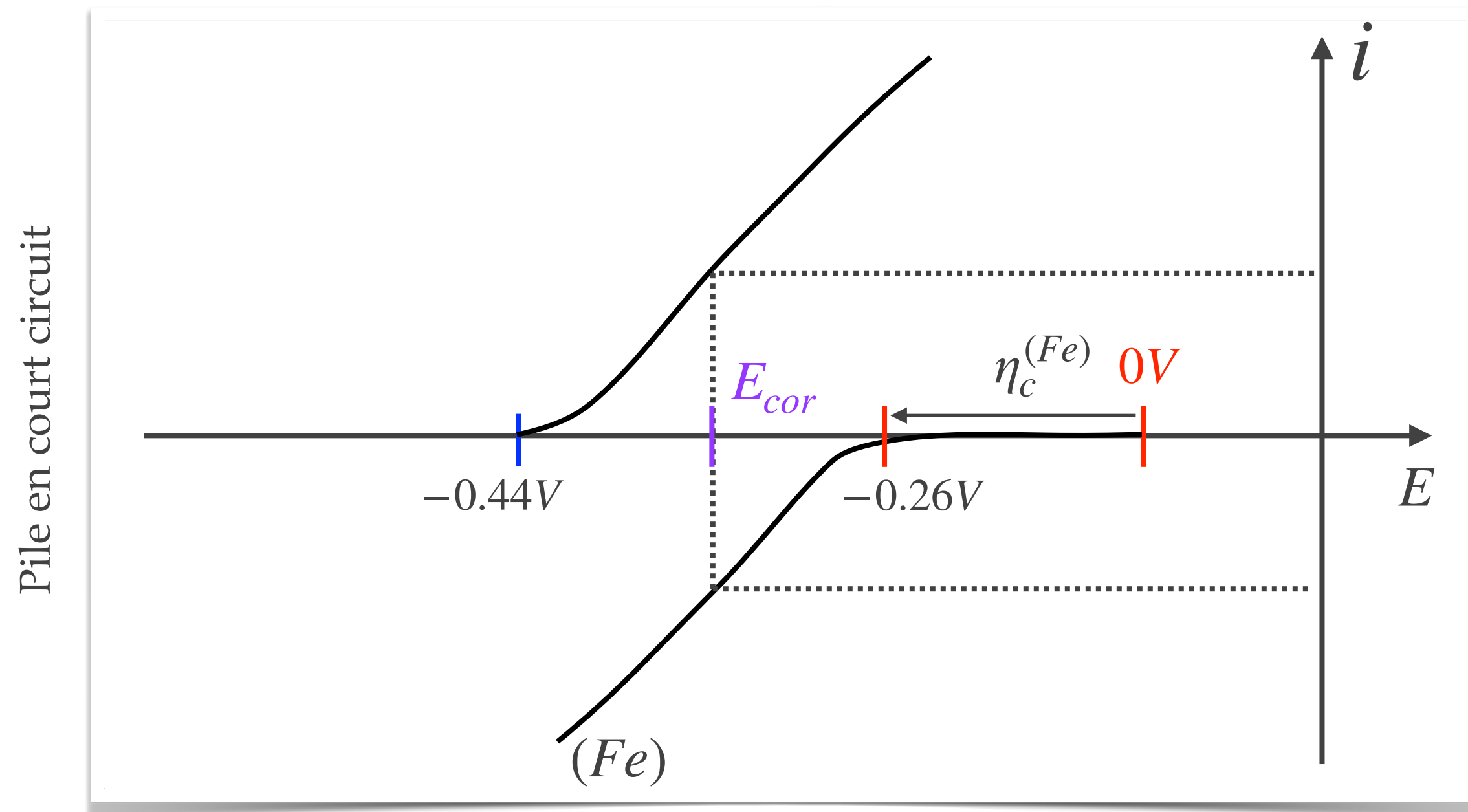
Les prévisions thermodynamiques ne sont pas suffisantes, car la réaction peut tout à fait être bloquée cinétiquement. D'une part du fait des surpotentiels, liés à la surface du métal mais aussi par passivation due à dépôt non conducteur. Enfin la cinétique permet d'étudier la vitesse de corrosion où la qualité d'une protection face à la corrosion.

α - Corrosion uniforme & Potentiel Mixte de corrosion

Lorsqu'on plonge un métal dans une solution, un transfert d' e^- doit être envisagé entre le métal et la solution dans le sens de l'oxydation pour le métal (à l'anode) et de la réduction du solvant (à la cathode). Se pose alors la question du courant échangé et du potentiel du système global. A partir des courbes tracées un seul point permet de respecter la contrainte d'électro-neutralité de la solution : $i_a = -i_c$

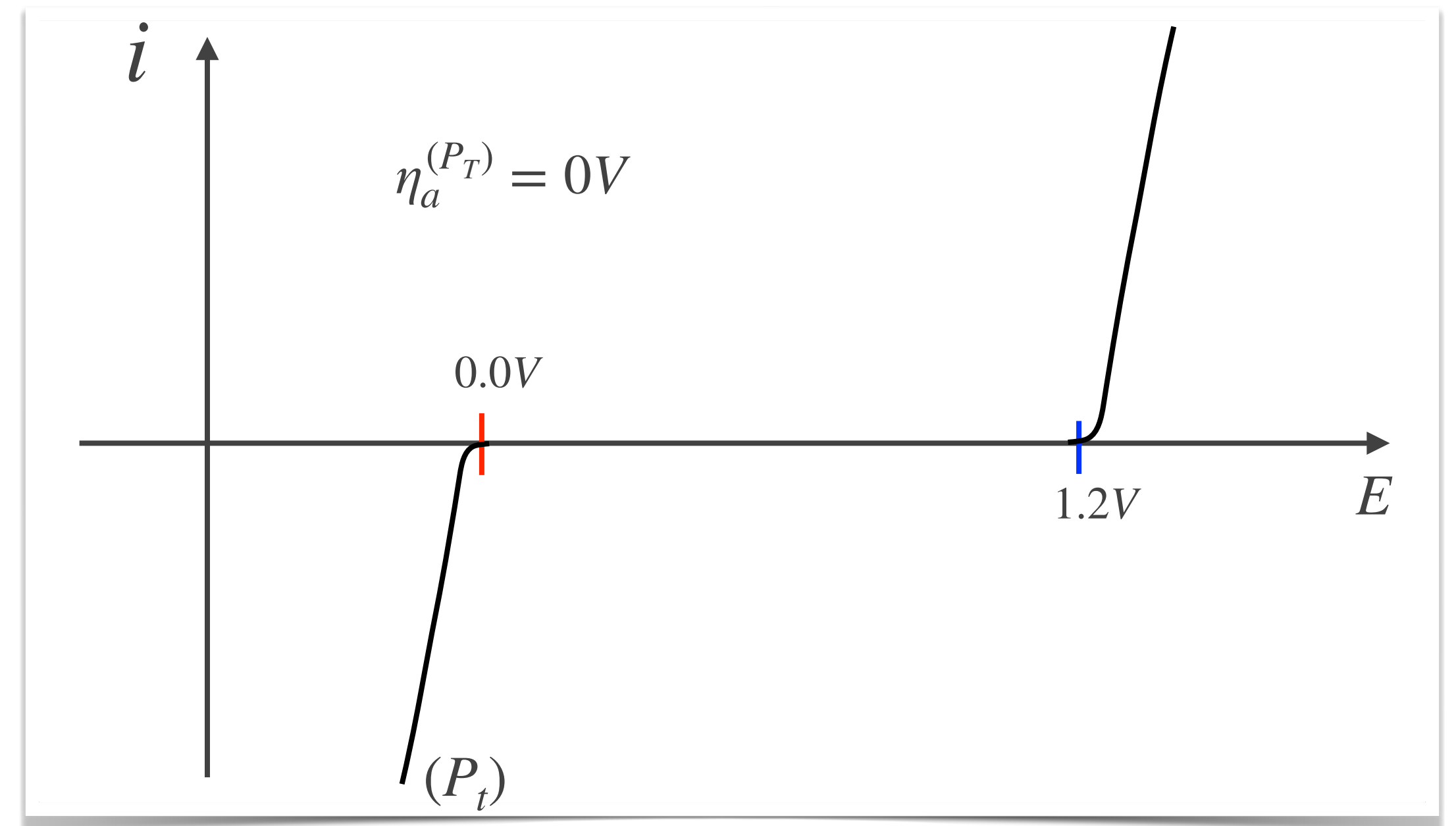
C'est le potentiel mixte que l'on nomme ici potentiel de corrosion E_{cor} .

Fe plongé dans H_2SO_4 à pH = 0



i_{cor} est obtenu graphiquement pour le potentiel E_{cor}
L'électrode de fer sera attaquée.

P_t plongé dans H_2SO_4 à pH = 0



$i = 0$ et potentiel mal défini (instable)
L'électrode de Platine n'est pas attaquée.

Effet d'une augmentation du pH :

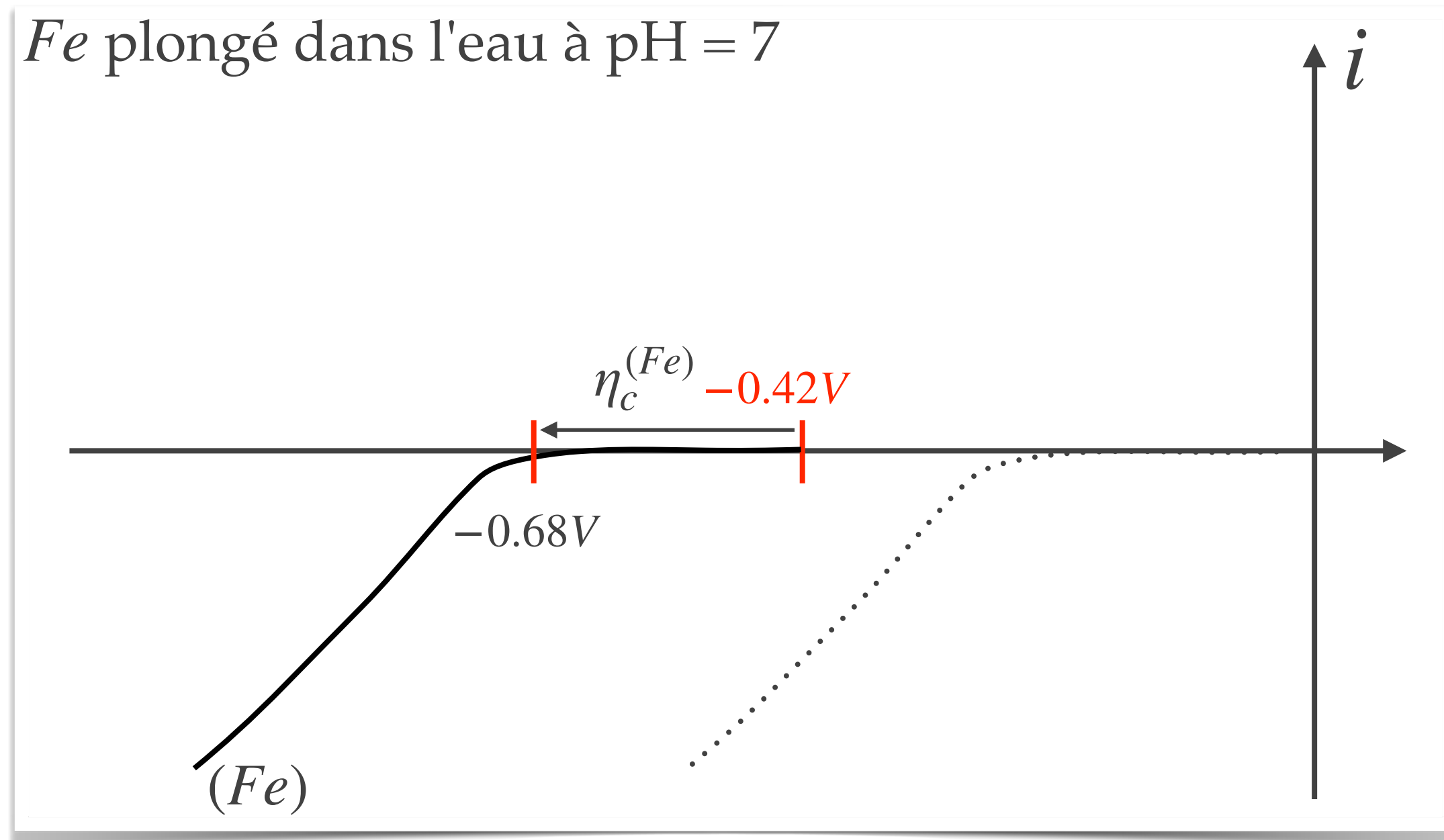
On trouve des ions H_3O^+ en quantité jusqu'à pH=7 typiquement, mais regardons l'évolution du potentiel de Nernst du couple H^+/H_2 avec le pH :
 Rq : le couple Fe^{2+}/Fe n'est pas modifié ni la surpotentiel cathodique. On obtient $E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - 0.06pH$ soit $E_{H^+/H_2} = 0.0 - 0.06 \times 7 = -0.42V$

La courbe cathodique dérive à gauche lorsque le pH augmente ce qui stoppe l'oxydation du Fe en cations solubles Fe^{2+} . Celle-ci s'arrête à $pH \sim 7$ comme on peut le voir sur le diagramme E-pH. Le fer est-il alors protégé ? Pas vraiment On doit envisager la présence de O_2 dissout (à droite)

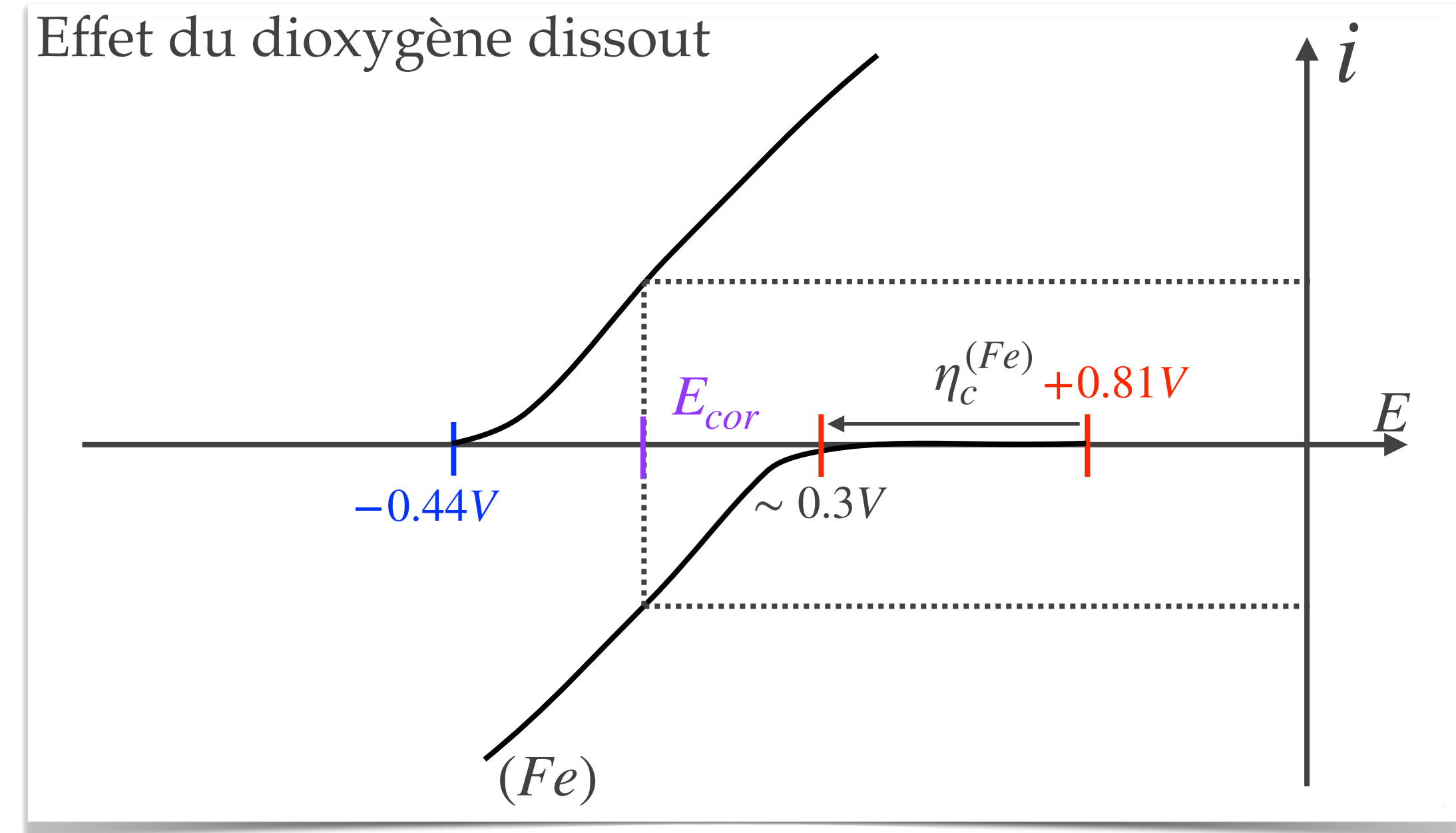
On obtient $E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^\circ - 0.06pH$ soit $E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0.06 \times 7 = +0,81V$ à laquelle on ajoute la surtension cathodique sur le fer $\eta_c^{(Fe)}$
 D'où la courbe de droite qui oxyde le fer. Cette oxydation a lieu à tous les pH mais cesse une fois le dioxygène consommé.

- En milieu acide $pH < 7$: elle produit aussi du Fe^{3+} qui moins soluble se dépose sur le fer et ralentit l'oxydation.
- En milieu basique $pH > 7$: on envisage l'action de OH^- pour former $Fe(OH)_2$ puis $Fe(OH)_3$ de faible résistance mécanique mais qui va également couvrir le métal, offrant une protection naturelle, qui va finalement stopper l'oxydation (**passivation**). $Fe(OH)_3$ se déshydrate en $FeO_{3(s)}$.

La rouille est un mélange mal cristallisé de ces différents composants. On voit qu'elle ne peut apparaître sans l'action de l'eau.



A pH=7 le solvant n'est pas assez acide pour attaquer le fer



Tout le dioxygène dissout va oxyder le Fe

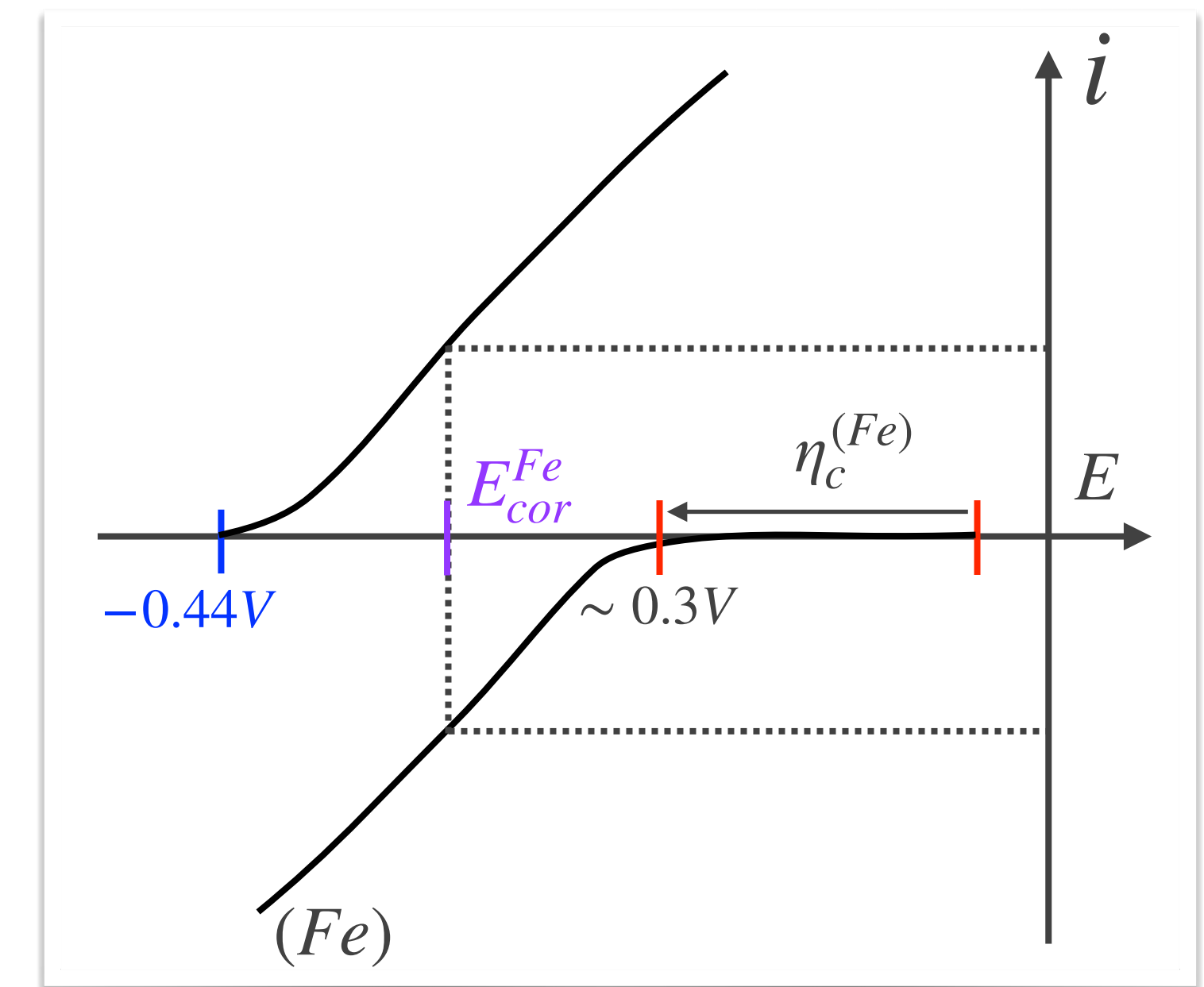
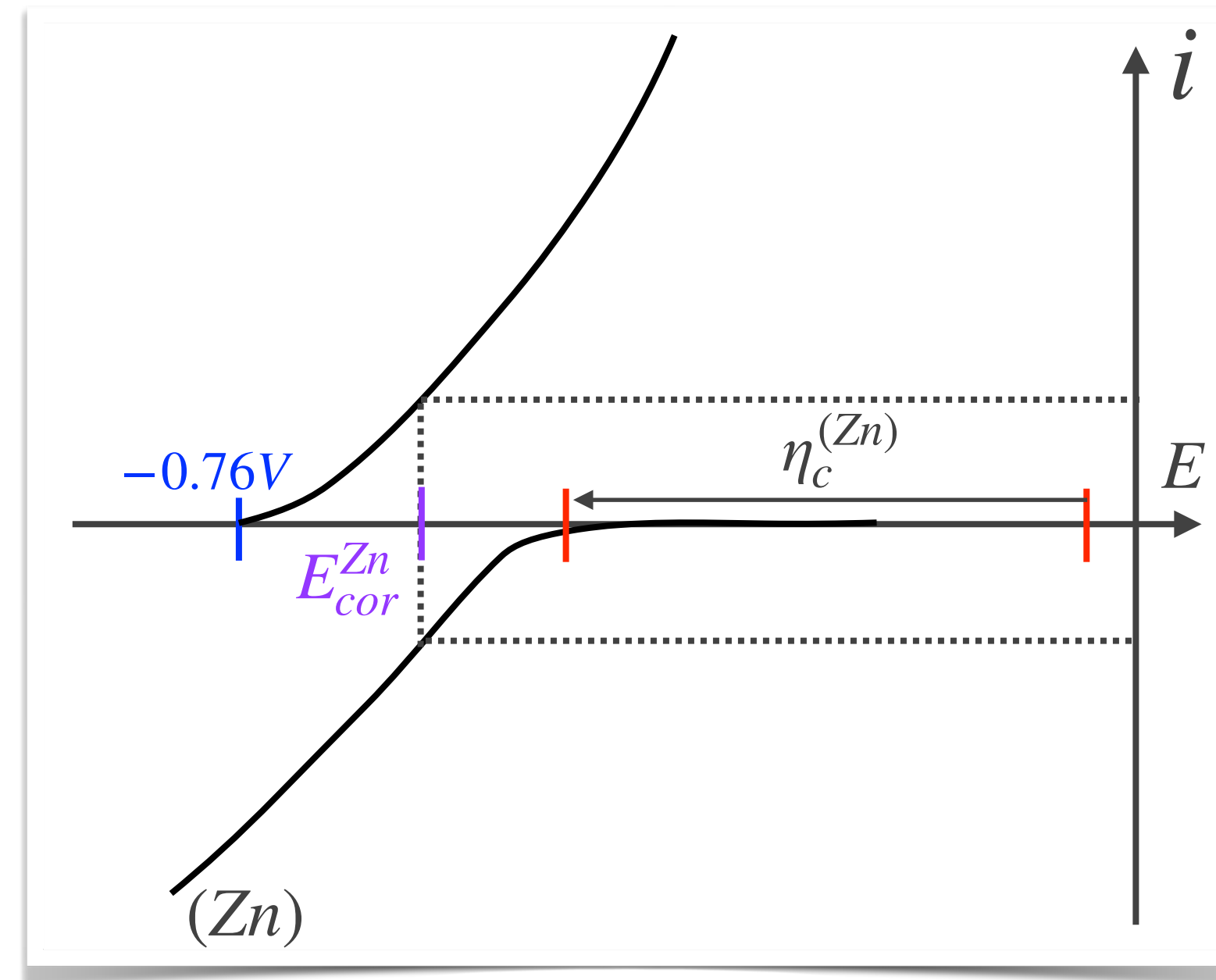
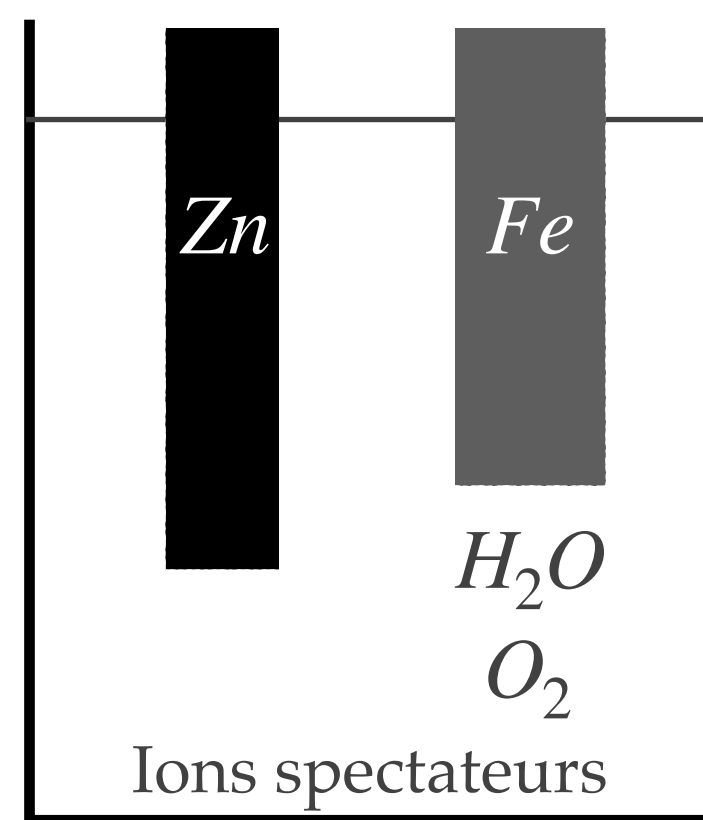
β - Pile de corrosion

Une forme de corrosion différentielle dite corrosion galvanique

On imagine ici que deux métaux en contact électrique soient plongés dans un même solvant. C'est le cas d'une **coque de bateau plongée dans la mer**. Nous allons illustrer ici le principe de l'anode sacrificielle permettant de protéger le fer du bateau de la corrosion en y fixant du Zinc.

★ Supposons d'abord que les métaux ne soient pas en contact électrique :

— pour en considérer les potentiels de corrosion respectifs —



On considère à nouveau l'action de O_2 dissout mais on notera que **l'effet de surtension cathodique est plus accentué avec le zinc**.

Chaque métal s'oxyde avec son propre potentiel et son propre courant de corrosion. En particulier, le potentiel de corrosion du Zn est inférieur à celui du fer : $E_{cor}^{Zn} < E_{cor}^{Fe}$ et un courant devrait passer en solution du fer vers le zinc car elles ne sont pas reliées. Ceci impose aussi que la réduction de O_2 doit se faire pour chacun des deux couples, sur la cathode du métal qui la concerne !

Ces comportements changent radicalement lorsque l'on relie les deux métaux électriquement car les électrons vont pouvoir passer dans le métal :

- Le **zinc** étant à un potentiel inférieur va jouer le rôle d'**anode émetteur d' e^-**
- Le fer étant à un potentiel supérieur va servir de cathode mais c'est **la réduction de O_2 qui capte les électrons sur le fer qui est ainsi protégé.**

★ **On relie électriquement les deux métaux**

schématiquement par un fil, mais en pratique ils sont fixés l'un contre l'autre.

On peut alors construire la courbe intensité potentiel commune, en superposant les deux courbes précédentes.

Réduction : La réduction de O_2 peut désormais se faire (avec les e^- émis par l'oxydation du Zn) à la fois sur l'électrode de Zn ou de Fe car elles sont reliées. Toutefois, on voit que **la réduction de O_2 sur le fer est grandement privilégiée** : (la réaction sur le Zn s'arrête)

- Thermodynamiquement, car son potentiel de Nernst est plus haut
- Cinétiquement car les surpotentiels sur fer et zinc donne un courant beaucoup plus important avec le fer

Oxydation : L'oxydation du métal peut provenir du zinc ou du fer pour fournir les e^- mais la encore **l'oxydation du Zn est privilégiée** :

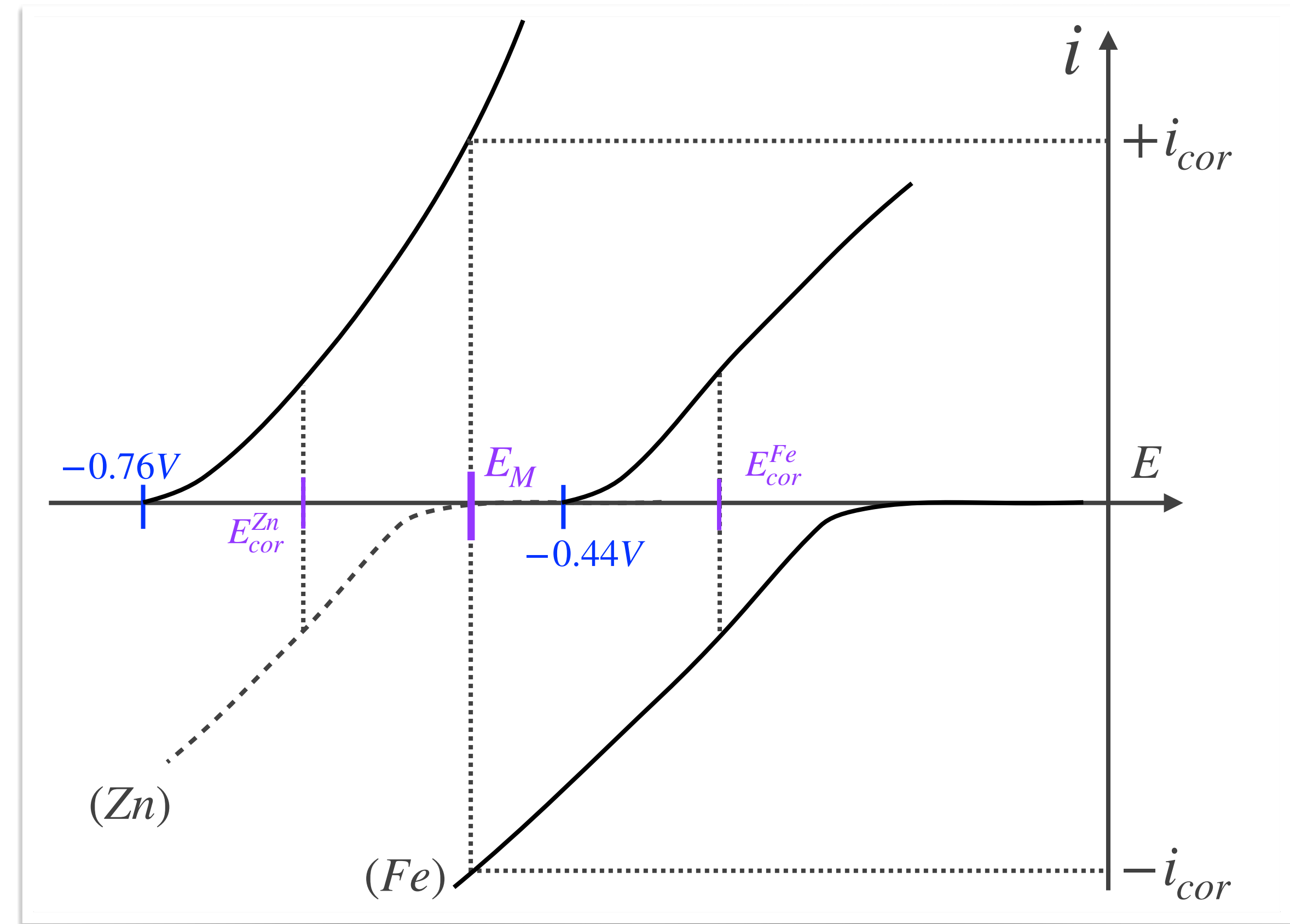
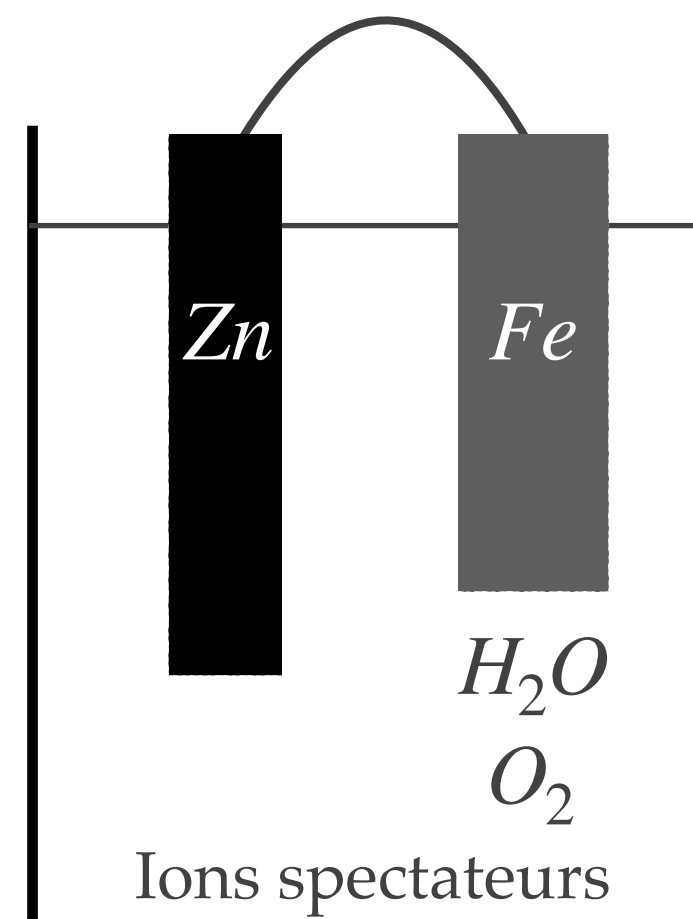
- Thermodynamiquement : réducteur le plus fort avec oxydant le plus fort.
- Cinétiquement : le courant pris par le Zn « éteint » celui qui existait sur le fer.

Le fer n'intervient plus que comme conducteur électrique.

En pratique il sera peint pour ajouté une protection supplémentaire.

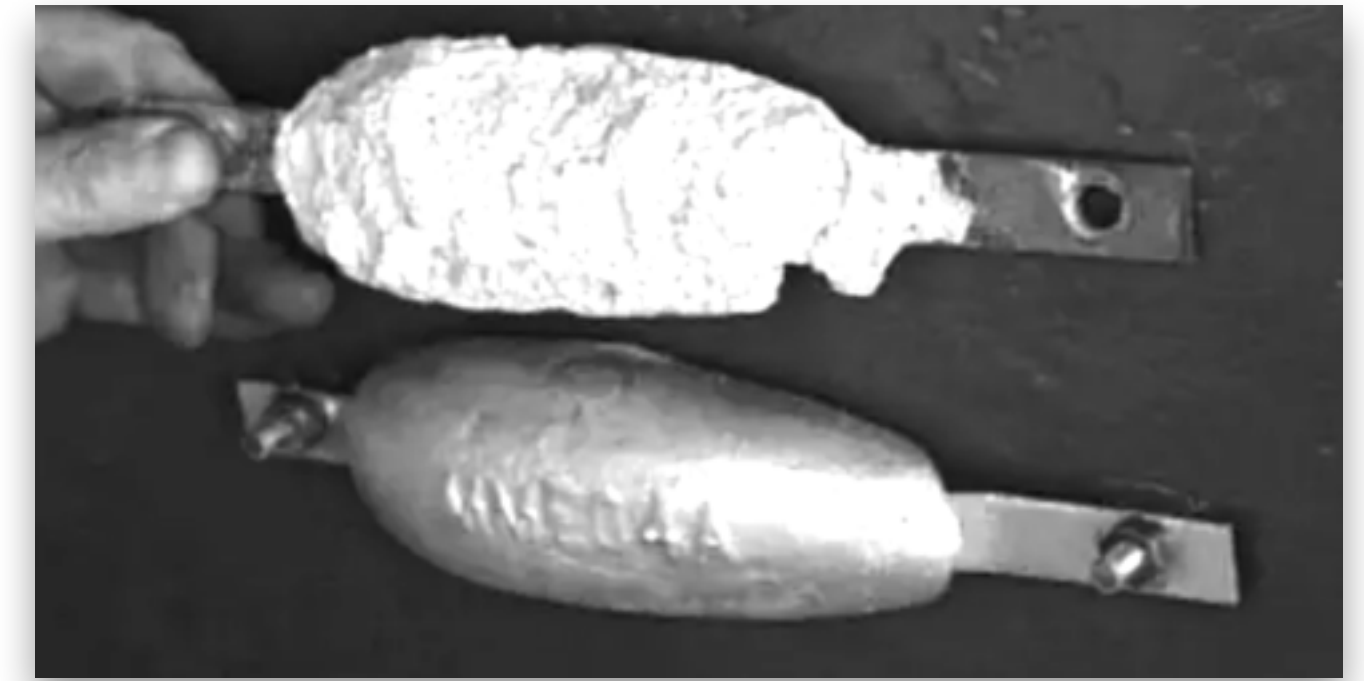
Le zinc est appelé anode sacrificielle car le fer n'est protégé que tant qu'il n'a pas été entièrement consommé par la réaction.

Malheureusement si le fer est protégé, on voit que **la vitesse d'oxydation du zinc est beaucoup grande** que dans la première situation.



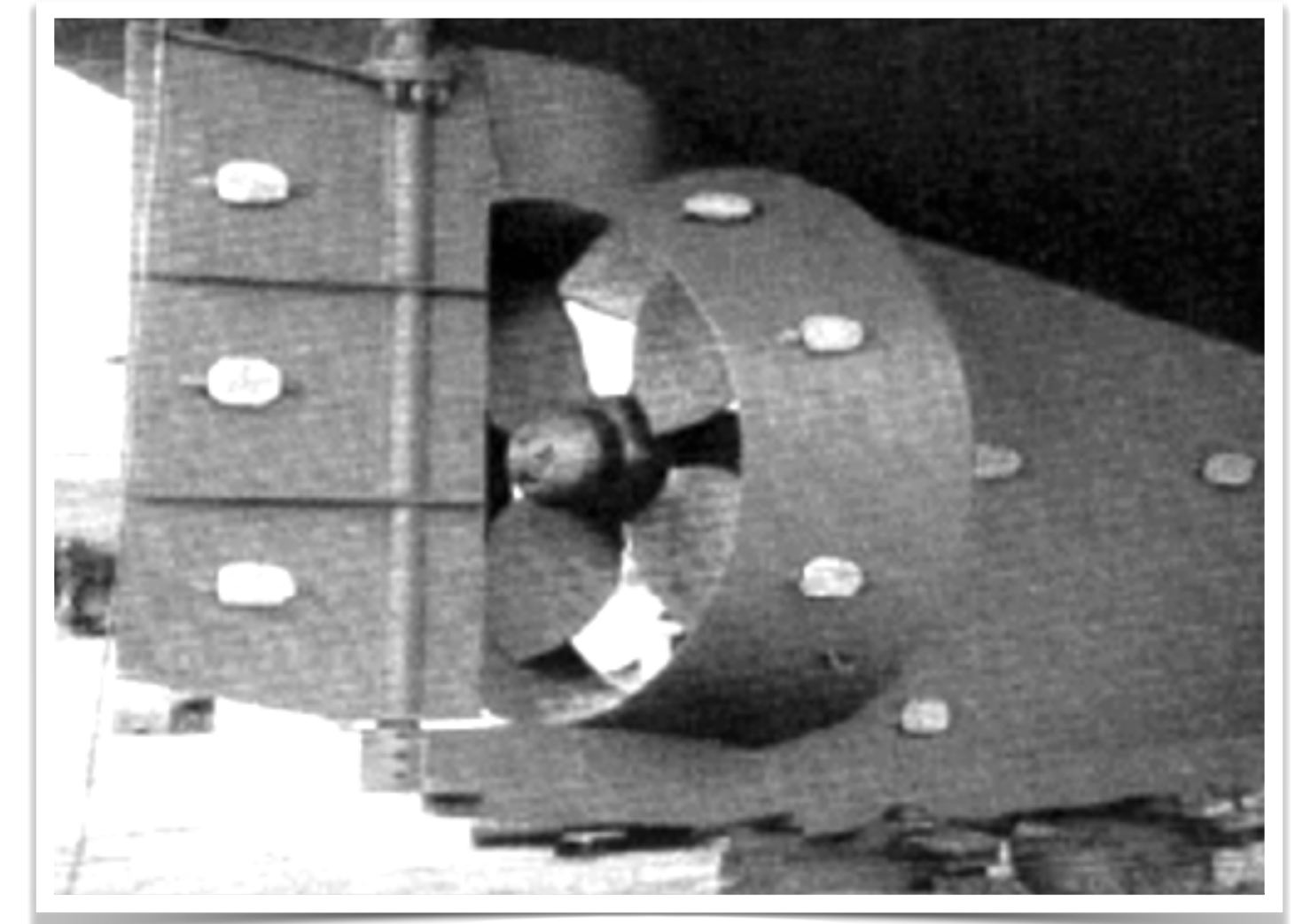


Après



Avant

Et il en faut beaucoup ...



Plus sobrement —> pour le ballon d'eau chaude

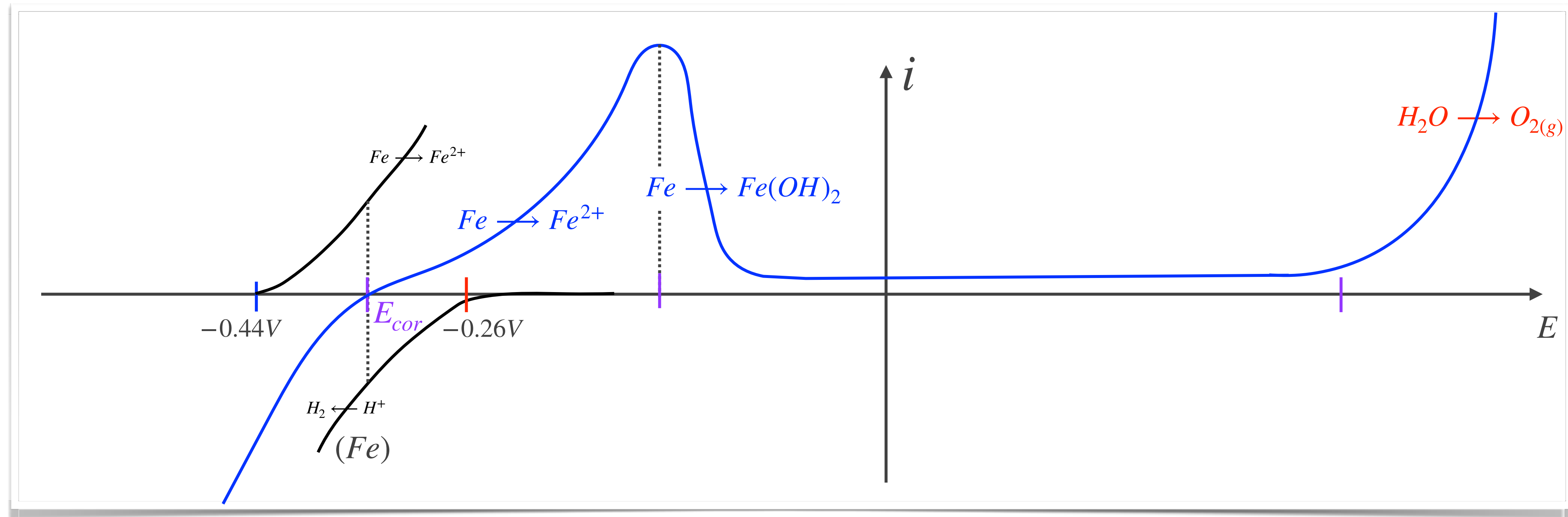


γ - Passivation

★ Le cas du fer :

Nous venons de voir que la formation d'un dépôt d'oxyde de fer permet une protection (toute relative) de ce dernier face à la corrosion. Pour mieux comprendre ce phénomène on trace expérimentalement la courbe i - E du fer en milieu légèrement acide. $\text{pH} < 7$

- La corrosion elle-même ne commence qu'au dessus du potentiel mixte car plus bas, un courant négatif réduit H^+ .
- Le fer s'oxyde en ion soluble et le courant augmente ainsi que le pH. Au bout d'un moment le fer II prend la forme $Fe(OH)_2$
- Un dépôt commence à apparaître ce qui limite la surface de contact du fer avec l'eau et le transfert d' e^- . Le courant chute. Cette chute est plus ou moins brutale, on nomme **potentiel de Flade** le potentiel où commence la passivation.
- Aux forts potentiels et **si la couche est conductrice**, l'oxydation de l'eau devient possible. On parle de **transpassivation**. On observe alors un dégagement de dioxygène mais **le fer n'est pas attaqué en profondeur**.

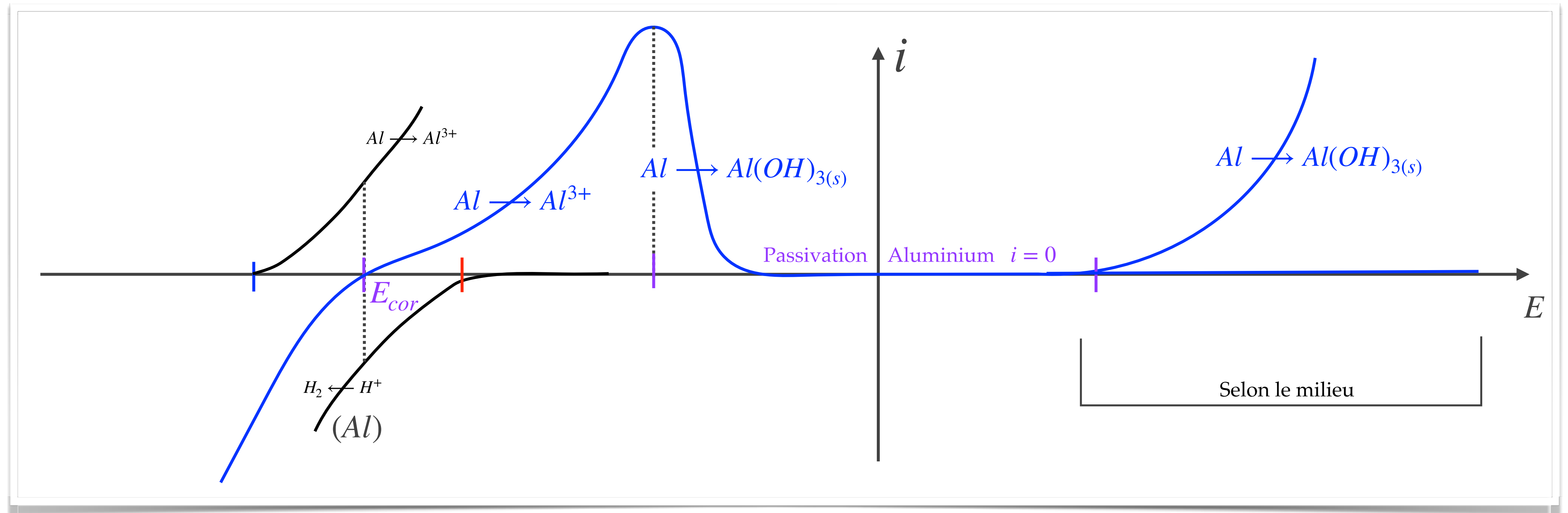


Rq : en milieu trop acide les métaux $M_{(s)}$ s'oxyde en ion M^{n+} soluble et la passivation ne peut plus se produire pour les protéger.

La couche d'oxyde obtenue sur le fer est friable et finit par partir. On peut envisager une **galvanoplastie avec de l'aluminium ou du chrome**, car les couches d'oxyde de ces métaux couteux, même fine, ont une très bonne adhérence et protégeront mieux le fer que son oxyde naturel. On peut également **couler une couche** plus épaisse de métal fondue. Éléments : Aluminium, Chrome, Titane, Tantale. Enfin on peut **produire un matériau inoxydable en volume**. Exemple : Acier Inox \rightarrow plus 10% de chrome. En effet le défaut d'une pellicule protectrice est de pouvoir être percée par des rayures ou des chocs sur la surface.

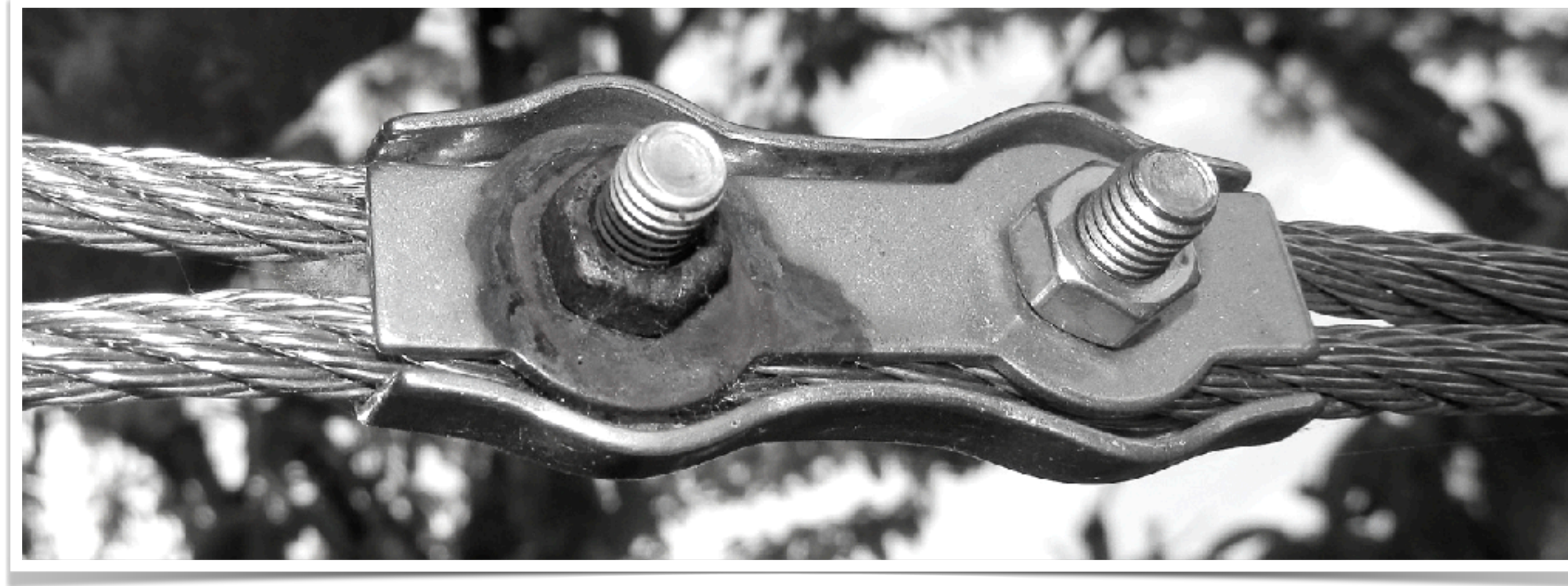
★ **Le cas de l'Aluminium :**

Dans le cas de métaux tels que **l'Aluminium** ou le **Titane**, le dépôt est beaucoup plus résistant à l'usure et non conducteur électrique. La passivation sera excellente car le courant est nul en surface. On observera pas non plus de transpassivation car elle est non conductrice. En revanche sous certaines conditions en solution [présence d'anions complexants permettant la conductivité de la couche d'oxyde] l'oxydation peut reprendre aux forts potentiels, au delà d'un potentiel E_{rupt} dit **potentiel de rupture**



ACIER INOX

To be !



Or not to be

L'acier inoxydable ou « inox », est un acier (**alliage à base de fer et de carbone**), comportant **moins de 1,2 % de carbone** et **plus de 10,5 % de chrome**, dont la propriété remarquable est d'être peu sensible à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille.

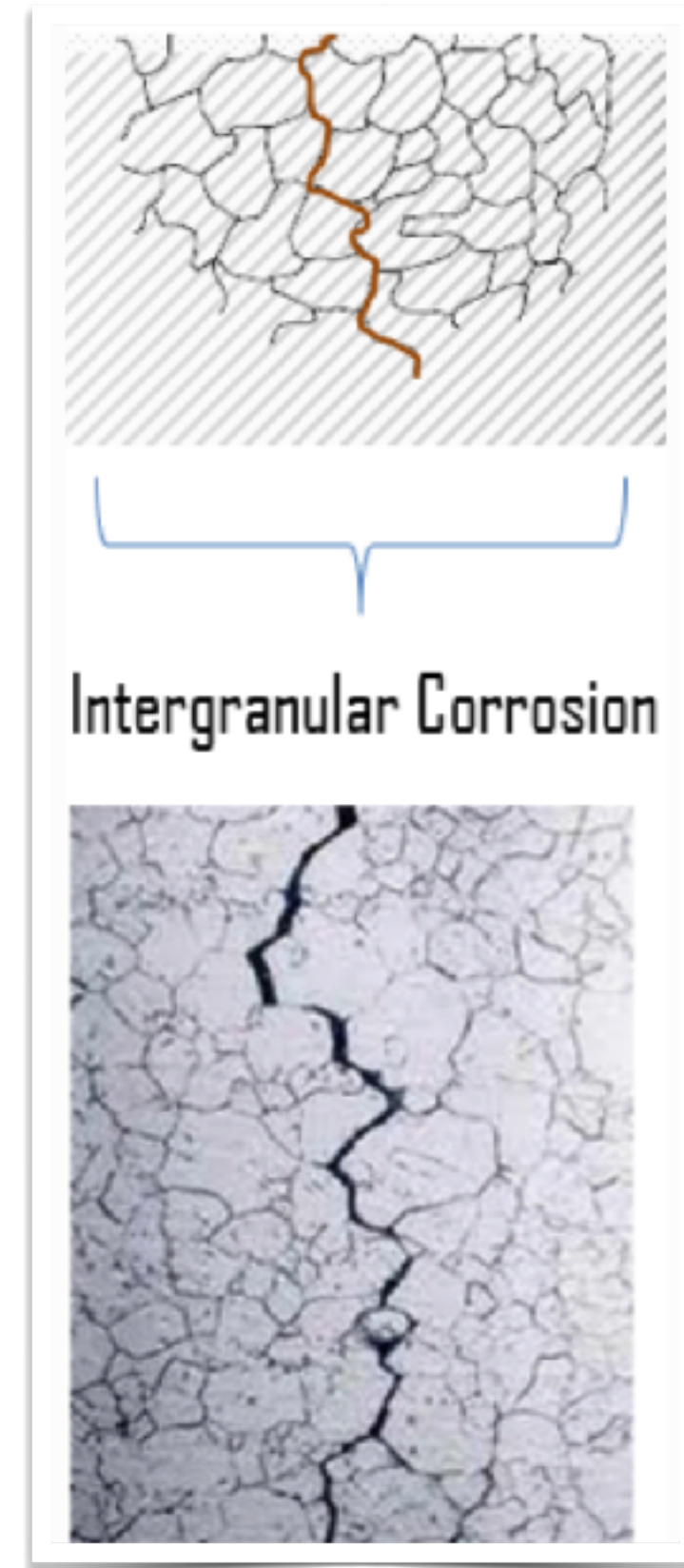
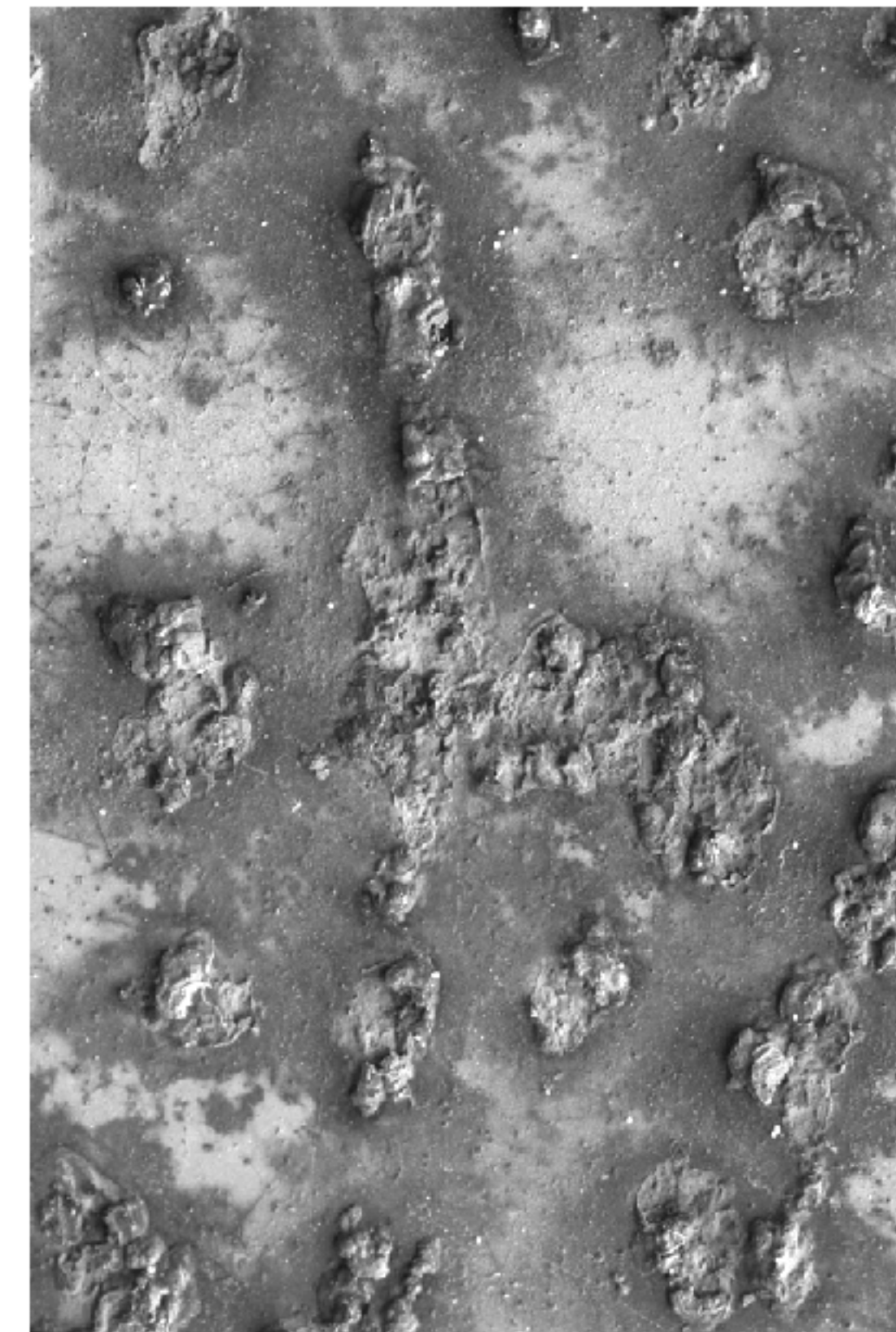
La présence de chrome en solution au-delà de 10,5 % dans la matrice d'un acier provoque la formation d'une **couche protectrice d'oxyde de chrome** qui lui confère **son inoxydabilité**. D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le **nickel** qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, ou encore le **molybdène** ou le **titane** qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres qu'ambiante, ou encore des éléments à haut point de fusion comme le **vanadium** et le **tungstène** accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).



★ Quelques remarques :

- Pour passiver un métal il suffit de le placer quelques temps à un potentiel élevé pour former la couche d'oxydes protectrice.
- Dans le cas du fer dans l'acide nitrique, une technique consiste à le plonger dans l'acide nitrique « fumant » pour constituer la couche protectrice. Il ne sera alors plus attaqué par l'acide nitrique dilué.
- Si toutefois la couche ou revêtement de surface est percée, rayé ou autre.... L'humidité aura accès au fer ; **on parle alors de corrosion localisée.** Souvent la corrosion commence par de petites piqûres ou craquelures à la surface du métal et fini par le ronger entièrement. Ces fissures peuvent s'insinuer dans le volume métal et nuire gravement et rapidement à sa résistance mécanique. Cette propagation est rendue possible par les imperfections des « limites de grains » dans le métal. **On parle alors de corrosion intergranulaire.** Ce phénomène peut trouver sa source ou être accentué par la **mise sous contrainte.**

Dans les deux cas, il se forme des micropiles anodique et cathodique reliées électriquement par le fer. L'oxydation du fer a lieu sur la branche anodique.



4 - Protection cathodique contre la corrosion

La protection cathodique consiste simplement à baisser le potentiel du métal pour le ramener dans sa zone d'immunité (cf diagramme E-pH). On distinguera ici deux approches.

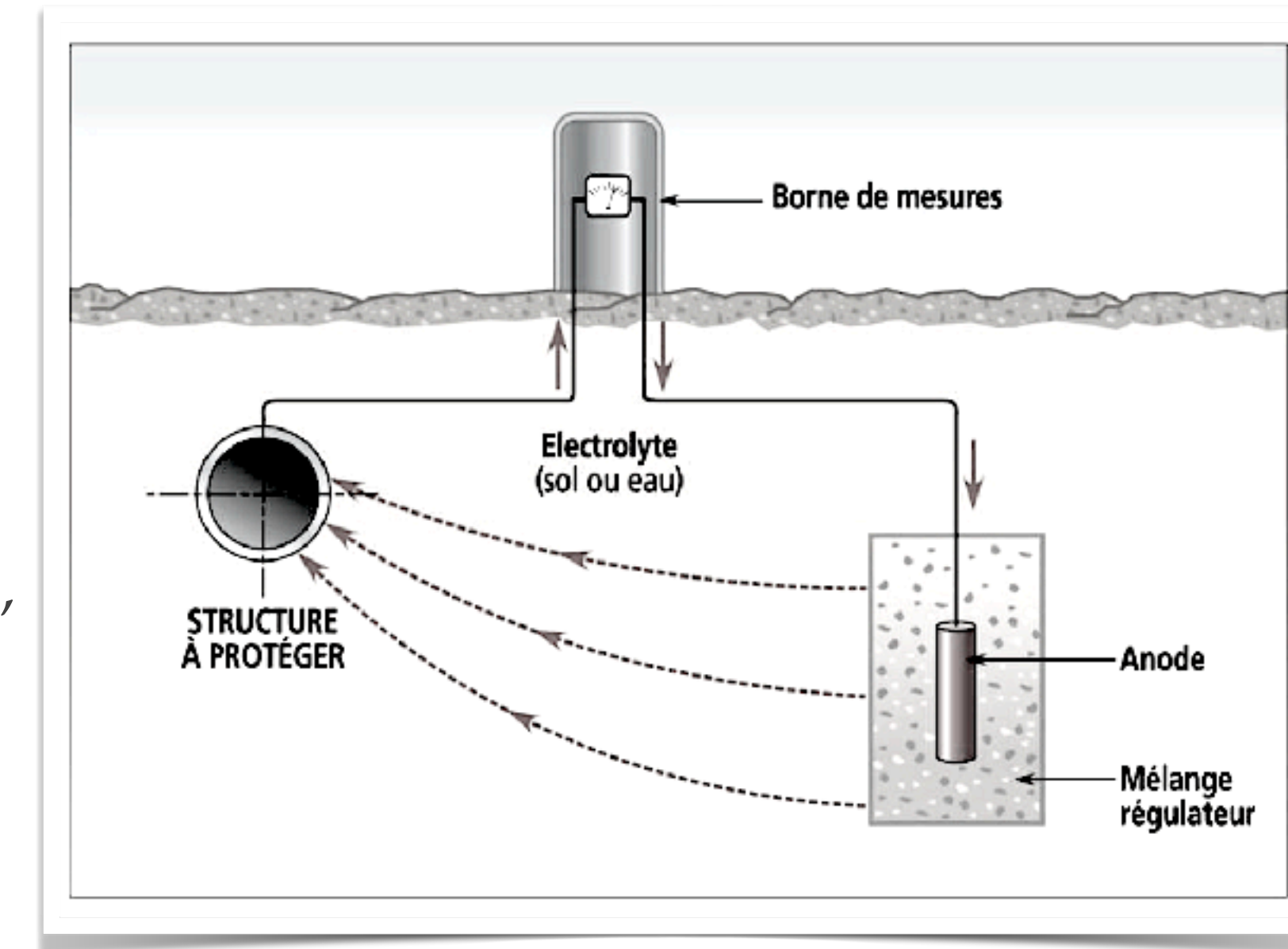
α - Anode sacrificielle

Nous en avons déjà analysé le principe avec les courbes i-E dans le cas du zinc. Plus généralement il s'agit de réaliser le contact électrique du métal à protéger (cathode en fer) avec un métal bien plus réducteur comme le Zinc ou le Magnésium.

Le Zinc devient l'anode à la place du fer (ou du cuivre etc ...) et subira l'oxydation.

Il faut régulièrement changer les anodes ainsi « sacrifiées » comme pour un ballon d'eau chaude, bateau (hélice en bronze contenant du cuivre, ainsi que pour toutes sortes de canalisation ou structures métalliques enterrées. On peut vouloir protéger les fers à béton en construction.

Le coût est celui du zinc.



β - Protection cathodique par courant imposé

Le fer est maintenu à un potentiel correspondant à sa zone d'immunité par un générateur.

On branche le fer borne négative alors que la borne positive elle est « calée » sur le potentiel environnant à l'aide d'un pic dans la terre avoisinante. C'est la stratégie adoptée pour des ouvrages enterrés ou immergés : canalisations, docks flottants etc... **Il y a bien sûr un coût électrique.**

Cette seconde méthode est privilégiée pour les grandes installations, car les anodes en Zinc ne délivreraient pas un courant suffisant.

