



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

L'étude des diagrammes E-pH permet la prévision de réactions d'oxydoréduction sous contrôle thermodynamique. Cependant, certains processus thermodynamiquement très favorables subissent un blocage cinétique et ne sont donc pas observés.

Les courbes intensité-potentiel présentées dans ce chapitre constituent un outil privilégié pour l'étude de la cinétique des réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse. Elles pourront notamment être utilisées pour mieux appréhender le fonctionnement de dispositifs électrochimiques tels que les piles ou les accumulateurs ou afin d'expliquer certains phénomènes comme la corrosion (exemple : rouille d'un clou en fer).



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

1

Éléments de cinétique chimique

3



Définitions et mécanisme d'une réaction électrochimique

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Une réaction électrochimique consiste en un échange d'électrons à la surface d'une électrode (conducteur métallique plongeant dans une solution).

Elle se décompose en plusieurs étapes :

- ▶ approche du réactif à la surface de l'électrode (migration, diffusion, convection) ;
- ▶ transformations localisées dans une zone appelée double couche (transferts de protons ou de ligands, réactions de surface, transferts d'électrons...)
- ▶ éloignement des produits de la surface de l'électrode (migration, diffusion, convection).



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

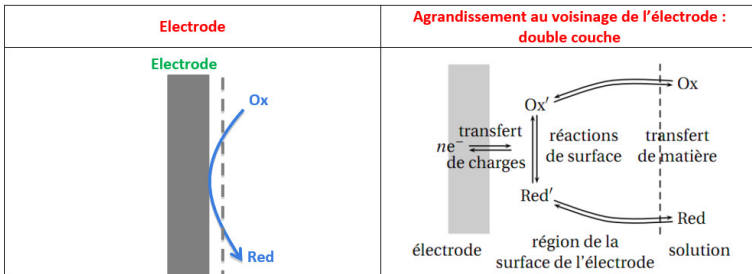
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



La cinétique d'une réaction électrochimique est donc régie par deux phénomènes majeurs :

- ▶ le transport de matière (entre la solution et l'électrode) ;
- ▶ le transport de charge (à l'interface entre l'électrode et la solution).



Vitesse de réduction

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

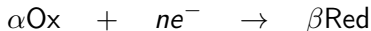
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On considère la réaction de réduction ayant lieu à la surface d'une électrode métallique (cathode) :



Pour avoir une grandeur indépendante de la surface immergée, on s'intéresse aux vitesses surfaciques (vitesses divisées par la surface) de réaction. La vitesse surfacique de réduction s'exprime alors :

$$v_c = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\beta S} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = -\frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = -\frac{1}{nS} \frac{dn_{e^{-}}}{dt}$$

Or, les électrons étant des particules chargées, un échange d'électrons implique un échange de charge électrique :

$$dq = \mathcal{N}_A e dn_{e^{-}} = \mathcal{F} dn_{e^{-}}$$



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

La vitesse surfacique d'une réaction de réduction est donc :

$$v_c = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} = -\frac{i_c}{nFS} = -\frac{j_c}{nF}$$

avec i_c l'intensité cathodique et j_c la densité de courant cathodique.

La vitesse de réduction est proportionnelle à la densité de courant parcourant la cathode.

Convention : i_c et j_c sont des grandeurs négatives.



Vitesse d'oxydation

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

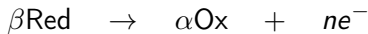
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On considère la réaction d'oxydation ayant lieu à la surface d'une électrode métallique (anode) :



La vitesse surfacique d'oxydation s'exprime alors :

$$v_a = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\beta S} \frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{1}{\alpha S} \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} = \frac{1}{nS} \frac{dn_{e^{-}}}{dt}$$

La vitesse surfacique d'une réaction d'oxydation est donc :

$$v_a = \frac{1}{nFS} \frac{dq}{dt} = -\frac{i_a}{nFS} = -\frac{j_a}{nF}$$

avec i_a l'intensité cathodique et j_a la densité de courant anodique.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à la densité de courant parcourant l'anode.

Convention : i_a et j_a sont des grandeurs positives.



Suivi cinétique des réactions électrochimiques

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

La densité de courant parcourant une électrode est directement liée à la vitesse d'une réaction rédox et la mesure de l'intensité du courant qui circule dans une électrode permet donc d'étudier sa cinétique.

Pour étudier la cinétique des réactions d'oxydoréduction, on enregistre des courbes intensité-potentiel i - E représentant l'évolution de l'intensité du courant traversant l'électrode en fonction du potentiel E auquel elle est portée.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

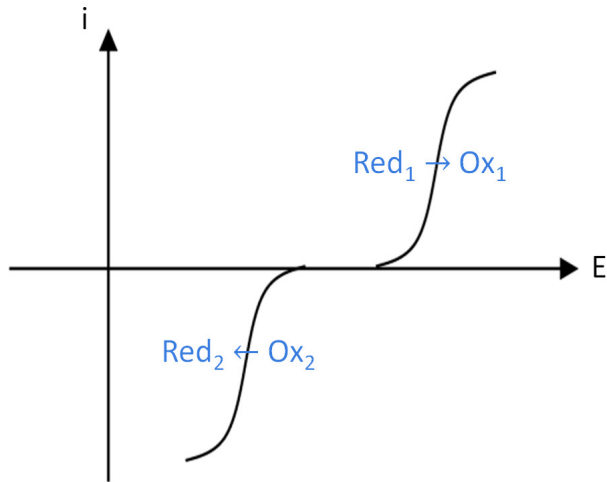
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

2

Allure des courbes intensité-potentiel i-E



Enregistrement d'une courbe intensité-potentiel

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Afin de tracer les courbes intensité-potentiel, on utilise un montage à trois électrodes. Il comprend :

- ▶ une **électrode de travail** (ET) qui peut, suivant la tension appliquée, jouer le rôle d'anode ou de cathode ;
- ▶ une électrode en métal inerte, appelée **contre-électrode** (CE), qui permet simplement la circulation du courant électrique en fermant le circuit ;
- ▶ une **électrode de référence** (E_{ref}) qui permet de déterminer le potentiel de l'ET par la mesure de la différence de potentiel entre ces deux électrodes. Elle doit être traversée par un courant d'intensité négligeable pour conserver un potentiel de référence constant.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

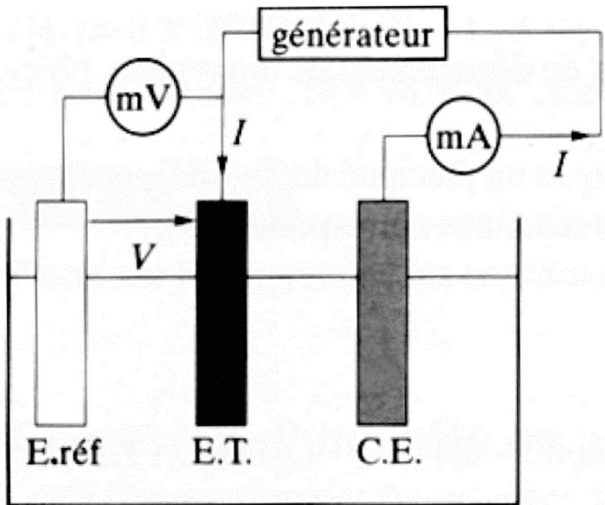
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Systemes rapides/systemes lents

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On s'intéresse dans cette partie un système composé d'un couple Ox/Red au contact si nécessaire d'un conducteur métallique qui constitue l'électrode de travail. On suppose ici que l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de charge au niveau de l'électrode. On distingue alors deux allures possibles pour les courbes intensité-potentiel.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

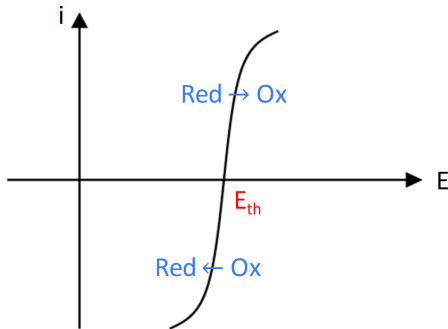
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Un système est dit rapide si le potentiel pris par le conducteur électronique à courant nul est parfaitement défini et est égal au potentiel thermodynamique E_{th} calculé avec la loi de Nernst. Pour de tels systèmes, les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont rapides.





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

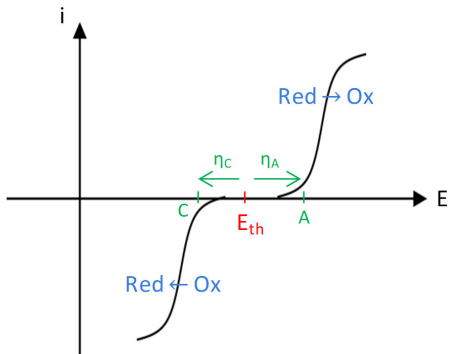
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Un système est dit lent si l'intensité ne s'annule pas pour une valeur bien définie de E . Pour de tels systèmes, les échanges électroniques du couple sur l'électrode sont lents. Il existe alors une plage de potentiels pour laquelle l'intensité est quasi-nulle et donc non mesurable.





On constate que :

- ▶ on obtient un courant d'oxydation anodique détectable si $E > E_A$. On appelle surtension anodique la valeur $\eta_A = E_A - E_{th} > 0$. C'est l'excès de tension qu'il faut appliquer à l'électrode par rapport au potentiel d'équilibre pour observer une oxydation appréciable.
- ▶ on obtient un courant de réduction cathodique détectable si $E < E_C$. On appelle surtension cathodique la valeur $\eta_C = E_C - E_{th} < 0$.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Remarques :

- ▶ On appelle parfois surtension à vide η_0 les valeurs extrêmes permettant d'obtenir une intensité mesurable (dès que $i \neq 0$). La surtension dépend de la nature du couple rédox, de la nature de l'électrode et du courant i .
- ▶ Lorsque la réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure, le couple rédox est généralement lent, quelle que soit l'électrode utilisée.

Exemple : Le couple O_2/H_2O est lent quelle que soit l'électrode utilisée.



Limitation par la diffusion

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

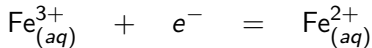
Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Si le potentiel devient important, le transfert d'électrons devient rapide et cesse d'être l'étape cinétiquement déterminante. C'est alors le transfert de matière vers l'électrode qui devient limitant.

La vitesse du transfert de matière est quasiment indépendante du potentiel de l'électrode et de l'intensité aussi : on observe un palier de diffusion dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'espèce active.

Exemple : Cas du couple $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ rapide sur une électrode de platine, de demi-équation électronique





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

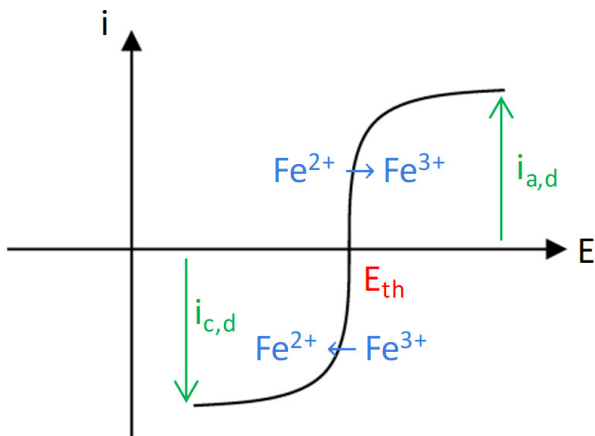
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

L'intensité d'oxydation i_a (respectivement de réduction i_c) peut être limitée par la disponibilité des ions Fe^{2+} (respectivement Fe^{3+}) au voisinage de l'électrode.

Tant que l'intensité n'est pas trop grande, il y a assez d'ions Fe^{2+} . Mais il devient ensuite impossible d'atteindre des vitesses trop grandes car la vitesse d'arrivée des ions Fe^{2+} vers l'électrode est limitée par leur diffusion dans la couche de solution en contact avec l'électrode.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

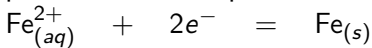
Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Remarques :

- ▶ Les courants limites de diffusion à l'anode et à la cathode ne sont pas nécessairement égaux.
- ▶ Les coefficients de diffusion k_a et k_c dépendent de la mobilité des espèces actives.
- ▶ Il n'y a jamais de palier de diffusion si l'espèce qui réagit constitue le métal de l'électrode ou le solvant qui est en large excès.

Exemple : Cas du couple $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$ rapide sur une électrode de platine, de demi-équation électronique





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

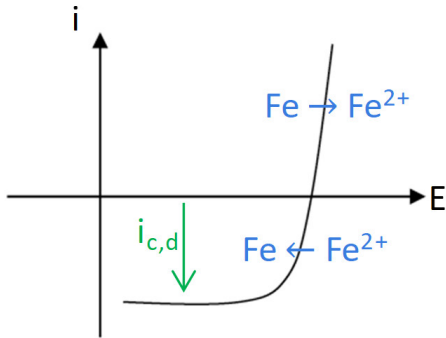
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



Dans le sens de la réduction, il y a un palier de diffusion car le réactif est un soluté Fe^{2+} .

Dans le sens de l'oxydation, il n'y a pas de palier de diffusion, le fer solide est déjà à l'électrode.



Limitation par le solvant

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

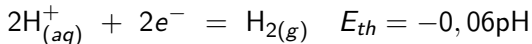
Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

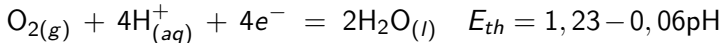
Phénomènes
de corrosion

L'eau appartient à deux couples rédox dont le potentiel thermodynamique est donné par la relation de Nernst (en prenant $p_{\text{gaz}} = 1 \text{ bar}$) :

- ▶ L'eau est oxydante dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (noté parfois H^+/H_2) :



- ▶ L'eau est réductrice dans le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



Du fait de la grande disponibilité de l'eau près de l'électrode :

- ▶ il n'y a jamais de palier de diffusion ;
- ▶ la vitesse des processus impliquant l'eau peut devenir très vite importante.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

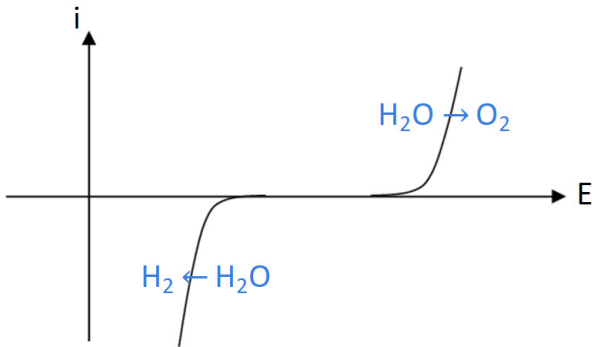
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Les deux courbes quasi-verticales situées aux extrémités consti-
tuent le « **mur du solvant** » et l'espace entre ces deux murs
est appelé **domaine d'électroactivité de l'eau**.





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

- ▶ Les seuls processus observables ont lieu à l'intérieur du domaine d'électroactivité de l'eau. Les espèces dont les courbes i-E sont situées dans le domaine d'électroactivité de l'eau sont dites électroactives dans l'eau.
- ▶ Toute espèce dont l'oxydation ou la réduction, ne peut avoir lieu qu'en dehors du domaine d'électroactivité de l'eau reste électro-inerte dans l'eau.
- ▶ La position du mur du solvant dépend de deux paramètres :
 - ▶ le pH (qui modifie la valeur du potentiel E_{th} ;
 - ▶ les électrodes métalliques utilisées (qui modifient la valeur des surtensions).



Courbes obtenues pour des mélanges d'espèces

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

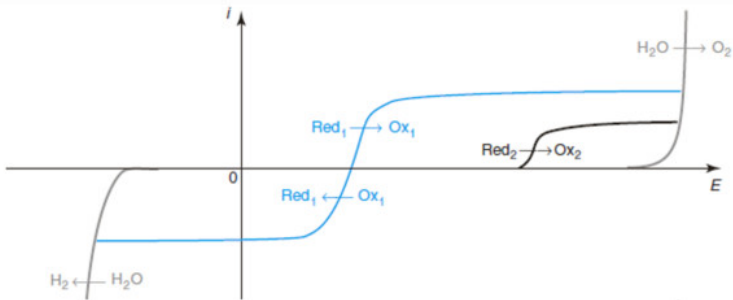
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



Si plusieurs espèces électroactives sont présentes dans le milieu, l'intensité mesurée est la somme algébrique des contributions des différentes réactions d'oxydoréduction. La courbe intensité-potentiel présente alors des vagues successives.



Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

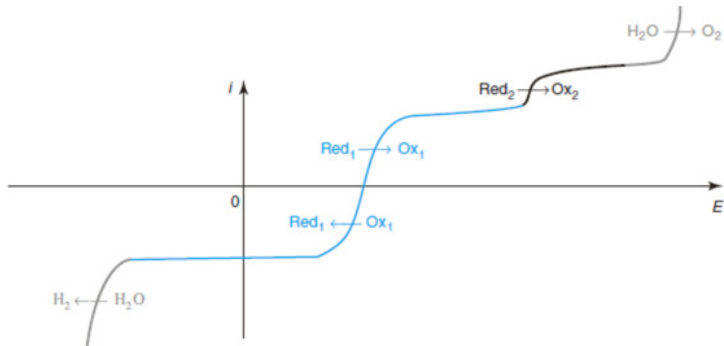
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i - E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion



Pour ne pas alourdir le diagramme, on indique sur une nouvelle vague seulement le processus nouvellement observé. Mais il faut garder à l'esprit que d'autres processus ont peut-être déjà commencé. Par exemple, sur la vague $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, la transformation $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1$ est déjà effective et son intensité est non nulle.



Méthode pour tracer une courbe intensité-potentiel globale

Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i-E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion

1. Identifier toutes les espèces électroactives sans oublier le solvant ni le métal qui constitue l'électrode.
2. Faire l'inventaire de toutes les réactions cathodiques et anodiques. Pour chaque couple rédox, rechercher les données thermodynamiques (pour déterminer le potentiel thermodynamique d'équilibre) puis les données cinétiques (valeurs des éventuelles surtensions). Si une seule espèce du couple est présente, le potentiel d'équilibre n'est pas calculable mais le potentiel standard permet de positionner la courbe avec une bonne approximation, le tracé restant qualitatif.
3. Tracer les vagues correspondantes en tenant compte de l'existence éventuelle de paliers de diffusion.
4. Faire la somme des intensités des courants.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

3

Propriétés des transformations spontanées



Réactions spontanées - Potentiel mixte

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Toutes les réactions d'oxydoréduction avec transfert direct ou indirect d'électrons mettant en jeu deux couples rédox. Il faut superposer les courbes intensité-potentiel de ces deux systèmes électrochimiques pour interpréter les phénomènes mis en jeu. La non-existence d'électrons libres dans la solution impose la relation :

$$i_a = -i_c$$

On appelle **potentiel mixte** d'un système rédox en réaction le potentiel qui assure l'égalité des courants anodiques et cathodiques en valeur absolue. Il dépend des deux couples rédox mis en jeu.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

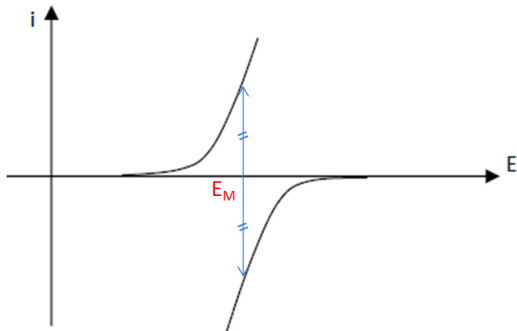
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



Méthode pour étudier les aspects thermodynamiques et cinétiques d'une réaction rédox :

1. Tracer sur un même graphe les courbes intensité-potentiel relatives aux deux couples.
2. Chercher le potentiel mixte du système et en déduire les caractéristiques de la transformation.



Réaction spontanée entre 2 couples rapides

Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

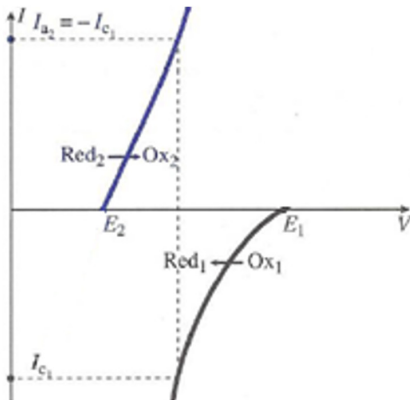
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i - E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion



- ▶ $E_2 < E_1$: la thermodynamique prévoit que la réaction est spontanée.
- ▶ Au potentiel mixte, $-i_c$ et i_a sont grandes : la réaction est rapide.



Réaction spontanée entre 1 couple rapide et 1 couple lent

Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

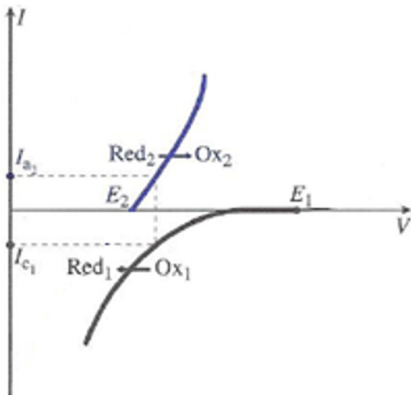
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i - E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion



- ▶ $E_2 < E_1$: la thermodynamique prévoit que la réaction est spontanée.
- ▶ Au potentiel mixte, $-i_c$ et i_a sont faibles : la réaction est lente.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

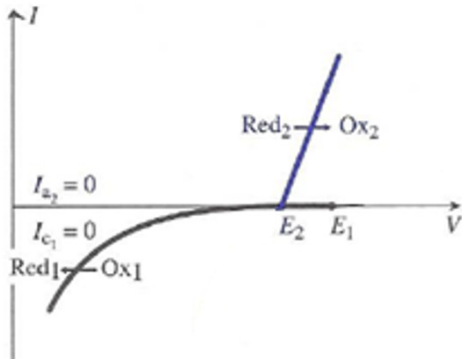
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



- ▶ $E_2 < E_1$: la thermodynamique prévoit que la réaction est spontanée.
- ▶ Au potentiel mixte, $-i_c$ et i_a sont quasi nuls : la réaction est infiniment lente. (blocage cinétique)



Réaction non spontanée

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

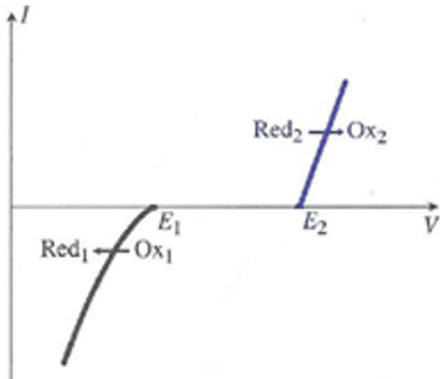
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



- ▶ $E_2 > E_1$: la thermodynamique prévoit que la réaction n'est pas spontanée.
- ▶ Pas de potentiel mixte.



Exemples

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

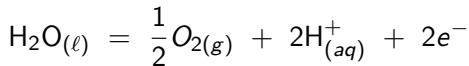
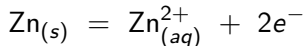
Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

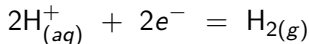
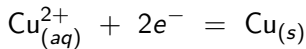
Phénomènes
de corrosion

Une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (II) se recouvre immédiatement de cuivre. La couleur bleue due aux ions Cu^{2+} s'estompe progressivement.

- ▶ Bilan des espèces présentes : Cu^{2+} , $\text{Zn}_{(s)}$, H_2O
- ▶ Réactions d'oxydation possibles :



- ▶ Réactions de réduction possibles :





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

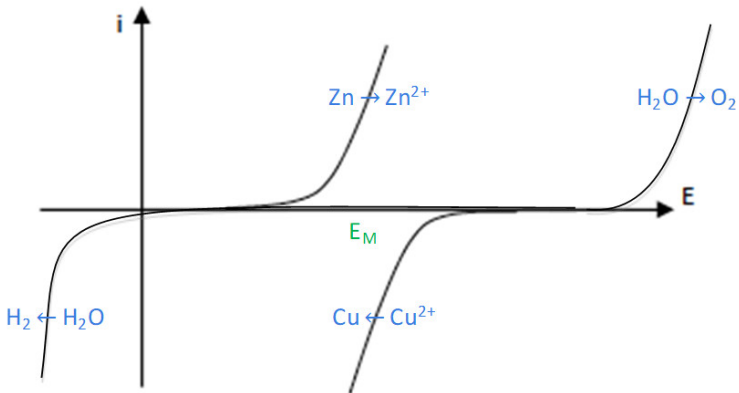
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

► Reproduction des courbes i-E :





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

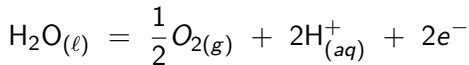
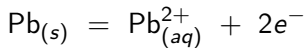
Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

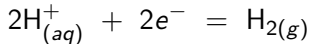
Phénomènes
de corrosion

Plongé dans une solution d'acide sulfurique, un fil de plomb n'est pas altéré. En revanche, si on touche le fil de plomb avec du platine, on observe un dégagement de dihydrogène et une production d'ions Pb^{2+} .

- ▶ Bilan des espèces présentes : H^+ , $\text{Pb}_{(s)}$, H_2O
- ▶ Réactions d'oxydation possibles :



- ▶ Réactions de réduction possibles :





Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

Éléments de cinétique chimique

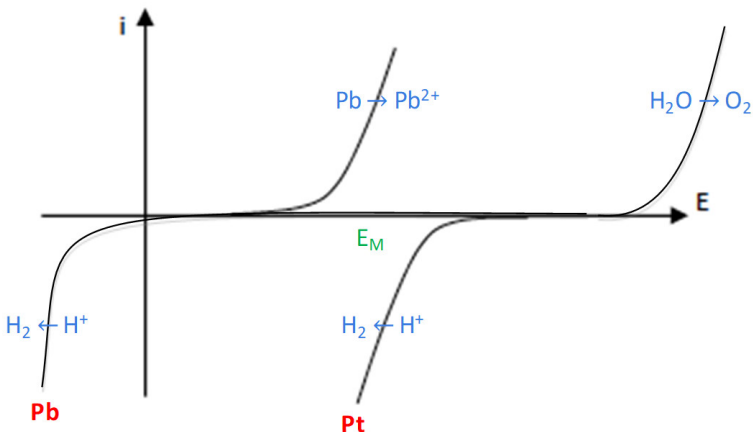
Allure des courbes intensité-potentiel i-E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion

► Reproduction des courbes i-E :



Le couple H^+/H_2 présente des surtensions cathodiques différentes sur électrode de plomb et sur électrode de platine. Il n'y a que sur électrode de platine qu'un potentiel mixte peut exister.



Réaction spontanée dans une pile

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Une pile (ou un accumulateur qui débite) est un système siège d'une transformation spontanée. Il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

Une pile est un ensemble de deux demi-piles associée chacune à un couple Ox/Red et prenant un potentiel qui lui est propre pendant le fonctionnement de la pile.

La tension à vide ou force électromotrice est prévue par la thermodynamique et vaut la différence de potentiel entre les électrodes quand la pile ne débite pas.

$$e = E_c - E_a$$



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Lorsque la pile débite, la tension délivrée par la pile est inférieure à celle prévue par la thermodynamique à cause des irréversibilités d'origine cinétique (surtensions anodique et cathodique) et des pertes par effet Joule au sein de la cellule électrochimique qui possède une résistance interne r :

$$e = \underbrace{(E_{c,th} - E_{a,th})}_{\text{prévision de la thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_C - \eta_A)}_{\text{surtensions anodiques}} - \underbrace{ri}_{\text{résistance interne}}$$

$$e = \Delta E - ri$$

La valeur de ΔE peut être lue grâce aux courbes intensité-potentiel en plaçant les points de fonctionnement anodique A et cathodique C et en évaluant les valeurs des surtensions.



Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

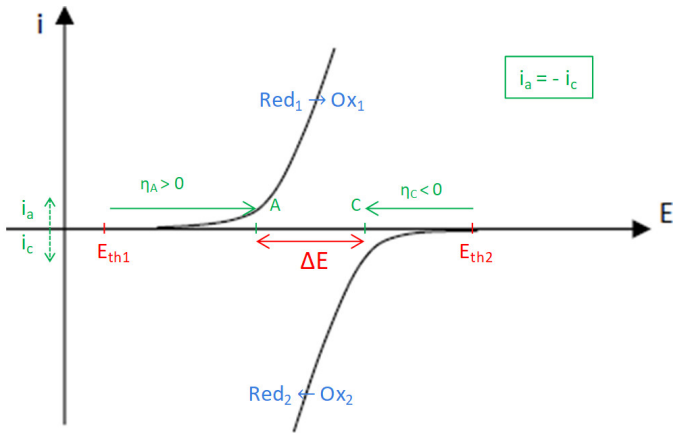
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i-E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion



La tension à vide de la pile peut être déterminée en lisant ΔE sur les courbes intensité-potentiel à courant quasi-nul.

Lorsque deux réactions spontanées sont en compétition, il faut rechercher le plus fort ΔE .



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

**Propriétés
des transfor-
mations
forcées**

Phénomènes
de corrosion

4

Propriétés des transformations forcées



Principe d'une électrolyse

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Un électrolyseur (ou un accumulateur qui se recharge) est un système siège d'une transformation forcée. Il y a conversion d'énergie électrique en énergie chimique.

Un électrolyseur est une cellule électrochimique fonctionnant en récepteur et relié à une source de tension montée en opposition afin d'imposer le passage du courant dans le sens non spontané.

La polarité d'un électrolyseur est l'inverse de celle d'une pile :

- ▶ L'anode reste le lieu de l'oxydation mais elle constitue le pôle (+) : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1 e^-$
- ▶ La cathode reste le lieu de la réduction mais elle constitue le pôle (-) : $\text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{Red}_2$



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

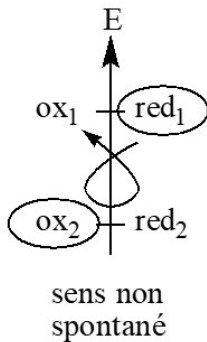
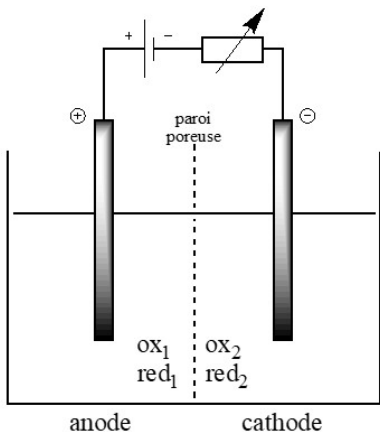
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Aspect thermodynamique

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

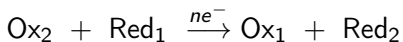
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Considérons une électrolyse siège de la réaction :



Soit δW_e le travail électrique reçu par le système chimique, on a montré dans le chapitre précédent que $-\delta W_e < -dG$.

$$\text{Or } dG = -\Delta_r G d\xi = n\mathcal{F}(E_c - E_a)d\xi$$

$$\text{donc } \delta W_e > n\mathcal{F}(E_a - E_c)d\xi$$

Le générateur fournit au système un travail électrique :

$$\delta W_e = Uidt = Un\mathcal{F}d\xi$$

$$\text{Il faut donc que : } Un\mathcal{F}d\xi > n\mathcal{F}(E_c - E_a)d\xi$$

$$U > E_a - E_c$$

Il existe donc une tension seuil U_{\min} , thermo = $E_a - E_c$ à appliquer par le générateur pour que la transformation forcée ait lieu.



Aspect cinétique

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

En pratique, appliquer une différence de potentiel supérieure à U_{\min} , thermo ne suffit pas à engendrer la réaction d'électrolyse désirée. Comme pour la pile, il faut prendre en compte les irréversibilités d'origine cinétique (surtensions anodique et cathodique) et les pertes par effet Joule au sein de la cellule électrochimique qui possède une résistance interne r . La différence de potentiel à appliquer pour une électrolyse de courant i est donc :

$$U_{\min} = \underbrace{(E_{a,th} - E_{c,th})}_{\text{prévision thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)}_{\text{surtensions anodiques}} + \underbrace{ri}_{\text{résistance interne}}$$

$$U_{\min} = \Delta E + ri$$

La valeur de U_{\min} peut être lue grâce aux courbes intensité-potentiel en plaçant les points de fonctionnement anodique A et cathodique C et en évaluant les valeurs des surtensions.



Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

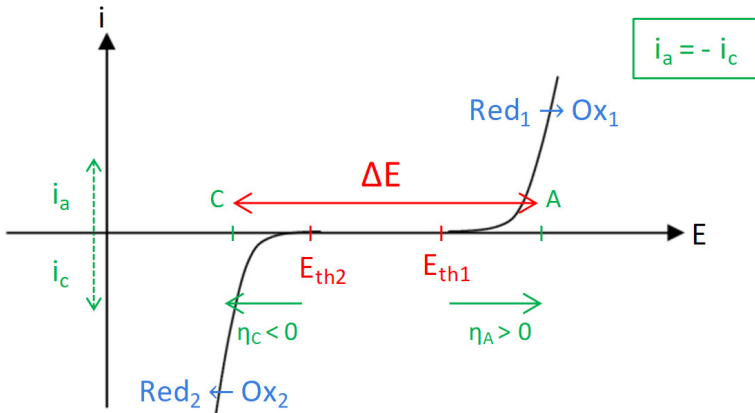
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i - E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion





Remarques :

- ▶ La résistance interne dépend de la nature des électrodes, de la composition de l'électrolyte, de la température, de la distance entre les électrodes et du vieillissement.
- ▶ L'électrolyse peut être effectuée :
 - ▶ à intensité imposée (on fixe $i = i_a$, alors $i_c = -i_a$ et $U_{\min} = E_a - E_c$);
 - ▶ à différence de potentiel imposée (on recherche le long de l'axe des abscisses où placer ΔE pour avoir $i_a = -i_c$).
- ▶ S'il existe plusieurs espèces susceptibles de réagir en solution, les deux demi-équations se produisant durant l'électrolyse sont celles correspondant au ΔE le plus faible :



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

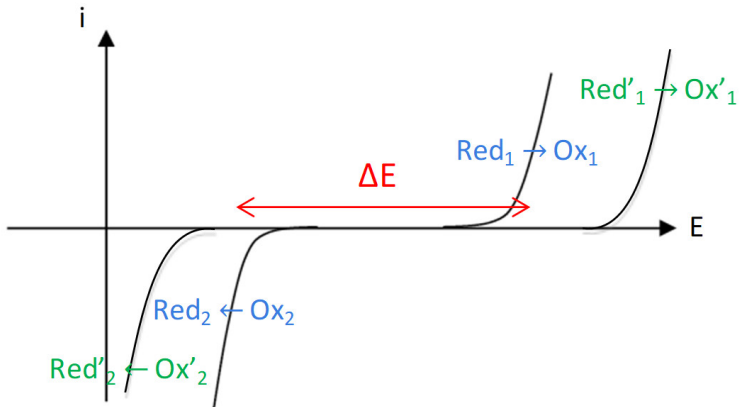
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Rendement d'une électrolyse

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On calcule la masse de produit formée lors d'une électrolyse en effectuant un bilan de matière et de charge échangée durant dt :

$$dq = \mathcal{F}dn_{e^-} = n\mathcal{F}d\xi = idt$$

En intégrant sur la durée Δt de l'électrolyse, on en déduit

$$\xi = \frac{i\Delta t}{n\mathcal{F}}$$

On peut alors déterminer la masse m de produit formée pendant l'électrolyse.

On appelle **rendement en courant** ou **rendement faradique** la quantité définie par :

$$\rho_F = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{calc}}}$$



Exemple :

On effectue l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc (II) très acidifiée à l'acide sulfurique. L'intensité est maintenue constante et égale à 3.5 A.

1. Calculer la masse maximale de zinc ($M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$) que l'on peut obtenir au bout de 50 minutes.
2. En fait, la masse de zinc obtenue est de 3,2 g. Expliquer. Calculer le rendement faradique.

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i - E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

5

Phénomènes de corrosion



Généralités

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

La corrosion est le phénomène électrochimique par lequel les métaux et les alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait évoluer en ions métalliques par une réaction d'oxydation.

Les phénomènes de corrosion sont importants pour un grand nombre de métaux placés au contact de l'eau. On parle alors de corrosion humide. Le dioxygène dissous et l'eau sont alors les deux principaux oxydants.



Corrosion uniforme

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On parle de **corrosion uniforme** lorsque l'intégralité d'une pièce métallique est corrodée de façon parfaitement homogène sur toute sa surface. Il s'agit d'une situation rencontrée dans le cas de métaux immergés en solution acide.

La réaction qui a lieu est alors un **transfert direct d'électrons** du réducteur (métal) vers l'oxydant (eau ou dioxygène dissous). Il y a alors une diminution de l'épaisseur de la pièce métallique si les produits sont solubles dans l'eau, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

On observe expérimentalement des facteurs favorisant la corrosion :

- ▶ milieux à fortes teneurs ioniques (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ...)
- ▶ présence de microorganismes ou bactéries



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

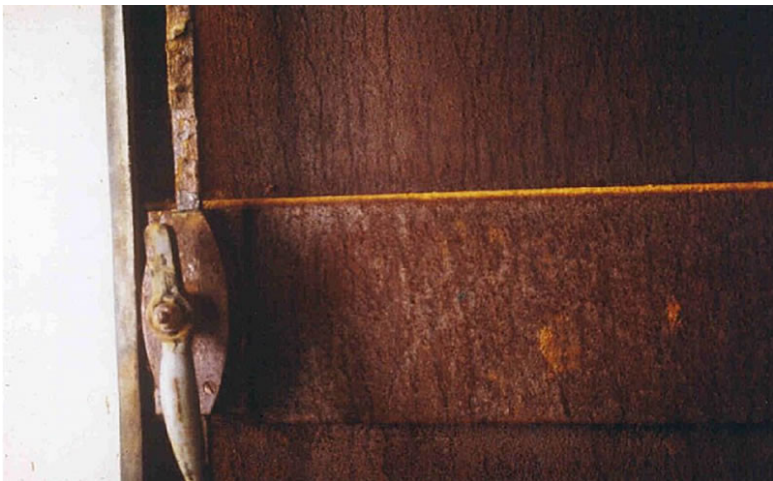
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Prévision thermodynamique

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

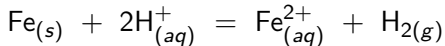
Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

Exemple : Corrosion du Fer

Le diagramme E-pH ci-après est tracé pour des concentrations frontières $c = 1 \times 10^{-6}$ mol/L

En milieu acide le fer est corrodé dans l'eau :



Ce phénomène de corrosion uniforme est un effet de surface par échange direct d'électrons

Remarque : En milieu aéré, il existe du dioxygène présent dans la solution. Le diagramme E-pH montre alors que le fer peut également être corrodé par le dioxygène dissous. Cet effet est généralement mineur par rapport à la corrosion due à l'eau.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

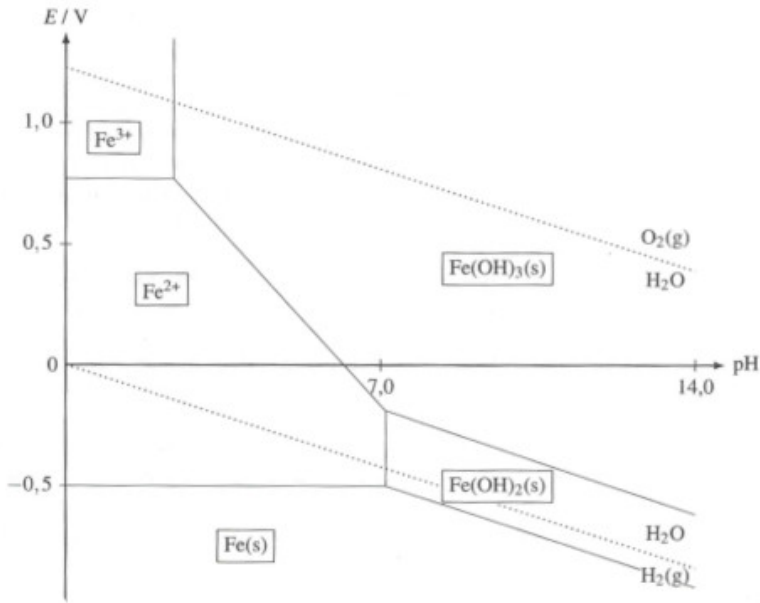
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

On identifie 3 zones sur le diagramme E-pH :

- ▶ Zone d'immunité : domaine de stabilité du métal.
Dans cette zone le métal ne peut pas être corrodé.
- ▶ Zone de corrosion : domaine de stabilité des ions métalliques solubles.
- ▶ Zone de passivation : domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes métalliques (non solubles dans l'eau).
Dans cette zone, le métal se recouvre d'une fine couche (d'oxyde ou d'hydroxyde) le protégeant de la corrosion.



Corrosion différentielle

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

La corrosion différentielle a lieu dans le cas où le milieu corrosif est inhomogène (gradient de concentration, de température...) ou lorsque la pièce métallique est inhomogène (point de contact entre deux métaux différents, pièce fragilisée par des contraintes mécaniques...).

Dans le cas d'un point de contact entre deux métaux différents, on parle alors de **corrosion galvanique**.

Dans le cas de la corrosion différentielle, seules certaines zones de la pièce métallique sont oxydées (zones anodiques) tandis qu'à d'autres endroits de la pièce on observe une réduction des espèces oxydantes (zones cathodiques).

Il y a un **transfert indirect d'électrons** et une circulation d'électrons dans la pièce.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

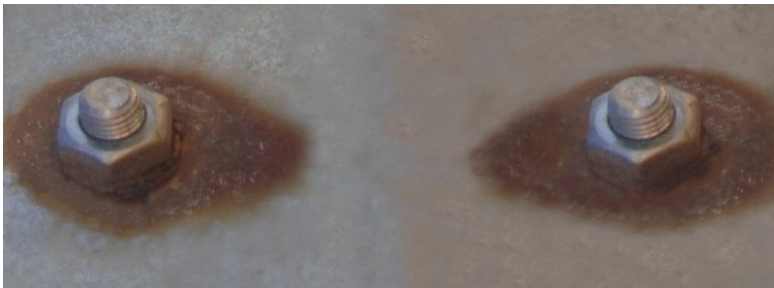
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion





Cinétique des phénomènes de corrosion

Étude cinétique des réactions d'oxydoréduction

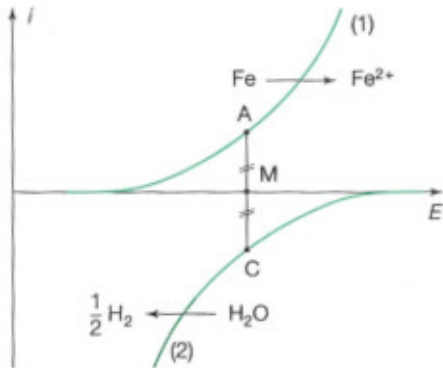
Éléments de cinétique chimique

Allure des courbes intensité-potentiel i - E

Propriétés des transformations spontanées

Propriétés des transformations forcées

Phénomènes de corrosion



Dans le cas d'un phénomène de corrosion le potentiel mixte s'appelle également **potentiel de corrosion**.

Déterminer le potentiel de corrosion permet de déterminer le courant de corrosion et ainsi connaître la vitesse de corrosion.



Méthodes de protection

Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

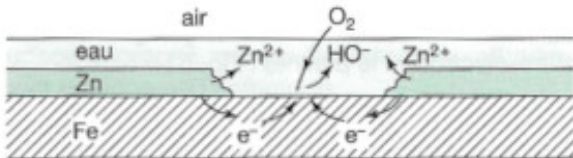
Phénomènes
de corrosion

Il existe plusieurs techniques pour protéger une pièce métallique contre la corrosion.

- ▶ On peut simplement la recouvrir d'une couche de peinture
- ▶ On peut recouvrir le métal à protéger par une couche de métal plus électropositif

Exemple : Protection du fer par une couche de Zinc

Si une éraflure perce la couche protectrice, c'est le zinc qui s'oxyde et forme un hydroxyde imperméable qui comble la fissure. (formation d'une micropile de corrosion)





Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

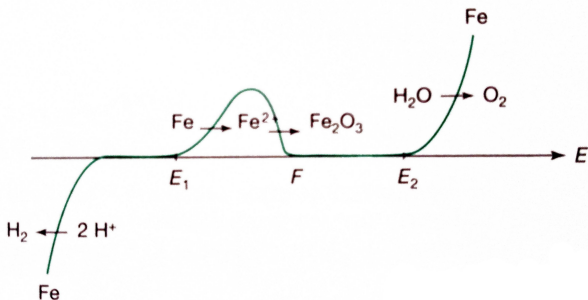
Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

- ▶ On peut protéger le métal par passivation



On relie le fer au pôle \oplus d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivité du métal (protection anodique). Le pôle \ominus du générateur est relié à une électrode inerte.

Cette protection est fragile car la couche protectrice n'est pas toujours bien imperméable.



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion

- ▶ On peut relier le métal à protéger au pôle \ominus d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du métal (protection cathodique). Le pôle \oplus du générateur est relié à une électrode inerte.
- ▶ On peut utiliser une anode sacrificielle.
Par exemple pour protéger le fer, on réalise une pile de corrosion avec le zinc.
Le fer est la cathode, il n'est alors pas corrodé. (c'est une également une protection cathodique).
L'électrode de zinc est l'anode est consommée
$$\text{Zn}_s = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$

L'utilisation d'anodes sacrificielle est très utilisée (coques de navires, cuves en acier...)



Étude
cinétique des
réactions
d'oxydoré-
duction

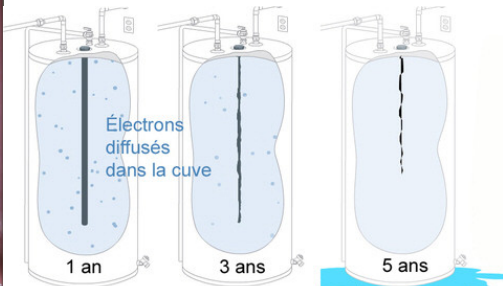
Éléments de
cinétique
chimique

Allure des
courbes
intensité-
potentiel i-E

Propriétés
des transfor-
mations
spontanées

Propriétés
des transfor-
mations
forcées

Phénomènes
de corrosion



Après quelques années, l'anode sacrificielle d'un chauffe-eau ne protège plus la cuve d'acier contre la rouille