

## LC 8 : Prévisions thermodynamiques des réactions d'oxydo-réduction

**Element imposé** : prévision contre la corrosion, utilisation de diagramme E-pH, métallurgie, titrage, étude d'une pile, diagrammes d'Ellingham ?

**Niveau** : L1(/début de L2)

**Biblio** : - Tout en un chimie PCSI, Fosset

- Tout en un chimie PCSI, Schott
- Tout-en-un chimie PC-PC\*, Ribeyre
- Electrochimie, Miomandre
- Expériences de la famille rédox, Cachau

**Pré-requis** : - Equation de Nernst, potentiel standard, couples redox (L1)

- Pile Daniell : schéma général (L1)
- Electrodes de référence (L1)
- Echelle de pKa (L1)
- Constante de réaction (L1)

### I) Quelques outils pour prévoir les réactions d'oxydo-réduction

#### A) Utilisation des échelles de potentiels

(Fosset p. 962-967 ; Schott p. 523-525)

- Etude de la pile Daniell → schéma sur slide et explication de ce qu'il y a dans chaque compartiment
- Construction des échelles de potentiels standard dans le cas général (avec Ox1 et Ox2) puis l'appliquer à la pile Daniell → donner méthode (liste des espèces présentes et leur couple, mettre sur l'échelle avec oxydant à gauche, réducteur à droite et règle du gamma)
- Analogie avec échelle de pKa
- Calcul de la constante de réaction
- Cas de la dismutation que l'on peut prévoir

Tr : Cette méthode est rapide et efficace dans beaucoup de cas mais si on fait varier pH → couples redox différents → plus très efficace, il faut un autre outils

#### B) Les diagrammes E-pH

(Fosset chap 16, Schott chap 19)

- Explication du principe
- Tracer rapidement diagramme de l'eau
- Superposer diagrammes (par ex fer et eau Fosset p. 1029) → on se place au pH de travail, on regarde quelles espèces sont présentes et on détermine la réaction qui va se faire. Ainsi on peut voir que effectivement, à n'importe quel pH, le Fe(s) se fait oxyder par O<sub>2</sub> → rouille.

### II) Application pour faire un titrage

- voir titrage de O<sub>2</sub> par la méthode de Winckler (Schott p. 566-570 ; Cachau p. 413)
- Montrer que règle de gamma n'est pas pertinente ici et utilisation diagrammes E-pH mieux

**Ccl** :

Ouv : diagrammes E-pL

## **II) Application à la protection contre la corrosion (plutôt L2)**

(cf Ribeyre chap 8 et Miomandre chap 12)

→ On s'intéresse uniquement à la corrosion humide

→ Présentation des différents domaines dans diagramme E-pH (passivation, immunité, corrosion)

(Miomandre p. 246)

→ Étude corrosion du Fer

→ Étude de différentes protections possibles (revêtement, anode sacrificielle, à courant imposé)