

Thème VIII

Transferts d'électrons en chimie

Fiches associées

1	Oxydoréduction et électrochimie	5
1.1	Notions d'oxydant, de réducteur	5
1.2	Différencier oxydoréduction et électrochimie	5
2	Aspects thermodynamiques du transfert d'électron	7
2.1	Approche thermodynamique de l'électrochimie	7
2.1.1	Vers un critère d'équilibre électrochimique	8
2.1.2	Vers un potentiel électrochimique ?	9
2.1.3	Grandeurs thermodynamiques et cellules électrochimique	9
2.1.4	Influence de différents facteurs sur l'équilibre électrochimique	10
2.2	Diagrammes thermodynamiques	10
2.3	Activités des ions en solution	10
3	Cinétique électrochimique	11
3.1	Approche expérimentale des courbes courant-potentiel	12
3.1.1	Tracé expérimental et allure	13
3.1.2	Système lent, système rapide	13
3.1.3	Modèle convecto-diffusif de NERNST et courant limite de diffusion	13
3.1.4	Utilisation des courbes i-E	14
3.2	Approche calculatoire et descriptive des courbes i-E	14
3.2.1	Modèle de BUTLER-VOLMER	15
3.2.2	Cinétique limitée par le transfert de charge	17
3.2.3	Cinétique limitée par le transport de matière	18
3.2.4	Contrôle mixte	18
4	Corrosion	19
4.1	Définitions	20
4.2	Étude de la corrosion uniforme	21
4.2.1	Aspects thermodynamique	21
4.2.2	Aspects cinétique	21
4.3	Particularités d'autres types de corrosion	21
4.3.1	Corrosion différentielle	21
4.3.2	Corrosion galvanique	22
4.4	Protection contre la corrosion	22
4.4.1	Méthodes passives	22
4.4.2	Méthodes actives	22

Fiche 1

Oxydoréduction et électrochimie

Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PC/PC*
- FOSSET, PCSI
- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes

Introduction

1.1 Notions d'oxydant, de réducteur

Un oxydant est une espèce capable de gagner des électrons, un réducteur une espèce capable d'en céder. Pour prévoir le caractère oxydant ou réducteur d'une espèce, on peut s'intéresser :

- à son affinité électronique et son énergie d'activation
- à ses orbitales moléculaires/atomiques

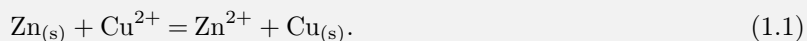
1.2 Différencier oxydoréduction et électrochimie

Il s'agit de différencier ce qui est fait en première année de ce qui est fait par la suite. En première année sont étudiés les équilibres de réactions d'oxydoréduction qui ont lieu lorsqu'on a échange d'un (ou plusieurs) électrons entre un oxydant et un réducteur, par l'intermédiaire d'un autre couple oxydant/réducteur.

Exemple *Tiré du FOSSET, PC/PC**, réaction entre le zinc métallique et les ions cuivrique : la réaction peut se dérouler :

- soit directement, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre(II) ;
- soit en construisant une pile constituée de deux électrodes : d'une part une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc(II) et d'autre part une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II).

Dans les deux cas, la réaction qui se déroule est :



La différence est rappelée dans le chap. 1 du MIOMANDRE, accompagné de la première figure (p. 6) qui met bien en opposition les deux situations possibles

Conclusion

Fiche 2

Aspects thermodynamiques du transfert d'électron

Ressources utilisées

- MIOMANDRE
- FOSSET, PC/PC*
- Cours de V. WIECZNY, polycopié et prise de notes
- (Cours de M.-P. REY-NONY, prise de notes (PC*, cahier 2))

Introduction

Pédagogie Il sera très important, pendant les cours ou pendant une leçon, d'insister sur la séparation entre l'étude thermodynamique et l'étude cinétique en électrochimie.

Les pré-requis pour une telle leçon serait :

- thermochimie
- potentiel chimie
- oxydoréduction

Cette fiche permet d'aborder le transfert d'électron par son étude thermodynamique selon deux plans : le plan de la thermodynamique des *réactions d'oxydoréduction* et le plan de la thermodynamique des *transferts d'électron en électrochimie* ; ils correspondent respectivement plutôt à un niveau L1/L2 et (L2/)L3.

Remarque Il s'agit d'insister sur la différence entre le domaine d'étude « oxydoréduction » et le domaine d'étude « électrochimie », cf. fiche dédiée.

2.1 Approche thermodynamique de l'électrochimie

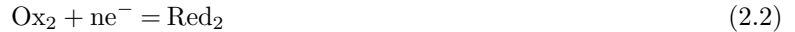
Chapitres précédents : études des équilibres chimiques et recherche d'un potentiel thermodynamique ainsi que d'un critère *d'évolution spontanée*.

Remarque Seuls les processus (de transfert d'électrons) faradiques (qui mènent à une conversion d'une forme oxydée en une forme réduite ou inversement) sont traités ici.

Cependant, on pourra s'intéresser à des processus non faradiques, dû par exemple à la réorganisation de charges au voisinage d'une interface : cf. MIOMANDRE, p. 32.

2.1.1 Vers un critère d'équilibre électrochimique

On considère la cellule électrochimique formée des deux demi-piles :



permettant d'écrire la réaction de fonctionnement de la pile



Remarque Le système est aussi composé du pont salin qui sépare les deux demi-piles, supposé parfait de telle sorte que le potentiel de jonction soit nul.

Pourquoi ne pas utiliser directement ce qui a été établi plus tôt, à savoir que l'on souhaite minimiser l'enthalpie libre et donc avoir $dG < 0$? Ce n'est pas possible en thermodynamique électrochimique, puisqu'une autre énergie est échangé par le système ! le travail associé à l'échange d'énergie électrique.

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (2.4)$$

où

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' = \delta Q - pdV + \delta W' \quad (2.5)$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \quad (2.6)$$

ce qui amène donc à, en considérant le système à température T et pression p constantes

$$dG = \delta W' - T\delta S_c. \quad (2.7)$$

La présence de ce nouveau travail, associé au passage des électrons dans un conducteur électrique extérieur au système considéré, implique que l'enthalpie libre G n'est plus le potentiel thermodynamique adapté. Cependant, on peut écrire :

$$dG - \delta W' = T\delta S_c < 0 \quad (2.8)$$

ce qui se réécrit encore

$$\Delta G < \Delta W' \quad (2.9)$$

ou

$$-\Delta W' < -\Delta G \quad (2.10)$$

où $-\Delta W'$ est le travail maximal récupérable par le milieu extérieur !

Remarque On peut se dire que cette quantité associée à l'enthalpie libre moins le travail électrique est un potentiel thermodynamique...

Nous n'avons toujours pas retrouvé de critère d'équilibre pour l'équilibre que nous décrivons maintenant comme *électrochimique*. Si la cellule fonctionne avec une tension e entre ses bornes, on peut écrire le travail reçu par l'extérieur :

$$\delta W_{\text{ext}} = \mathcal{P}dt = eidt = edq \quad (2.11)$$

et donc le travail reçu par le système considéré :

$$\delta W' = -edq = -n\mathcal{F}ed\xi \quad (2.12)$$

en exprimant la charge en fonction de l'avancement de la réaction.

En réécrivant la différentielle totale exacte de l'enthalpie libre, on arrive alors à

$$\frac{\partial G}{\partial \xi}_{T,p} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimie...}} = \underbrace{-n\mathcal{F}e}_{\text{Elec.}} \quad (2.13)$$

On lit alors, sur ce critère d'équilibre électrochimique, le lien entre électrocinétique et chimie, le lien entre grandeur mesurée (la différentielle de potentielle e) et la grandeur chimique (caractéristique de la transformation en cours, l'enthalpie libre de réaction...).

Remarque Aussi, pour l'étude d'une cellule électrochimique, on peut considérer séparément les deux demi-piles considérées et écrire une *enthalpie libre formelle* associée à un couple Ox/Red.

En effet, comme

$$e = E_1 - E_2, \quad (2.14)$$

on peut réécrire

$$\Delta_r G = -n\mathcal{F}E_1 - (-n\mathcal{F}E_2) \quad (2.15)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r g_1 - \Delta_r g_2. \quad (2.16)$$

On écrira donc, pour un couple Ox/Red i l'enthalpie libre électrochimique associée au couple i (écriture dans le sens de la réduction pour NERNST) :

$$\Delta_r g_i = -n\mathcal{F}E_i, \quad (2.17)$$

que l'on utilise souvent sous la forme standard :

$$\Delta_r g_i^\ominus = -n\mathcal{F}E_i^\ominus, \quad (2.18)$$

pour trouver facilement des résultats sur les potentiels standard ou les constantes d'équilibres de réactions d'oxydoréduction.

Exemple Praticité : voir FOSSET p. 319, exemples sur la relation entre les potentiels standard de couples faisant intervenir du brome.

Voir de même FOSSET, p. 323, pour un calcul de constante d'équilibre sur une réduction du fer (III) par de l'étain (IV).

Idem, plus loin, pour la prise en compte de la complexation...

2.1.2 Vers un potentiel électrochimique ?

Pour aller plus loin...

Le potentiel thermodynamique pertinent pour l'étude menée, dont on parle plus haut, n'est autre que l'enthalpie libre électrochimique, notée \tilde{G} . Par analogie avec l'enthalpie libre, elle est définie par :

$$\tilde{G} = \sum_i n_i \tilde{\mu}_i, \quad (2.19)$$

où on a le potentiel électrochimique,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \phi. \quad (2.20)$$

avec z_i et ϕ respectivement la charge de l'espèce i considérée et le potentiel de la phase dans laquelle l'espèce i se trouve. En réécrivant alors la condition d'équilibre par analogie avec la conditions d'équilibre chimique, on distingue une contribution chimique et une contribution électrique :

$$\widetilde{\Delta_r G} = \underbrace{\Delta_r G}_{\text{Chimique}} + \underbrace{\sum_i \nu_i z_i \mathcal{F} \phi_i}_i = 0 \quad (2.21)$$

Élec.

Remarque Pour plus d'informations, voir MIOMANDRE p. 21.

On pourra parler des étapes menant à l'établissement de la loi de NERNST, en cherchant de même dans le MIOMANDRE, p. 42.

2.1.3 Grandeurs thermodynamiques et cellules électrochimique

La mesure de la tension de cellule en circuit ouvert est une mesure directe de l'enthalpie libre de réaction de la réaction de fonctionnement de la cellule, étant donnée l'équation 2.13. Dans les conditions standard ($p = p^\ominus$), on

écrivra pareillement :

$$\Delta_r G^\ominus = -n\mathcal{F}e^\ominus. \quad (2.22)$$

L'étude de la pile à différentes températures (dans les conditions standard) permet alors de remonter aux grandeurs standard de réaction telles que l'entropie standard et l'enthalpie standard de la réaction.

On pourra montrer, à l'aide de l'expression (dérivée partielle) entre l'enthalpie libre et l'entropie d'une part et la relation de GIBBS-HELMOLTZ d'autre part :

$$\Delta_r S^\ominus = n\mathcal{F} \frac{de^\ominus}{dT} \quad (2.23a)$$

$$\Delta_r H^\ominus = n\mathcal{F} \left(T \frac{de^\ominus}{dT} - e^\ominus \right). \quad (2.23b)$$

Remarque La quantité $\frac{de^\ominus}{dT}$ est appelée coefficient de température de la cellule.

Exemple Pile DANIELL, caractéristiques, FOSSET, PC/PC*, p. 321.

2.1.4 Influence de différents facteurs sur l'équilibre électrochimique

Voir MIOMANDRE p. 48.

2.2 Diagrammes thermodynamiques

Dans une fiche dédiée, mais parler un peu des utilisations et de pourquoi ce n'est que de la thermodynamique.

2.3 Activités des ions en solution

Dans une fiche dédiée ? C'est pas si long, vu qu'on ira pas loin...

Conclusion

La suite des cours peut porter sur plusieurs choses, dont dans l'utilisation de diagrammes de thermodynamiques (ELLINGHAM et E-pH voire E-pL) ou sur les aspects cinétique du transfert d'électron (pour aller jusqu'aux courbes courant-potentiel)...

Fiche 3

Cinétique électrochimique

Ressources utilisées

- Plan de A. LASBLEIZ
- Cours de V. WIECZNY, polycopié et prise de notes
- MIOMANDRE (aller vers la L3/M1)
- FOSSET (rester au niveau L2)
- GIRAULT, chapitre *Ampérométrie stationnaire*.

Introduction

Remarque La première grande partie présentée ici semble plus s'articuler autour d'un titre « Courbes intensité-potentiel » plutôt que réellement « Cinétique électrochimique ». Cependant, suivant le niveau, les deux sont intimement liés ou non.

Nous avons pu voir dans les cours précédents de L1 quelques aspects de thermodynamique des réactions d'oxydoréduction (équilibres) que nous avons étudié plus en détail en L2 dans le cadre de l'électrochimie (montage de cellule électrochimique, critère d'équilibre électrochimique et d'évolution spontanée, potentiel électrochimique...).

Pourtant, certaines réactions ou certains phénomènes « prévus » par la thermodynamique ne sont pas observés... comme c'est le cas simplement en chimie organique quand une réaction est favorable thermodynamiquement mais très lente, en électrochimie, on peut trouver des *blocages cinétiques*. Nous allons nous intéresser dans ce cours à l'étude de la cinétique du transfert d'électron, appliqué à ce que nous connaissons déjà en électrochimie ; et développerons des outils particulièrement utiles que sont les courbes courant-potentiel (étude expérimentale et théorique).

Remarque Encore une fois, de nombreux éléments imposés sont possibles dans ce cours et orientent le niveau de la leçon : montage à trois électrodes, courbes courant-potentiel, modèle de BUTLER-VOLMER...

Pédagogie Au niveau L3 : il s'agit d'une leçon qui peut très vite être calculatoire. On pourra décider de prendre les calculs établis ici ou dans les références pour les projeter et les commenter en cours, éventuellement proposer de les revoir en TD. À un niveau L3, il est préférable que les étudiant-es retiennent l'essentiel des résultats plutôt que des lignes de calcul.

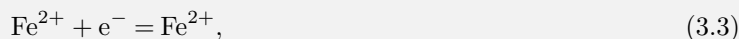
Pourquoi, en électrochimie, l'intensité du courant électrique est une mesure de la cinétique de la réaction ? Prenons :

$$\nu_{Ox} Ox + ne^- = \nu_{Red} Red \quad (3.1)$$

La vitesse est :

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_{Red}} \frac{dn_{Red}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{Ox}} \frac{dn_{Ox}}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dn_{e^-}}{dt}. \quad (3.2)$$

Exemple On peut citer le très simple exemple de la réduction du fer(III) :



exemple que l'on pourra suivre tout au long de la leçon/du cours.

Donc, en faisant le lien entre quantité de matière et charge,

$$v = -\frac{1}{n\mathcal{F}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}} i. \quad (3.4)$$

L'électrochimie ayant pour objet l'interface entre solution et électrode, on caractérise les grandeurs par rapport à la surface de l'électrode \mathcal{A} , en exprimant alors la vitesse surfarique :

$$v_S = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} \frac{dq}{dt} = -\frac{1}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} i, \quad (3.5)$$

que l'on peut écrire pour la réaction d'oxydation (vitesse anodique) et la réaction de réduction (vitesse cathodique), sommable :

$$v = v_c - v_a = -\frac{i_a + i_c}{n\mathcal{F}\mathcal{A}} = -\frac{i}{n\mathcal{F}\mathcal{A}}. \quad (3.6)$$

Par convention (IUPAC), l'intensité du courant anodique (resp. cathodique) est prise positive (resp. négative).

Remarque Par la suite, on omet de préciser que la vitesse est surfarique, comme on omet en cinétique homogène de préciser que la vitesse est volumique.

On voit donc très bien avec ces simples raisonnements que si l'on veut étudier la cinétique d'une réaction électrochimique (donc une réaction en cinétique hétérogène), on doit s'intéresser à l'intensité du courant donc à une mesure du transfert électronique !

Remarque Même remarque qu'en thermodynamique électrochimique ; on ne s'intéresse ici qu'aux processus faradiques c'est-à-dire qui conduisent à une conversion d'un oxydant en un réducteur ou inversement. Des processus non faradiques peuvent intervenir et avoir une contribution dans le courant mesuré expérimentalement ; par exemple, la double couche électronique (différents modèles existent, voir MIOMANDRE p. 32.)

Dans ce cours, on considère que le déplacement du courant est assuré par l'électrolyte support (migration).

Projection

Mécanisme du transfert électronique : transport de matière, transfert électronique.

Deux étapes principales composent ce mécanisme, suivant laquelle sera l'ECD, on aura donc deux régimes possibles ! Le transport de matière, quant à lui, est encore divisé en deux régimes : transport par diffusion et transport par convection.

Remarque La couche associée à la diffusion est de l'ordre de quelques μm .

3.1 Approche expérimentale des courbes courant-potentiel

Approche stationnaire ici seulement, pour un niveau L2 ! Comme on l'a vu, on souhaite obtenir des informations sur la cinétique de la réaction électrochimique étudiée, notamment en fonction de la différence de potentiel imposée aux bornes de la cellule électrochimique. Pour cela, il convient donc de mesurer l'intensité du courant en fonction de la différence de potentiel imposée... mais comment l'obtenir expérimentalement ?

3.1.1 Tracé expérimental et allure

[Tracer deux électrodes parcourue par un courant, électrode de travail et électrode de référence.] Pour que le tracé de la courbe i - E soit réaliste, il faut qu'on puisse mesurer i face à un E imposé... mais il faut l'imposer face à une référence, donc un E_{ref} fixe (pour pouvoir imposer la différence de potentielle souhaitée). Hors, si l'électrode de référence est celle utilisée pour faire passer un courant, son potentiel ne sera pas fixe (le potentiel d'une électrode varie avec l'intensité du courant puisqu'on est hors équilibre, donc en présence d'un transfert électronique...).

Pour palier ce problème, il faut donc un *montage à trois électrodes* :

1. une électrode de travail : celle que l'on étudie
2. une contre-électrode ou électrode auxiliaire : celle qui ferme le circuit faisant passer le courant mesuré
3. une électrode de référence, permettant d'imposer un potentiel choisi à l'électrode de travail.

Remarque Un potentiostat d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence pendant qu'on mesure le courant traversant le circuit.

On peut alors étudier différents *systèmes* électrochimique. Un système électrochimique est l'association d'un couple et d'une électrode. On pourra alors parler de systèmes *lent ou rapide*, ce que nous allons étudier maintenant.

3.1.2 Système lent, système rapide

Exemple Le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *rapide*.

Exemple Le couple $\text{HAsO}_2/\text{H}_3\text{AsO}_4$ étudié sur une électrode de platine est un système dit *lent*.

Un système est dit rapide si dès qu'on impose $E \neq E_q$, on mesure une intensité de courant i non nulle. On définit alors la notion de surtension seuil du système, qui caractérise la lenteur d'un système

- $\eta_{a,s}$, surtension anodique seuil
- $\eta_{c,s}$, surtension cathodique seuil (inférieure à zéro)

La surtension seuil est la différence de potentiel par rapport au potentiel à l'équilibre ($i = 0$) pour observer une intensité de courant non nulle (critère arbitraire, on considère plutôt une valeur d'intensité de courant seuil).

Remarque D'une manière plus générale, on pourra définir la notion de surtension telle que :

$$E(i) = E_q + \eta(i) \quad (3.7)$$

La surtension seuil est alors telle que :

$$E(i = 0^\pm) = E_q + \eta_s \quad (3.8)$$

S'aider d'un schéma pour redéfinir ces termes.

3.1.3 Modèle convecto-diffusif de NERNST et courant limite de diffusion

Position du problème : on a vu plus tôt qu'une des étapes du mécanisme est le transport de matière à l'électrode depuis le sein de la solution. Cela veut dire que si l'on augmente très fortement la différence de potentielle, l'intensité de courant augmente (en valeur absolue...), ce qui traduit une augmentation de la cinétique de la réaction. Ainsi, les composés à l'électrode sont convertis de plus en plus rapidement... jusqu'à ce que le transport de matière à l'électrode ne soit plus suffisant : on atteint une limite due au transport, qui se traduit par un *palier de diffusion* sur la courbe intensité-potentiel. On dira que le réactif est consommé à l'électrode plus vite qu'il n'est apporté (par diffusion).

Le palier de diffusion est caractérisé par une intensité de courant limite, qui dépend de nombreux paramètres, que l'on étudie ci-après à l'aide d'un modèle simpliste en régime stationnaire : le modèle *convecto-diffusif* de NERNST.

[Dessiner le schéma de la couche de diffusion + sein de la solution, électrode en $x = 0$, modèle unidirectionnel.]
On introduit \vec{j} le vecteur densité de courant particulière, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse traversant une unité de surface par unité de temps. Ce vecteur suit la loi phénoménologique de FICK, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D\vec{\text{grad}}C, \quad (3.9)$$

ou en unidirectionnel avec l'espèce considérée étant le réducteur, à l'électrode :

$$\vec{j} = -D\frac{d[\text{Red}]}{dx}\vec{u}_x. \quad (3.10)$$

Or, en régime stationnaire, le gradient de concentration est constant et égal à $\frac{[\text{Red}]_s}{\delta}$ où $[\text{Red}]_s$ est la concentration en le sein de la solution et δ la longueur associée à la couche de diffusion.

Si l'électrode considérée possède une surface \mathcal{A} immergée dans la solution, on a alors le flux de particule arrivant à l'électrode par unité de temps :

$$\phi = \frac{[\text{Red}]_s}{\delta}D\mathcal{A} = \frac{dN}{dt}, \text{ par définition du flux} \quad (3.11)$$

et alors :

$$i_{\text{lim}} = n\mathcal{F}\frac{dN}{dt} = \frac{n\mathcal{F}AD[\text{Red}]_s}{\delta} \quad (3.12)$$

Remarque À compléter avec la version de A. LASBLEIZ ou du MIOMANDRE, pour aller vers un niveau L3 et ne pas juste calculer l'intensité du courant limite de diffusion. Le cours de V. W. donne ce qui suit.

Le profil de concentration est en fait, à l'électrode :

$$\frac{d[\text{Red}]}{dx} = \frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} \quad (3.13)$$

donnant lieu à

$$i_a = n\mathcal{F}AD\frac{[\text{Red}]_s - [\text{Red}]_0}{\delta} = i_{a,\text{lim}}\left(1 - \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_s}\right). \quad (3.14)$$

On a alors ici un lien entre courant et concentration à l'électrode ($[\text{Red}]_0$), qui est la concentration que l'on retrouve dans l'équation analogue à la formule de NERNST, que l'on exprime à l'aide de la relation de BUTLER-VOLMER (hors programme...).

À partir de la première expression de $i_a = i$ dans le cas du réducteur présent esul en solution (ou de même pour la réduction) :

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i_{a,\text{lim}} - i}{n\mathcal{F}Am_{\text{Red}}}[Ox]_0 = \frac{i - i_{c,\text{lim}}}{n\mathcal{F}Am_{Ox}} \quad (3.15)$$

ce qui permet d'écrire

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{m_{\text{Red}}}{m_{Ox}} + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{i - i_{c,\text{lim}}}{i_{a,\text{lim}} - i} \quad (3.16)$$

et on peut introduire le potentiel de demi-vague, utile quand le potentiel à l'équilibre n'est pas défini. Il est défini pour l'intensité du courant étant la demie somme des intensités de courant limites de diffusion anodique et cathodique.

Remarque on a ici introduit $m = \frac{D}{\delta}$ qui n'est autre que la constante de vitesse associée au transport de matière.

3.1.4 Utilisation des courbes i-E

Étude des réactions spontanées (pile) ou forcées (électrolyseur)

Potentiel de FLADE, un blocage cinétique

3.2 Approche calculatoire et descriptive des courbes i-E

Pédagogie Leçon qui passe immédiatement au niveau L3/L3+ avec le modèle de BUTLER-VOLMER. Pré-requis à ajouter : ce qui précède et Théorie de l'état de transition.

On fera attention au fait que les notions habituellement séparées de thermochimie et de cinétique chimique ne sont plus si facilement décorréliées du fait de l'utilisation de la théorie de l'état de transition...

Il s'agit de comprendre qu'en cinétique électrochimique, donc à l'interface entre un conducteur métallique et un conducteur ionique (à l'électrode), le potentiel d'électrode a un rôle qui doit être pris en compte.

Remarque Favoriser l'oxydation ou la réduction d'une espèce en changeant l'énergie de FERMI de l'électron dans le métal par le biais de l'application d'un potentiel différent de celui à l'équilibre, MIOMANDRE, p. 23.

Si l'application d'un potentiel à l'interface entraîne une variation de l'énergie de l'électron, alors l'énergie de l'état des réactifs (dans le cas de la réduction) varie de même; d'après le postulat de HAMMOND, la position de l'état de transition s'en trouve donc également changée : c'est l'objet de ce cours que d'étudier comment l'état de transition est affecté et quelles conséquences cela a sur la cinétique électrochimique et donc sur l'intensité du courant mesurée.

3.2.1 Modèle de BUTLER-VOLMER

Histoire BUTLER est un électrochimiste britannique, VOLMER un électrochimiste allemand, milieu du XIX^{me} siècle.

L'objectif de BUTLER et VOLMER était de décrire l'évolution des constantes de vitesse (surfaiques...) de transfert électronique k_a et k_c en fonction du potentiel appliqué E . Leur modèle s'appuie sur la théorie de l'état de transition, qui permet d'écrire pour la réaction d'oxydation (k_a) et la réaction de réduction (k_c) :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^* G_a}{RT}\right) \quad (3.17a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^* G_c}{RT}\right) \quad (3.17b)$$

où $\Delta^* G_a$ (resp $\Delta^* G_c$) est l'enthalpie libre d'activation anodique (resp. cathodique). C'est l'objectif du modèle de BUTLER-VOLMER que d'exprimer ces enthalpies libres d'activation en fonction du potentiel appliqué. Or, on sait que la variation de potentiel entraîne une variation d'enthalpie libre molaire s'exprime :

$$\Delta G_m = -n\mathcal{F}(E - E^\ominus). \quad (3.18)$$

Remarque Démonstration :

$$\Delta G_m = G_m(E) - G_m(E^\ominus) = \Delta_{E^\ominus \rightarrow E}(\mu_{Ox} + n\mu_{e^-}) = z_{Ox}\mathcal{F}(\phi_{sol,E} - \phi_{sol,E^\ominus}) - n\mathcal{F}(\phi_{M,E} - \phi_{M,E^\ominus}) \quad (3.19)$$

d'où le résultat en supposant que la diminution de E n'est due qu'à une modification du potentiel du métal.

L'hypothèse de BUTLER et VOLMER est de décomposer une fraction (notée α_c et $\alpha_a = 1 - \alpha_c$) de cette variation d'enthalpie libre molaire en fonction des enthalpies libres d'activation décrite plus haut. Cela revient à dire que l'enthalpie libre molaire se répercute à la fois sur l'activation anodique et sur l'activation cathodique. Dans le cas de la réduction : l'enthalpie libre d'activation cathodique est abaissée tandis que l'anodique est élevée! Dessiner, dans l'ordre :

1. un axe ascendant en enthalpie libre molaire ;
2. la situation à l'équilibre (dans le cas symétrique, $\alpha = 0.5$), en plaçant les réactifs ($Ox + ne^-$) et les produits (Red), en plaçant l'énergie libre d'activation standard ;
3. la situation à $E \neq E^\ominus$, en plaçant la différence d'enthalpie libre molaire induite et les nouvelles énergies libres d'activation anodique et cathodique.

La fraction α_i est appelée coefficient de transfert (anodique ou cathodique) et caractérise en quelque sorte la symétrie de la réaction (ou du profil réactionnel) à l'équilibre (et donc hors équilibre).

Remarque En première approche, le coefficient de transfert de charge est considéré comme indépendant du potentiel ; en réalité, une dépendance existe et elle est traitée par une théorie hors programme : la théorie de MARCUS.

On peut alors écrire, en suivant le modèle :

$$\Delta^\ddagger G_a = \Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a m \quad (3.20a)$$

$$\Delta^\ddagger G_c = \Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c m \quad (3.20b)$$

On peut alors réécrire le lien entre constantes de vitesse anodique et cathodique :

$$k_a = \kappa_a \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus + \alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) \quad (3.21a)$$

$$k_c = \kappa_c \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus - \alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right). \quad (3.21b)$$

En écrivant ces relations à l'équilibre électrochimique ($E = E^\ominus$), où l'intensité de courant est nulle et où l'on a les concentrations à l'électrode égales, il vient (en prenant $\kappa_a = \kappa_c$) :

$$k_a = k_c = k^\ominus = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}\right) \quad (3.22)$$

On appelle k^\ominus la constante de vitesse standard de la réaction de transfert de charge ; elle permettra entre autre de caractériser la vitesse d'un transfert de charge (lent, rapide ou mixte) comme on le verra par la suite.

Remarque On peut représenter les constantes de vitesse cathodique et anodique en fonction du potentiel avant d'aller plus loin, voir MIOMANDRE p. 62.

On obtient alors directement l'expression de l'intensité du courant électrique :

$$i = n \mathcal{F} A k^\ominus \left([\text{Red}]_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) - [\text{Ox}]_0 \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E - E^\ominus)}{RT}\right) \right), \quad (3.23)$$

où l'indice $[C]_0$ indique que la concentration est prise à l'électrode. Cette relation est la relation de BUTLER-VOLMER, que l'on pourra réécrire sous bien des formes au cours de cette présentation.

D'un point de vue plus général de l'équilibre électrochimique, c'est-à-dire qu'on a $i = i_a + i_c = 0$ et $E = E_{th}$ de potentiel à l'équilibre électrochimique, on a que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution et donc

$$[\text{Red}]_\infty \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT}\right) = [\text{Ox}]_\infty \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}(E_{th} - E^\ominus)}{RT}\right) = \frac{i_0}{n \mathcal{F} A}. \quad (3.24)$$

i_0 est le courant d'échange. Remarquons qu'on peut diviser le second terme par le premier, en égalisant à un (puisque'ils sont égaux) et retrouver, en notant que $\alpha_a + \alpha_c = 1$, une relation équivalente à celle de NERNST à l'équilibre électrochimique.

On peut aussi noter que

$$E - E^\ominus = (E - E_{th}) + (E_{th} - E^\ominus) = \eta + E_{th} - E^\ominus, \quad (3.25)$$

et donc

$$i = i_0 \left(\frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) \right). \quad (3.26)$$

Remarque On pourra noter dans la suite $\alpha = \alpha_a$ et $1 - \alpha = \alpha_c$ ainsi que $f = \frac{\mathcal{F}}{RT}$.

Jusque là, aucune hypothèse n'a été faite sur le caractère limitant de l'un des transfert (charge ou masse) décrit plus avant. Par la suite, on effectuera l'une ou l'autre des hypothèses pour modifier en conséquence l'équation de BUTLER-VOLMER.

3.2.2 Cinétique limitée par le transfert de charge

Description et courbe courant-potentiel

Dans l'hypothèse d'une réaction électrochimique où le transfert de charge est limitant, le transport de matière assure l'apport de matière à l'électrode si bien que les concentrations à l'électrode sont égales aux concentrations au sein de la solution.

Remarque C'est toujours le cas (généralement) dans le cas de l'oxydation du matériau d'électrode.

L'équation de BUTLER-VOLMER se simplifie alors :

$$i = i_0 [\exp(\alpha n f \eta) - \exp(-(1 - \alpha) n \eta)]. \quad (3.27)$$

On peut alors très simplement tracer la courbe courant-potentiel associée à cette réaction !

Remarque Le faire apparaître courbe par courbe ; faire varier les paramètres.

Pédagogie Utiliser le tracé des courbes en toute première approche : montrer aux élèves que lors d'un transfert électronique, on a le courant anodique, le courant cathodique, et que celui qu'on mesure en est la somme : comment décrire, par des équations et des modèles, ces observations ?
Script disponible sur le site perso, `courbes_i-E.py` Montrer à la fois l'importance de i_0 et de α

Le courant d'échange i_0 est la valeur du courant anodique pour $\eta = 0$. Il permet de caractériser au niveau microscopique la réaction d'oxydoréduction bien que macroscopiquement, à l'équilibre, on observe que les courants anodique et cathodique se compensent. Noter que plus i_0 le courant d'échange est grand, moins la surtension à appliquer pour observer la réaction est importante.

Remarque Le courant d'échange évolue comme la constante de vitesse standard du transfert électronique k^\ominus . Lors qu'il (ou elle) est grand (grande), on parle d'un système au transfert électronique rapide, et inversement.

Par ailleurs, on peut rapprocher le courant d'échange de la constante de vitesse en reprenant la relation de BUTLER-VOLMER et en y appliquant la loi de NERNST :

$$i_0 = n \mathcal{F} A k^\ominus [\text{Red}]^\alpha [\text{Ox}]^{1-\alpha}. \quad (3.28)$$

(voir MIOMANDRE p. 101.)

Pour caractériser la cinétique du transfert de charge pour un système considéré, il faut donc accéder à i_0 , le courant d'échange, et au coefficient de transfert de charge α . Comment faire ?

Courbes de TAFEL

Dans la limite des « fortes surtensions » (positives ou négatives), on peut réécrire l'intensité du courant donnée par la relation de BUTLER-VOLMER :

$$i \simeq i_0 \exp(\alpha n f \eta) \quad \text{si } \alpha n f \eta \gg 1 \quad (3.29a)$$

$$i \simeq -i_0 \exp(-(1 - \alpha) n f \eta) \quad \text{si } (1 - \alpha) n f \eta \ll 1 \quad (3.29b)$$

Ainsi, en traçant le log de l'intensité (en valeur absolue) du courant en fonction de la surtension, on peut arriver à retrouver expérimentalement le courant d'échange (ordonnée à l'origine) et le coefficient de transfert (exploitation des pentes). La tracé de ces courbes est appelé représentation de TAFEL pour un couple d'oxydoréduction.

Exemple Courbes de TAFEL du fer, GIRAULT, deuxième édition, p. 362 et 363. Cas de la corrosion du fer.

Remarque On parle de forte surtension, mais il s'agit de quelque chose de relatif... c'est à dire pas en allant jusqu'aux paliers de diffusion.

Remarque Diagrammes d'EVANS : il s'agit d'une représentation autre, on trace le potentiel en fonction du log de l'intensité; utilisé en général en étude de corrosions pour déterminer le potentiel et l'intensité du courant de corrosion. Se trace en général pour plusieurs couples; alors que la représentation de TAFEL est plus utilisée pour l'étude d'un couple, en trouvant courant d'échange et coefficient du transfert de charge.

Exemple Dans le MIOMANDRE, p. 235, oxydation du fer mais avec diagramme d'EVANS.

3.2.3 Cinétique limitée par le transport de matière

La cinétique limitée par le transport de matière a été traitée précédemment. On peut ajouter que l'épaisseur de la couche de diffusion peut être exprimée pour une électrode tournante à partir de la loi de LEVICH.

Remarque L'intérêt d'une électrode tournante est la reproductibilité qu'elle apporte.

3.2.4 Contrôle mixte

Les deux constantes de vitesse précédemment établies permettent donc, par leur comparaison, de savoir si l'on se place en limitation du transfert d'électron ou du transport de masse. Ainsi, quand la constante de vitesse du transfert d'électron est grande devant celle du transport de masse, on parle de système rapide (et inversement). En revanche, quand ces deux constantes sont du même ordre de grandeur, on parlera de contrôle mixte.

Remarque Plage de variations des constantes dans le MIOMANDRE, p. 96, bien que l'on parle de réversibilité et non de « vitesse » dans ces pages...

Remarque On peut montrer (difficilement? Cours de V. W. déjà peu suivable sur ce point) que l'intensité du courant en régime mixte est telle que :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{TC}} + \frac{1}{i_{TM}}, \quad (3.30)$$

où les courants TC et TM sont donnés par les contrôles respectivement en transfert de charge et en transport de matière.

Conclusion

Retour sur les courbes i-E : montrer qu'on a la somme des deux... Ouverture : quand on a pas les deux espèces en présence, on ne peut pas avoir d'équilibre et donc pas non plus de potentiel d'équilibre... ouvrir vers potentiel mixte.

Retour sur les différents contrôles (transfert de charge, mixte, transport de matière; droites, mixte, paliers de diffusion).

Bonjour les étudiant-es

Fiche 4

Corrosion

Ressources utilisées

- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes
- MIOMANDRE, Chapitre 12, p. 227
- GIRAULT, Chapitre 7, p. 362
- Plan de T. OLLA
- Techniques de l'ingénieur (Composés ferritiques dans une centrale nucléaire ; La corrosion des aciers)
- LANDOLT, corrosion and surface chemistry of metals
- LANDOLT, traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces, vol. 12, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- Penser à voir le DURUPHTY Hprépa PC/PC* p. 396, section 5 du chapitre courbes i-E

Introduction

Pédagogie Pré-requis, leçon niveau L2(/L3) :

- Aspects thermodynamique du transfert d'électron, diagrammes E-pH
- Cinétique électrochimique, courbes de TAFEL
- Notions de piles et électrolyseurs

Difficultés : il s'agit d'un domaine complet, dans le sens où il utilise toutes les notions d'électrochimie précédemment étudiées ; il faut donc un certain recul que n'ont pas les élèves... On pourra cependant dans un premier temps ne pas attendre des élèves qu'ils sachent totalement décrire la corrosion (cinétiquement plus compliquées) mais qu'ils sachent raisonner sur une situation donnée, au moins thermodynamiquement. Autre difficulté : aération différentielle, comprendre pourquoi l'oxydation se fait dans la zone la plus pauvre en oxygène ; on insistera alors sur le fait qu'une pile est créée et qu'il faut raisonner sur anode/cathode. On prendra comme exemple suivi celui de la corrosion du fer, car il s'agit du plus important et du plus visible par les élèves ; de plus, le fer a déjà été utilisé normalement dans les cours de thermodynamique (son diagramme E-pH a un intérêt avec présence d'oxydes ou hydroxydes, nombreuses frontières...) et en cinétique, tracé des courbes i-E.

La corrosion est un phénomène que vous avez déjà observé, bien qu'en général il s'effectue sur des temps longs... En effet, vous avez déjà vu du fer dit *corrodé*, la rouille [à projeter, montrer] ; et ça vous semble naturel, quand vous vous baladez sur un port, de voir cette rouille sur les coques des bateaux par exemple. Pourtant, ce phénomène, la corrosion, se déroule aussi bien sur le fer des bâtiments que l'humain a construit (la tour EIFFEL, repeinte tous les trois ans pour ces raisons!) à l'air libre que sur les bateaux qui mouillent au port !

Objectifs Identifier les conditions et domaines de corrosion pour un métal donné.
Savoir décrire les aspects thermodynamiques et cinétiques de ce phénomène.

4.1 Définitions

Corrosion humide oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Corrosion sèche oxydation d'une espèce métallique en milieu non aqueux ; la corrosion sèche est principalement étudiée d'un point de vue thermodynamique par l'utilisation des diagrammes d'ELLINGHAM.

Remarque Diagramme donnant l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (cf. fiche THÈME IV).

La corrosion sèche n'est pas abordée dans cette fiche.

Domaine d'immunité domaine où le métal est stable thermodynamiquement.

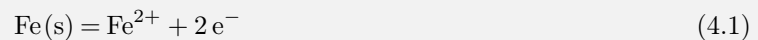
Domaine de corrosion domaine où le métal est totalement oxydé par son environnement.

Domaine de passivation domaine où l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif (milieu aqueux, ici).

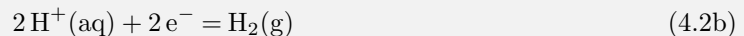
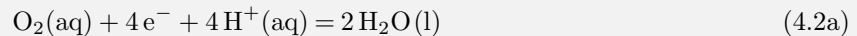
En solution aqueuse (cadre de la corrosion humide), les oxydants réalisant la corrosion du métal sont l'eau et le dioxygène dissous (respectivement les couples H^+/H_2 et O_2/H_2O).

Remarque Il est intéressant de noter que la corrosion par le dioxygène dissous est généralement moins importante que celle par les protons en milieu acide, du fait de la faible concentration en O_2 , de l'ordre de 9 mg L^{-1} ou $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Exemple Oxydation du fer : le fer est corrodé en ions fer(II) :



là où les espèces oxydantes présentes subissent une réduction :



On note aussi, expérimentalement, que la corrosion (du fer par exemple) est d'autant plus importante (mesure par l'intensité du courant de corrosion) que le milieu contient d'ions (chlorures, sulfates...).

Remarque La corrosion du fer, en terme de traitement, représente un très grand coût (de l'ordre des dizaines de milliards d'euros).

Enfin, il existe, au niveau traité, deux modes de corrosions humides :

la corrosion uniforme très rare, lorsque le métal est corrodé de façon homogène sur toute sa surface. Dans ce cas, on peut définir facilement une vitesse de corrosion comme la quantité de matière (ou la masse) de métal corrodée par unité de surface et de temps :

$$\frac{n_M}{At} = \frac{I_{corr}}{nFA}, \quad (4.3)$$

en faisant apparaître l'intensité du courant de corrosion ;

la corrosion différentielle lorsqu'un gradient de concentration induit une différence de potentiel qui mène à la présence d'une anode (sur laquelle s'oxyde le fer) et d'une cathode (sur laquelle se réduit, en général, O_2).

Projection

Fig 12.1 du MIOMANDRE.

Remarque Dans le cas de la corrosion uniforme, on voit que pour étudier la vitesse de corrosion, on va devoir accéder à ce *courant de corrosion* qui sera accessible par l'étude de la cinétique de la corrosion ! Mais avant de pouvoir s'intéresser à la cinétique de la corrosion, il faut pouvoir déterminer si le métal s'oxyde et si oui dans quelles conditions...

4.2 Étude de la corrosion uniforme

4.2.1 Aspects thermodynamique

Superposition du diagramme E-pH de l'eau et du fer, MIOMANDRE p. 231.

Projection

Éventuellement : imprimer celui du fer et tracer, à la flexcam avec les élèves celui de l'eau.
Disponibles dans le LANDOLT ou le site perso.

Pédagogie Faire superposer aux élèves le diagrammes de l'eau est important puisque c'est ce qu'on fera en permanence pour étudier la thermodynamique de la corrosion du métal.

Expérience Faire plonger un clou de fer dans une solution acide (pH inférieur à 4) et observer un dégagement gazeux.

Remarque Les oxydes sont en général plus stables que les hydroxydes, même si la formation des seconds est plus rapide, on considère donc ici si possible les diagrammes présentant des oxydes.

4.2.2 Aspects cinétique

Pédagogie Au niveau L2, n'utiliser que les courbes i-E ; au niveau L3, utiliser les courbes de TAFEL ou la représentation en diagramme d'EVANS (en réintroduisant BUTLER-VOLMER ?).

Projection

Coubres de TAFEL dans le GIRAULT, p. 363 ; diagramme d'EVANS dans le MIOMANDRE, p. 235.
Aussi disponibles dans le LANDOLT, ou sur le site perso.

4.3 Particularités d'autres types de corrosion

Expérience Éventuellement, bricoler les expériences permettant de mettre en évidence différents types de corrosion, avec les clous...

4.3.1 Corrosion différentielle

Corrosion différentielle, aération différentielle...

Expérience Mise en évidence avec la goutte d'EVANS ou l'utilisation d'un clou en acier. Voir DURUPHY p. 399

Exemple Aération différentielle dans un tube à essai... pile dite d'EVANS.

Corrosion se fait dans la zone la moins oxygénée : amène à la corrosion caverneuse ou la corrosion des fonds de coque de bateaux.

4.3.2 Corrosion galvanique

Contact entre deux métaux, formant une pile (dite galvanique).

Exemple Joction de canalisation entre zinc et cuivre.

4.4 Protection contre la corrosion

4.4.1 Méthodes passives

Revêtement ou anode sacrificielle.

Exemple Revêtement par nickel ou cuivre, défaut de revêtement et conséquence : DURUPHY p. 402.

4.4.2 Méthodes actives

Protection cathodique (courant imposé dans la structure) ; protection anodique (électrolyse de la surface pour former une couche passivante).

Conclusion

Ouverture sur les autres types de corrosion : la corrosion-érosion par exemple, couplée à de la mécanique des fluides (voir TI3751).