

# Electrochimie

## Oxydoréduction

Oxydoréduction met en jeu le transfert d'électrons, alors que acide/base met en jeu le transfert de protons. Lien formel entre les deux via  $\text{H}_2 : \text{H}^+ = 1/2\text{H}_2 + e^-$ . Applications : piles, en biologie (fermentation, respiration), combustion, photosynthèse. Notions : potentiels de Nernst, électrodes, constantes d'équilibre des équations d'oxydoréduction, titrage potentiométrique, influence des réactions de complexation et de précipitation.

## Vocabulaire, nombre d'oxydation

### Oxydant, réducteur, exemples classiques, réaction d'oxydoréduction

Oxydant : espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons. Réducteur : espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.  $\text{Ox} + n e^- = \text{Red}$ . Forme plus générale :  $\alpha \text{Ox} + n e^- + \beta \text{H}^+ = \gamma \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$  subit une réduction, Red subit une oxydation (convention du produit formé). Exemples :  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$  (c'est le même couple, ajouter  $\text{H}_2\text{O}$  des deux côtés),  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Oxydants classiques : ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  du couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ , ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /ion chromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ , peroxyde d'oxygène (eau oxygénée)  $\text{H}_2\text{O}_2$  du couple  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , dichlore  $\text{Cl}_2$  du couple  $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-$ , diiode  $\text{I}_2$  du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$ , ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  du couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}$ , base conjuguée de l'acide hypochloreux (ou hypochloryque, désuet)  $\text{HClO}$  et un des constituants de l'eau de Javel. Les halogènes sont de bons oxydants. Réducteurs classiques : sodium métallique  $\text{Na}(\text{s})$  (réducteur puissant) du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})$ , magnésium métallique  $\text{Mg}(\text{s})$  (réducteur puissant) du couple  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}(\text{s})$ , ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Les alcalins/alcalino-terreux sont de bons réducteurs. Réaction d'oxydoréduction :  $\alpha \text{Ox}_1 + \beta \text{Red}_2 = \gamma \text{Red}_1 + \delta \text{Ox}_2$ . Le processus d'échange électronique est localisé à l'interface métal/solution.

### Méthode d'équilibrage des réactions d'oxydoréduction.

Equilibrage d'une demi-réaction rédox :  $\alpha \text{Ox} + n e^- + \beta \text{H}^+ = \gamma \text{Red} + \delta \text{H}_2\text{O}$ . Equilibrer l'élément chimique commun à Ox et Red, équilibrer les autres éléments (typ. Cl), équilibrer les éléments O et H, équilibrer les charges avec des électrons, en ajustant  $n$ . NB : des énoncés préfèrent équilibrer avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  au lieu de  $\text{H}^+$  mais aucune des deux formes ne décrit exactement le solvant protoné. Equilibrage d'une réaction d'oxydoréduction. Multiplier les demi-équations rédox pour égaler le nombre d'électrons échangés. Si le milieu est basique, il faut équilibrer avec des ions  $\text{HO}^-$ . Pour cela, ajouter des  $\text{HO}^-$  des deux côtés pour transformer  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Nombre d'oxydation, valence mixte

Nombre d'oxydation : charge que porterait l'atome de l'élément si les électrons de chaque liaison étaient attribués à l'atome lié le plus électronégatif. Une réaction d'oxydoréduction s'accompagne de la variation du nombre d'oxydation. La plupart du temps, n.o.(H)=+I (sauf ion tétrahydroborate  $\text{BH}_4^-$ , n.o.(H)=-I car Br est moins électronégatif que H) et n.o.(O)=-II (sauf pour les peroxydes R-O-O-R' où n.o.(O)=-I, comme dans l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou encore dans  $\text{OF}_2$  où n.o.(O)=+II). Attention aux cas complexes où il faut établir la formule de Lewis : ion thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  où n.o.(O)=-II, n.o.(S)=+IV pour le soufre central lié aux 3 O et à l'autre S périphérique, qui a pour n.o.(S)=0, ion peroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $\text{O}_3\text{SO}_2\text{SO}_3$ ) où n.o.(S)=+IV, 6 atomes d'oxygène où n.o.(O)=-II, 2 atomes d'oxygène de n.o.(O)=-I, ion tétrathionate  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  ( $\text{O}_3\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3$ ) où n.o.(O)=-II, 2 atomes de soufre de n.o.(S)=O et 2 atomes de soufre de n.o.(S)=+V. Oxyde : édifice où n.o.(O)=-II. Ex : CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Nombres d'oxydations extrêmes donnés par la perte de tous les électrons de valence ou la saturation de la couche de valence. Oxydation : augmentation du nombre d'oxydation. Réduction : diminution du nombre d'oxydation. Nombre d'électrons échangés = coef. stoe.(Red)/coef. stoe.(Ox)  $\times$  différence en n.o. Méthode d'équilibrage des demi-équations rédox avec les n.o. : équilibrer l'élément communs du couple, déterminer la variation de n.o., équilibrer les nombres d'électrons, puis  $\text{H}^+$  pour la neutralité et enfin  $\text{H}_2\text{O}$ . n.o. (moyen) fractionnaire  $\rightarrow$  espèce à valence mixte *i.e.* les différents atomes ont des n.o. différents (ex :  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ion thiosulfate, ion tétrathionate). Une réaction acide-base se fait à n.o. constant. Si plusieurs composés ont le même n.o., on les forme typiquement par réaction acido-basique.

### Ampholyte oxydoréducteur, dismutation, médiamutation

Vocabulaire. Ampholyte oxydoréducteur : à la fois oxydant dans un couple et réducteur dans un autre (NB : un ampholyte, une espèce amphotère). Exemple : fer(II)  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})$ . Dismutation : le n.o. d'un élément (typ. un ampholyte oxydoréducteur) augmente dans un des produits et diminue dans un autre. Ex :  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}$ . Rétrodismutation/médiamutation : réaction inverse de la dismutation.

## Thermodynamique de l'oxydoréduction, potentiels, formule de Nernst

### Potentiel d'électrode, potentiel de jonction

Potentiel d'électrode absolu  $E = \phi_{cond} - \phi_{sol}$ , avec  $\phi_{sol}$  le potentiel de la solution au voisinage de l'électrode. Le potentiel absolu  $E$  est inconnu. Tension de cellule en circuit ouvert ou force électromotrice à vide, mesurée par un voltmètre :  $e = \phi_{cond,1} - \phi_{cond,2} = E_1 - E_2 + E_j$  où  $E_j = \phi_{sol,1} - \phi_{sol,2}$  est la tension/potentiel de jonction. **ODG:**  $E_j$  1-10 mV.

Deux électrolytes avec des compositions différentes (donc des potentiels différents) sont mis en contact au niveau d'une membrane  $\rightarrow$  diffusion des ions à travers la membrane. Les ions ont des mobilités différentes  $\rightarrow$  accumulation de charge locale  $\rightarrow$  différence de potentiel : potentiel de jonction  $E_j$ . C'est le même phénomène que dans un semi-conducteur dopé (les cations sont fixes, les électrons sont mobiles). En utilisant des électrolytes où le cation et l'anion ont une mobilité proche (en valeur absolue), on limite  $E_j$ . Exemple : c'est le cas pour  $(K^+, NO_3^-)$  et  $(K^+, Cl^-)$ .

Potentiel d'électrode : force électromotrice de la pile constituée à droite de l'électrode considérée et à gauche de l'électrode standard à hydrogène. Electrode standard à hydrogène (ESH) : fait intervenir le couple  $H^+/H_2(g)$ , électrode constituée de platine trempant dans une solution de  $H^+$  à 1 mol/L, d'activité  $a(H^+) = 1$  et dans laquelle barbote du  $H_2$  à pression partielle 1 bar et d'activité  $a(H_2) = 1$  (schéma). Par convention, son potentiel est pris égal à 0V pour toute température. Les comportements idéaux de solution infiniment diluée *i.e.*  $a(H^+) = 1$  et gaz parfait ne sont pas réalistes (surtout à 1mol/L)  $\rightarrow$  l'ESH est une électrode théorique, son potentiel est le résultat d'extrapolations avec des solutions diluées en  $H^+$ . Sa réalisation pratique est l'électrode normale à hydrogène (ENH). A cause de la non idéalité des solutions,  $E_{ENH} = 0.06V$ .

### Formule de Nernst, démonstration

Démonstration de la formule de Nernst. A T et P fixés (dT et dP nuls),  $dG = -T\delta S_{créé} + \delta W'$  avec le travail électrique reçu  $\delta W' = -eIdt = -en\mathcal{F}vdt = -en\mathcal{F}d\xi$  où  $v = d\xi/dt$  est la vitesse de la réaction et le signe vient de  $\delta W_{ext} = eI$  pour le circuit. Pour des transformations réversibles ( $I \sim 0$ ),  $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e = -n\mathcal{F}(E_2 - E_1)$  et  $\Delta_r G^\circ \equiv -n\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ) \rightarrow E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ - RT \ln Q$  puis expliciter Q et prendre l'ESH pour le couple 1 afin de déduire la formule de Nernst pour le couple 2. Ainsi, mesurer  $e$  permet de mesurer les grandeurs thermodynamiques des réactions. Alternative : enthalpie libre électrochimique  $\tilde{G} = \sum n_i \tilde{\mu}_i$  où  $\tilde{\mu}_i = \mu_i + n z_i \phi$ ,  $z_i$  la charge de l'ion,  $\phi$  le potentiel de la phase où se trouve l'espèce  $i$ .

### Lien entre le potentiel mesuré et les grandeurs thermodynamiques de réaction

Définition des enthalpies standard de demi-réaction  $\Delta_r G_{1/2,ox/red} = -n\mathcal{F}E_{ox/red}$ ,  $\Delta_r G_{1/2,ox/red}^\circ = -n\mathcal{F}E_{ox/red}^\circ$ . Pour trouver l'enthalpie standard d'une réaction, faire des combinaisons linéaires des  $\Delta_r G_{1/2}^\circ$ .

Accès aux grandeurs standard de réaction. En se souvenant que  $\partial G/\partial T)_{P,N} = -S$ ,  $d\Delta_r G^\circ/dT = -\Delta_r S^\circ = -n\mathcal{F}de^\circ/dT \rightarrow \Delta_r S^\circ = n\mathcal{F}de^\circ/dT$ . En se souvenant que  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$  et en calculant  $d(\Delta_r G^\circ/T)/dT$  de deux manières  $\rightarrow \Delta_r H^\circ = n\mathcal{F}(Tde^\circ/dT - e^\circ)$ . La grandeur  $de^\circ/dT$  est le coefficient de température de la cellule.

L'irréversibilité en électrochimie est associée aux courants non nuls et à la réaction de fonctionnement de la cellule  $\rightarrow$  difficulté de délivrer de fortes puissances.

### Formule de Nernst, application, potentiel apparent, capacité d'un pile

Potentiel d'oxydoréduction d'un couple rédox : potentiel d'équilibre d'une électrode au contact du couple rédox, grandeur thermodynamique associée à un couple rédox (pas de cinétique). Equation de Nernst :  $E_{Ox/Red}^{rev} = E_{Ox/Red}^\circ(T) + RT/(n\mathcal{F}) \cdot \ln((a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^\gamma / a_{Red}^\beta)$ . Constante de Faraday  $\mathcal{F} = eN_A$  en C/mol. Valable uniquement pour une électrode non parcourue par un courant (équilibre électrochimique). A température ambiante,  $E_{Ox/Red}^{rev} \approx E_{Ox/Red}^\circ(T) + 0.06/n \cdot \log((a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^\gamma / a_{Red}^\beta)$ . Seul le couple  $H^+/H_2(g)$  possède (par convention) le même potentiel standard (nul) pour toute température. Potentiel standard apparent (dans des conditions de pH fixées) : quand des  $H^+$  apparaissent dans la demi-équation rédox,  $E_{Ox/Red}^{app}(T, pH) = E_{Ox/Red}^\circ(T) - RT \ln 10 / (n\mathcal{F}) \cdot \gamma \cdot pH$ . Application à l'étude d'une pile : appliquer la formule de Nernst à chaque demi-pile et fém =  $E_{droite} - E_{gauche}$ . Quand  $\Delta E = E_{droite} - E_{gauche} = 0$ , la pile a atteint son état d'équilibre chimique, la formule de Nernst est applicable.

### Sens de réaction, diagramme de prédominance, échelle de potentiels standard, constante d'équilibre

Prévision du sens de réaction. Diagramme de prédominance sur axe horizontal E (analogie avec le pH et les réaction acides bases). La forme oxydée domine à haut E. Présence d'une phase solide : il faut choisir une convention pour la valeur de [espèce dissoute] à la limite. Présence d'une phase gazeuse : il faut choisir une convention pour la valeur de [espèce dissoute] et des pressions partielles à la limite. Pour prévoir le sens d'évolution, il faut regarder le signe de  $\Delta E = E_1 - E_2$ . Si  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$ ,  $Ox_1$  et  $Red_2$  vont être consommés. Pour des concentrations initiales raisonnables, il peut suffire de regarder  $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$ . Echelle de potentiels standard. Plus  $E^\circ$  augmente, plus

Ox est un oxydant puissant (tendance à accepter des électrons et donner lieu à des réductions). Plus  $E^\circ$  diminue, plus Red est un réducteur puissant (tendance à céder des électrons et donner lieu à des oxydations). Oxydants à gauche et réducteurs à droite de l'échelle verticale, règle du gamma. **ODG**: Couple de l'eau :  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$   $E^\circ=0\text{V}$  (convention),  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$   $E^\circ=1,23\text{V}$  à  $25^\circ$ .  $\rightarrow$  si  $E^\circ < 1.23\text{V}$ , l'espèce se fait oxyder par  $\text{O}_2(\text{g})$ , si  $E^\circ < 0\text{V}$ , l'espèce se fait oxyder par  $\text{H}_2\text{O}$ . Les potentiels standard sont des grandeurs thermodynamiques, il peut y avoir blocage cinétique. Superposition des diagrammes de prédominance et possibilité de stabilité jointe d'espèces. Calcul : constante d'équilibre de la réaction  $\alpha\text{Ox}_1 + \beta\text{Red}_2 = \gamma\text{Red}_1 + \delta\text{Ox}_2$ ,  $K_T^\circ = 10^{n/0.06(E_1^\circ - E_2^\circ)}$  où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $E_1^\circ$  le potentiel standard du couple où Ox est à gauche dans l'équation. Valable à l'équilibre quand la pile ne débite plus. Méthode de la réaction prépondérante (idem acide-base).

### Stabilité d'un nombre d'oxydation

Stabilité d'un nombre d'oxydation. Toutes les espèces oxydoréductrices ne sont pas stables en solution aqueuse, il faut regarder l'échelle de potentiels standard. Ex :  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ=0.17\text{V}$  et  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})}^\circ=0.52\text{V}$  à  $25^\circ$   $\rightarrow$  dismutation de l'ion  $\text{Cu}^+$ .

### Relations entre potentiels standards de couples A/B, C/B, lien avec constantes de réactions de complexation, de précipitation, de réaction acido-basique

Utiliser l'unicité du potentiel à l'équilibre pour les différents couples rédox et forcer l'apparition des constantes d'équilibre ( $K_s, K_A, K_e, \beta_n$  etc.). Ex :  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0.06 \log K_s < E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$  avec  $K_s$  le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ . Application : stabilisation d'un nombre d'oxydation instable. Ex :  $\text{Cu}^+$  n.o.(I) est instable en solution aqueuse. Après complexation avec  $\text{NH}_3$ , l'ordre des potentiels standard est inversé, le cuivre de n.o.(I) est stable sous forme  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  et ne subit plus de dismutation.

### Relations entre potentiels standards de couples A/B, B/C, A/C, diagrammes de Frost

Diagramme de Frost.  $n.o. \times E^\circ \propto \Delta_r G^\circ$  en fonction de n.o.. La diagramme de Frost donne l'allure du potentiel thermodynamique en fonction du n.o. La pente entre deux espèces est  $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ$ . Transitivité : les potentiels  $E_{\text{A}/\text{B}}^\circ$ ,  $E_{\text{B}/\text{C}}^\circ$  et  $E_{\text{A}/\text{C}}^\circ$  ne sont pas indépendants. Autre point de vue : écrire 3 formules de Nernst, invoquer l'unicité du potentiel  $E$ , faire une combinaison linéaire qui enlève  $E$  et les log. Visualisation des réactions de dismutation (pente diminue quand n.o. augmente, point concave) et médiamutation (pente augmente quand n.o. augmente, point convexe), en accord avec l'expression de  $K_T^\circ$ .

## Electrodes, piles, titrages

### Types d'électrode (espèces), ESH, ECS

Electrode : système constitué de deux phases conductrices (typ. métal et électrolyte : solution/gel) en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge d'une phase vers l'autre.

**Première espèce** : demi-pile avec une électrode métallique au contact d'un de ses ions en solution OU électrode à gaz engageant un gaz en contact d'un de ses ions en solution et un conducteur métallique inerte (typ. platine). Ex : électrodes de la pile Daniell, électrode d'argent  $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ . Electrode indicatrice :  $E$  est directement relié à la concentration des ions en solution ( $a(\text{solide seul dans sa phase})=1$ ). Causes de non-fonctionnement : oxydation préalable de la surface du métal qui crée une couche isolante, réactions redox avec le solvant ou les espèces dissoutes ( $\text{Na}(\text{s})$  dans l'eau,  $\text{Zn}(\text{s})$  dans une solution de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{l}) + \text{Hg}^{2+} = 2\text{Hg}_2^{2+}$ ). Electrodes à gaz. Ex : électrode standard à hydrogène (ESH, électrode de référence, schéma : électrode de platine, flux de  $\text{H}_2(\text{g})$ , ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  à 1 mol/L), électrode à dichlore. Formule de Nernst fait intervenir pression partielle du gaz et concentration en ions.

**Electrodes de deuxième espèce** : demi-pile faisant intervenir la succession métal/composé peu soluble (précipité) contenant un cation du métal/anion du précipité en solution. Exemple : électrode au calomel saturé (ECS) de couple rédox  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$ , schéma : électrode de platine, mercure liquide, calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ , solution de  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  saturée, verre fritté (limite fortement les échanges par convection). Demi-pile :  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}(\text{sat.})$ . Les activités du couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{l})$  sont égaux à 1, la demi-réaction est équilibrée avec des  $\text{Cl}^- \rightarrow E_{\text{ECS}}$  ne dépend que de  $[\text{Cl}^-]$  qui est égal à la solubilité du chlorure de potassium  $\text{KCl}(\text{s})$  dans le milieu. **ODG**:  $E_{\text{ECS}}=0.246\text{V}$  à  $25^\circ$ . Electrode de référence facilement utilisable. Attention, la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  dans l'électrode peut gêner s'il y a des ions  $\text{Ag}^+$  en solution car  $\text{AgCl}(\text{s})$  peut précipiter dans l'électrode et boucher le fritté. Pour remédier à cela, utiliser une extension avec du nitrate de potassium  $\text{K}^+\text{NO}_3^-$  ou tremper l'ECS dans un autre béccher et utiliser un pont salin entre les 2 bécchers pour fermer le circuit. Le mercure est toxique. Alternative : électrode au chlorure d'argent  $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ , électrode de deuxième espèce. Demi-pile :  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(3\text{mol/L})$ . Idem la demi-réaction fait intervenir des ions  $\text{Cl}^-$ . Le potentiel ne dépend que de  $[\text{Cl}^-] \cong 3.5\text{ mol/L}$ . **ODG**:  $E = 0.21\text{V}$ . Utilisée comme électrode de référence. Autre alternative : électrode de sulfate mercurique. Demi-pile :  $\text{Hg}|\text{HgSO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$ . **ODG**:  $E = 0.64\text{V}$  vs. ESH.

**Electrodes de troisième espèce** (ou électrodes rédox) : métal inerte dans une solution contenant simultanément les formes oxydées et réduites d'un couple rédox. Exemple : électrode de platine dans une solution de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

### Etude des piles, cathode, anode, pile Daniell, capacité

Etude des piles. Volta (1800) : empilement de rondelles de zinc et de cuivre séparées par du tissu imprégné de saumure. Electrode : système constitué de deux phases conductrices (typ. métal et électrolyte : solution/gel) en contact pouvant être le siège d'un transfert de charge d'une phase vers l'autre. En général, les porteurs de charge mobiles sont les électrons dans le métal et les ions dans la solution ; il s'agit donc d'un électrolyte. Cathode : le transfert d'électrons à l'interface des deux conducteurs correspond à une réduction. Anode : idem avec oxydation. Pile : réunion de deux demi-piles (ou électrodes). Pont salin : contient des ions, conduit le courant, ferme le circuit, assure l'électroneutralité des deux demi-piles, tout en empêchant le mélange (gel ou verre poreux, typ.  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  ou  $\text{K}^+\text{NO}_3^-$ ), symbole //. Schématisation : demi-pile  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{}$ . Pile Daniell :  $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})//\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{Cu(s)}$ . Convention du pôle positif à droite. Différence de potentiel électrique de la pile =  $V_{\text{droite}} - V_{\text{gauche}}$ . Force électromotrice (fém) ou tension à vide : valeur limite de la différence de potentiel pour un courant nul ( $i = 0$ , quasiment le cas quand connecté à un voltmètre, de grande résistance). Schéma de la pile Daniell avec le mouvement des charges. Le système évolue dans le sens thermodynamique  $\rightarrow$  en utilisant la règle du  $\gamma$ , l'électrode de zinc est attaquée et la solution bleue d'ions cuivre (II) est décolorée (se souvenir que Zn est oxydé par l'eau mais pas Cu, donc Zn est un plus fort réducteur)  $\rightarrow$  à l'électrode de cuivre, les ions cuivre (II) arrivent et captent les électrons arrivant par le fil  $\rightarrow$  le courant  $i$  sort de la cathode pour une pile. Equation de la pile : équation rédox des deux couples, réaction spontanée, conversion de l'énergie de réaction sous forme électrique. Capacité d'une pile : charge (en Coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début du fonctionnement de la pile et son équilibre chimique  $\Delta E = 0$ . Pour la calculer, faire un tableau d'avancement de la réaction rédox, la condition  $\Delta E = 0$  donnant la constante d'équilibre. La capacité est proportionnelle à l'avancement  $\xi$  de la réaction.

### Titration par réaction d'oxydoréduction

Utilisation d'une électrode de référence (typ. ECS) et d'une électrode de platine (ou argent, troisième espèce) sensible à un couple rédox en solution. Calcul et allure de  $E(v)$  où  $v$  est le volume versé. Pour  $v < v_{eq}$  et  $v > v_{eq}$ , faire un tableau d'avancement en considérant la réaction totale et en raisonnant sur le couple où les deux espèces sont présentes. Pour  $v = v_{eq}$  i.e. à l'équivalence, un tableau d'avancement donne des relations entre les Ox/Red croisés des couples. Ecrire Nernst pour les deux couples, utiliser l'unicité du potentiel  $E$  en solution et faire des combinaisons linéaires pour simplifier les termes du log. On obtient :  $E_{eq}$  est une CL de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ . Expériences et exploitation (dunod p969). Pour une électrode  $\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+$ , le potentiel  $E$  est directement relié à  $\text{pAg}$ , utile pour titre  $\text{I}^-$  et  $\text{Cl}^-$ . L'équivalence se traduit par un point anguleux en  $E$  i.e. en  $\text{pAg}$ . Les précipités sont généralement présents dès la demi-équivalence et on peut déduire les pKs en lisant  $\text{pAg}$ . Si les toutes les espèces oxydoréductrices sont présentes en solution, utiliser une électrode inerte (en platine par exemple).

### Compléments

- Pile à combustion :  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  réaction inverse de l'électrolyse de l'eau, écologique, le seul déchet est l'eau. Mais  $\text{H}_2$  est coûteux et il faut chauffer pour accélérer la réaction (électrolyte solide).
- Les électrons ne sont pas présents seuls en solution (durée de vie courte), à part pour les électrons solvatés dans les solutions d'ammoniac liquide, utilisés en chimie organique dans la réduction de Birch. La couleur intense des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac (liquéfié) est due à la présence d'électrons solvatés : bleue lorsqu'elles sont diluées, et cuivre à des concentrations plus importantes ( $> 3 \text{ mol/L}$ ). Les électrons solvatés dans l'ammoniac sont stables pendant des jours.
- La pile saline a une moins bonne capacité et durée de vie comparé à la pile alcaline.

### Highlights

Oxydation/réduction : convention du produit formé (réduction pour réduction du n.o.). Pouvoir oxydant/réducteur : capacité à réagir et donc disparaître, capacité à réduire le n.o. de l'autre couple.

### Diagrammes potentiel-pH

Diagrammes potentiel-pH : diagrammes de Pourbaix. Le potentiel d'oxydoréduction dépend du pH dès qu'il y a un échange de protons  $\text{H}^+$  dans la demi-équation rédox. Les diagrammes sont tracés à  $T=298\text{K}$ . Les activités sont supposées assimilables aux concentrations/pressions partielles. Seuls les oxydes et les hydroxydes sont considérés.

Convention de tracé/travail : préciser  $p_{tra}$  (typ. 1 bar) pour les gaz dissous et  $c_{tra}$  (typ.  $10^{-2}$  mol/L) pour les espèces en solution sauf  $H^+$ . Convention en espèces :  $c_{tra} = [I_2] = [I^-]$ . Convention en élément  $c_{tra} = [I^0] = [I^-] + 2[I_2]$  avec  $[I^-] = 2[I_2]$ . Convention de la concentration totale en espèces : toutes les espèces sont en concentration égales, la somme fait  $c_{tra} \rightarrow [I_2] = [I^-] = c_{tra}/2$ . Si on est au dessus de la frontière, la concentration (resp. pression partielle) de l'espèce oxydante est supérieure à  $c_{tra}$  (resp.  $p_{tra}$ ) *i.e.* ce sont des domaines de prédominance. Pour des solides, ce sont des frontières d'existence.

### Diagramme de l'eau

$O_2(g)/H_2O/H_2(g)$ , deux pentes -0,06V. Si la pente est négative, plus le milieu est basique (pH augmente), moins l'oxydant est puissant. Dans l'atmosphère,  $p_{O_2} = 0.2$  bar donc le domaine de l'eau est plus restreint.

### Tracé d'un diagramme

Tracé d'un diagramme : calculer les n.o., établir le diagramme de situation. A n.o. égal, ordonner en pH les espèces (utile : plus il y a de (OH) dans l'espèce, plus elle est basique). Frontière verticale : entre espèces de même n.o. qui passent de l'une à l'autre par réaction acide-base (frontière à  $pH = pKa$ ) ou précipitation/complexation par modification de pH (frontière au pH d'existence du solide/complexe). Frontière horizontale : pas d'échange de  $H^+$  dans la demi-équation rédox. Le diagramme de situation donne l'allure du diagramme E-pH et indique quelles frontières il reste à calculer : celles entre n.o. adjacents dans le diagramme de situation. NB : il faut équilibrer les demi-équation avec des ions  $H^+$  pour utiliser les valeurs des potentiels standard  $E^0$  tabulés à  $pH=0$ . Pour déterminer les ordonnées à l'origine des droites (si les données thermodynamiques ne sont pas fournies), utiliser la **continuité du potentiel**. Sinon, il faut les retrouver (cf chap. précédent).

### Domaines

Domaine d'immunité (métal solide). Domaine de corrosion (en solution). Domaine de passivation (solide autre que le métal, typ. oxyde du métal).

### Superposition de diagrammes

Superposition de diagrammes. Domaines de stabilité disjoints  $\rightarrow$  les espèces réagissent. Ex : le fer Fe(s) n'est pas stable dans l'eau. Prévisions du diagramme E-pH sont thermodynamiques, il peut y avoir blocage cinétique. Ex : l'ion permanganate  $MnO_4^-$  instables thermodynamiquement dans l'eau mais existent quand même.

### Diagramme E-pH du fer

Le diagramme E-pH du fer justifie l'emploi du sel de Mohr ( $NH_4^+ + Fe(SO_4)_2^{2-}$ ) acidifié en tant que source d'ions fer (II) car le fer (II) a un domaine de stabilité plus grand en milieu acide et la complexation par les ions sulfate accroît sa stabilité par rapport au fer (III).

### Diagramme E-pH du manganèse

Le diagramme E-pH du manganèse indique que les ions permanganate  $MnO_4^-$  ne sont pas stables en solution, mais la cinétique est très lente. Dans les titrages d'oxydoréduction, le permanganate est toujours placé dans la burette et pas dans le bécher pour éviter la médiamutation en oxyde de manganèse  $MnO_2$  quand les ions manganèse (II)  $Mn^{2+}$  sont formés.

### Diagramme E-pH du cuivre

Diagramme E-pH du cuivre. Tracé provisoire. Il peut y avoir une **pente positive** (ex :  $Cu(OH)_2(s)/Cu_2O(s)$ ). Si un n.o. *i.e.* les espèces correspondantes, est instable à pH donné, il faut calculer la frontière entre n.o.-1 et n.o.+1.

### Généralisation aux diagrammes E-pL

Généralisation aux diagrammes E-pL. Idem en remplaçant pH par pL. Lorsque pL diminue, les espèces riches en L prédominent. Continuité du potentiel.

### Pour les exos

Utiliser la continuité du potentiel. Ks de  $Cu_2O(s)$  en fonction du pH à  $c_{tra}$  ? Il n'y a pas de H mais on ajoute  $H_2O$  des deux côtés pour équilibrer avec  $HO^-$ .

## Diagrammes d'Ellingham

### Applications des diagrammes d'Ellingham

Application de la thermodynamique pour les conditions optimales pour l'élaboration des métaux à partir des solides contenant l'élément à l'état oxydé (oxydes, chlorures, sulfates, carbonates, nitrates). Application à l'étude de la corrosion sèche. Application l'optimisation de processus industriels, notamment la réduction des oxydes. NB : on considère l'oxydation par  $O_2$  de l'espèce donc  $\Delta_r G^\circ$  est compté dans le sens inverse de précédemment.

### Enthalpie standard dans l'approximation de Ellingham, interprétation de l'entropie molaire

Enthalpie standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$ , approximation d'Ellingham : évolution affine de l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T) = A + BT = \Delta_r H^\circ(298K) - T\Delta_r S^\circ(298K)$  pour une gamme de température autour de 298K. Adapter les valeurs tabulées de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  selon la gamme de températures de travail. On calcule  $\Delta_r H^\circ(298K)$  à partir des  $\Delta_f H^\circ(298K)$  tabulés. On calcule  $\Delta_r S^\circ(298K)$  à partir des  $S_m^\circ(298K)$ .  $S_m^\circ(gaz) \gg S_m^\circ(liq) > S_m^\circ(sol)$ , interprétation en terme de désordre de la phase. Si  $\Delta_r S^\circ(298K) > 0$ , la réaction augmente la quantité de matière dans la phase la plus désordonnée (typ. la phase gaz).

### Diagramme d'Ellingham, pentes

Diagramme d'Ellingham  $\Delta_r G^\circ(T) = f(T)$  : ensemble de segments de droite, dans l'approximation d'Ellingham.  $\beta \text{Red} + O_2(g) = \alpha \text{Ox}$ . Convention  $\nu_{O_2} = -1$ .  $\Delta_r S^\circ = \alpha S_m^\circ(\text{Ox}) - \beta S_m^\circ(\text{Red}) - S_m^\circ(O_2(g))$ . En phase condensée, le coefficient directeur est souvent positif, les deux premiers termes sont un correctif par rapport à **ODG**:  $S_m^\circ(O_2(g)) \approx 200 \text{ kJ/K/mol} \rightarrow$  les coefficients directeurs sont comparables. Ruptures de pente dues au changement d'état. Exemple : la fusion ou la vaporisation du réducteur augmente le coefficient directeur. La fusion de l'oxydant (à des températures plus élevées que le réducteur) diminue la pente.

### Variance, domaines d'existence, prédominance, coexistence

Variance. Dans le cas où  $O_2$  est seul dans sa phase et l'oxydant et le réducteurs sont purs dans leur phase condensée (typ. solide), la variance est de 1 (ne pas oublier l'équilibre chimique  $K_T^\circ = p^\circ/p_{O_2}^{eq}$ ). Dans ce cas,  $\Delta_r S^\circ(298K) < 0$ .

Dans le cas où Ox et Red sont seuls dans leur phase condensée,  $K_T^\circ = p^\circ/p_{O_2}^{eq}$  où  $p_{O_2}^{eq}$  est la pression de dissociation de l'oxydant ou la pression de corrosion. La variance est de 1. Si l'opérateur fixe  $p_{O_2}$  et  $T$ , le système rompt l'équilibre, Ox ou Red est totalement consommé selon si  $p_{O_2} > p_{O_2}^{eq}$  ou  $p_{O_2} < p_{O_2}^{eq}$ . Graphiquement, on associe un point du plan à un état du système. Sur un segment,  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_T^\circ = RT \ln p_{O_2}^{eq}/p^\circ$  et hors d'un segment, l'ordonnée est  $RT \ln p_{O_2}/p^\circ$ . Si le point est au-dessus de la droite, l'oxydant est totalement formé, en dessous, le réducteur est totalement formé. Si la variance est supérieure à 1, ce sont des domaines de prédominance du couple. La lecture du diagramme d'Ellingham donne aussi les zones d'éventuelles coexistence entre espèces.

### Structure du diagramme d'Ellingham

Structure générale. En bas du diagramme, on trouve les métaux les plus réducteurs donc ceux qui sont oxydés les plus facilement (donnent les oxydes les plus stables). Exemple : CaO/Ca, MgO/Mg,  $Al_2O_3/Al$ . Au milieu du diagramme, on trouve les alcalins et métaux de transition. Exemple : MnO/Mn,  $V_2O_3/V$ , ZnO/Zn, le fer et ses oxydes. En haut, on trouve les métaux nobles (difficilement oxydables). Exemple : PtO/Pt, HgO/Hg,  $Ag_2O/Ag$ .

### Méthode de construction

Méthode de construction. Partition du plan en domaines d'espèce majoritaire. S'il y a 3 espèces rédox, il faut tracer les 3 droites correspondant aux trois oxydations par  $O_2$ . Les droites seront concourantes (car l'une se déduit des 2 autres). Pour attribuer les domaines, regarder par ordre de pouvoir oxydant.

### Condition de coexistence entre solides, réaction totale

Pour un équilibre entre solides seuls dans leur phase, en négligeant les effets de la pression, les activités sont égales à 1,  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) = A + BT = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ . Dans l'approximation de Ellingham,  $\Delta_r G$  est affine en T et ne s'annule que pour une unique température : la température de coexistence  $T_{coex}$ . Les solides ne peuvent coexister qu'à  $T_{coex}$ . Sinon, la réaction est totale. On aurait pu le retrouver en calculant la variance ( $v = 1$ ) et dire qu'on néglige ou impose la pression à 1 bar. En pratique, la cinétique de ces réactions est lente.

## Formation de métaux par réduction par le monoxyde de carbone

En industrie, le réducteur utilisé pour produire un métal à partir de son oxyde est CO(g). L'oxydant conjugué est CO<sub>2</sub>(g). La variance des réactions de solide pur en solide pur est de 2. Les constantes de réaction sont  $K_T^\circ = (p_{CO_2}^{eq}/p_{CO}^{eq})^2$ . D'où  $\ln(p_{CO_2}^{eq}/p_{CO}^{eq}) = -\Delta_r G^\circ(T)/2RT = A'/T + B'$ . Diagramme analogue à celui d'Ellingham en  $\ln(p_{CO_2}^{eq}/p_{CO}^{eq}) = f(1/T)$ .

## Equilibre de Boudouard, transformée de Boudouard, stabilité à température donnée, température minimale de formation

Equilibre de Boudouard. C'est la médiamentation du carbone : C(graphite)+CO<sub>2</sub>(g) = 2CO(g).  $K_T^\circ = (p_{CO}^{eq})^2/(p^\circ p_{CO_2}^{eq}) = (p_{CO}^{eq})^2/(p^\circ(p - p_{CO}^{eq}))$ , avec  $p$  la pression totale. Résoudre l'équation du second degré en  $p_{CO}^{eq}$  pour obtenir  $p_{CO}^{eq}$  en fonction de  $K_T^\circ$  et  $p$ . On obtient aussi  $p_{CO_2}^{eq} = p - p_{CO}^{eq}$ . A pression totale  $p$  fixée, exprimer  $\ln(p_{CO_2}/p_{CO})_{Boud}$  en fonction de  $1/T$ , c'est la transformée de Boudouard. En superposant la transformée de Boudouard au diagramme défini précédemment, on lit l'espèce stable à température donnée, ainsi que la température minimale de formation du métal (forme réduite de l'élément), dessin. **ODG**: A 1 bar, 1000 K pour le fer. Dans les hauts fourneaux, la pression est plus haute donc cette température augmente.

## Courbes intensité potentiel

### Thermodynamique et cinétique en oxydoréduction

Les diagrammes E-pH font des prévisions thermodynamiques. Cependant, la loi de Nernst n'est valable qu'à l'équilibre électrochimique ( $i = 0$ ,  $E = E_{Nernst}$ ). Les diagrammes I-E concernent la cinétique des systèmes hors équilibre ( $i \neq 0$ ,  $E \neq E_{Nernst}$ ). La mesure de  $i$  renseigne sur la cinétique.

### Aspect cinétique de l'oxydoréduction, diagrammes I-E

#### Lien intensité et vitesse de réaction, conventions

Lien entre vitesse  $v = d\xi/dt = (-1/n)dn_{e^-}/dt$  de la demi-réaction de d'oxydation et intensité traversant l'électrode :  $i = n\mathcal{F}v$ .  $i$  est positif à l'anode, négatif à la cathode, par convention → la partie supérieure  $i > 0$  du diagramme I-E concerne l'oxydation, la partie inférieure  $i < 0$  concerne la réduction (comme dans un diagramme de force des oxydants/réducteurs). Convention américaine inverse. La relation  $i = n\mathcal{F}v$  indique que mesurer des courants renseigne sur la cinétique. La densité de courant est souvent plus pertinente.

#### Montage à trois électrodes

Montage à deux électrodes (électrode de travail et référence), générateur et ampèremètre. Au cours de la mesure, la composition de l'électrode va changer donc son potentiel aussi et ne sera pas bien contrôlé → on ne remonte pas au potentiel de l'électrode de travail.

Montage à trois électrodes. Schéma. Faire varier la tension du générateur U entre ET et CE et lire l'intensité sortant de CR et la tension entre ET et ER (le potentiel de ET). L'électrode parcourue par la densité de courant la plus élevée fixe le comportement du système → électrode de travail de petite aire, contre-électrode de grande aire. Grande impédance (typ. voltmètre) avant l'électrode de référence (ER) pour ne pas faire circuler de courant dans ER et changer sa composition donc son potentiel.

#### Tracé expérimental de courbes I-E

Expérimentalement, **ODG**:  $i \sim \mu A$  → la composition des électrodes varie peu pendant la mesure →  $E_{Nernst}$  varie peu, on est content. La gamme de potentiels va de -400mV à 600mV. Pour tracer la courbe I-E, il faut partir de  $i = 0$ , i.e.  $E = E_{Nernst}$  et balayer lentement  $E$ . Si on part directement de -400mV, il y aura changement brutal du système → effets capacifs (non faradiques). Si on balaye trop vite en changeant  $E$  trop vite, on verra une hystérésis.

Pour éviter d'observer une vague de réduction du dioxygène vers 1.23 V sous contrôle diffusif à cause du dioxygène dissous en solution, on peut buller du diazote quelques minutes avant l'acquisition.

#### Utilisation d'électrolytes support

Electrolyte support en électrochimie pour l'acquisition des courbes I-E. Electrolyte inerte chimiquement et très concentré. Rôles : (a) réduire la chute ohmique due à la résistance de la solution (b) fixer la force ionique  $I = 1/2 \sum_k z_k^2 c_k$  pour fixer les coefficients d'activité ( $a_k = \gamma_k c_k$ , avec  $\gamma_k \neq 1$  à cause des interactions électrostatiques). (c) augmenter  $\sum_k \lambda_k c_k$  → diminuer le nombre de transport associé à la migration  $t_{migr,i} = \lambda_i c_i / \sum_k \lambda_k c_k$  des ions

chimiquement actifs → le transport des ions chimiquement actifs se fait principalement par diffusion (simplification de la situation, *vide infra*).

### Effets capacitifs, double couche électrochimique

A la surface de l'électrode métallique, il peut y avoir un excès de charge. Pour assurer la neutralité locale, il y a accumulation d'ions de charge opposée près du conducteur → c'est la double couche électrochimique, modélisable par un condensateur. Modèle de Helmholtz (1879). Capacité surfacique  $C_H = \epsilon_0 \epsilon_r / x_H$  où la double couche est espacée de  $x_H$ . Pas de dépendance en  $E$ , en la nature et concentration de l'électrolyte. Modèle de Gouy-Chapman (1913). L'écrantage exponentiel de l'excès de charge de l'électrode se fait sur une longueur caractéristique : la longueur de Debye. La double couche est diffuse. Amélioration :  $C_{GC} = f(c, E)$ ,  $c$  la concentration en électrolyte. Modèle de Stern (1924). Mise en série des modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman. A moins de 1Å, champ électrique constant, potentiel à décroissance linéaire → couche compacte. Après, couche diffuse et potentiel à décroissance exponentielle.  $1/C_S = 1/C_H + 1/C_{GC}$ . Les processus faradiques sont en général négligeables.

### Caractéristiques d'une courbe I-E

La courbe I-E est la caractéristique du dipole. A regarder sur une courbe I-E : potentiel à courant nul donné par la relation de Nernst, paliers de diffusion, surtensions anodiques/cathodiques, murs du solvant.

### Processus limitant le courant

#### (i) Transport de matière, palier de diffusion

Nombre de transport d'un ion :  $t_i = \vec{j}_i \cdot \vec{j}_{tot} / |j_{tot}|^2$  donne la contribution d'un ion  $i$  au transport de charge, avec  $\vec{j}_{tot} = \sum \vec{j}_i$ ,  $\sum t_i = 1$ . Modes de transport de matière : (1) Migration : description analogue au modèle de Drude, frottement visqueux, vitesse limite,  $\vec{j}_{mig,i} \propto \vec{v}_i \propto \vec{E}$ , mobilité d'un ion. (2) Diffusion, loi de Fick.  $\vec{j}_{diff,i} = -z_i \mathcal{F} D_i \vec{\nabla} c_i$  où  $D_i$  est le coefficient de diffusion. (3) Convection (advection), mouvement macroscopique du fluide.  $\vec{j}_{conv,i} = z_i c_i \mathcal{F} \vec{v}_{fluide}$ . Pour assurer l'électroneutralité du fluide,  $\sum \vec{j}_{conv,i} = \vec{0}$ .

Lorsque l'espèce consommée n'est pas l'électrode métallique elle-même ou le solvant, le facteur limitant le courant à haute intensité est le transport de matière → paliers de diffusion. Modes de transport : convection (advection par le mouvement du solvant), diffusion (due à un gradient de concentration), migration (pour les espèces chargées, due à un champ électrique). Un électrolyte support rend la migration négligeable. Modèle : loi de Faraday (la densité de courant est proportionnelle au flux de matière), loi de Fick, couche limite et modèle conducto-convectif de Nernst (profil linéaire).  $j = n \mathcal{F} D_{red} (c_{red}^{sol} - c_{red}^{elec}) / \delta = n \mathcal{F} D_{ox} (c_{ox}^{elec} - c_{ox}^{sol}) / \delta$  → la hauteur du palier de diffusion est proportionnelle au nombre d'électrons échangés pendant la réaction, à la concentration en solution de l'espèce, au coefficient de diffusion et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  ( $\delta$  diminue quand le solvant est agité). Sur le palier de diffusion,  $c_{ox}^{elec} \sim 0$  côté réduction,  $c_{red}^{elec} \sim 0$  côté oxydation *i.e.* l'espèce consommée est majoritaire (dessins de profil intermédiaires). **ODG**:  $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\delta \sim 10 \mu\text{ m}$  →  $j_{lim} \sim 100 \text{ A/m}^2$ . Pas de limitation lorsque le réactif est l'électrode métallique elle-même ou le solvant. Application : la mesure des courants de diffusion renseigne sur la composition du système → capteur électrochimique. Complément : on peut contrôler l'épaisseur de la couche limite avec une électrode tournante à vitesse  $\omega$  et la loi de Levich  $\delta = 1.61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3}$  où  $\nu$  est la viscosité cinématique du solvant.

#### (ii) Transfert de charge, surtension anodique/cathodique

Systèmes rapides : la vitesse de réaction électrochimique ne fixe pas le courant, surtension faible, croissance exponentielle de  $i(E - E_{eq})$  près de l'équilibre. Systèmes lents : le facteur limitant le courant est la vitesse de réaction électrochimique, surtension non négligeable. Le phénomène de seuil des systèmes lents est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode, c'est-à-dire à la lenteur de la réaction électrochimique. Traduction graphique sur le diagramme I-E. La surtension anodique est positive par convention. La surtension cathodique est négative. NB : ce ne sont pas les couples qui sont lents/rapides mais le système {couple, électrode, électrolyte}. Par exemple, le système électrochimique  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  est rapide sur platine, lent sur plomb et carbone. Facteurs influençant la cinétique de la réaction rédox *i.e.* les surtensions : la nature de l'électrode, le solvant, l'existence de liaisons chimiques rompues (autre que transfert d'électron), la présence d'autres ions.

Le platine platiné présente des surtensions plus faibles. Pour repousser le mur du solvant, il est avantageux d'avoir des surtensions importants pour les couples de l'eau. Le mercure a une surtension cathodique importante pour la réduction de l'eau en dihydrogène, ce qui permet de repousser le mur du solvant pour effectuer la réduction de cations métalliques.

**Modélisation de la cinétique du transfert de charge** *i.e.* de la réaction d'oxydoréduction.  $i = i_A + i_C = n \mathcal{F} A (v_A - v_C) = n \mathcal{F} A (k_A [\text{Red}]_0 - k_C [\text{Ox}]_0)$  où  $v_A, v_C$  sont les vitesses de réaction surfaciques et  $[\text{Ox}, \text{Red}]_0$  les concentrations près de l'électrode. Lorsque  $E$  varie par rapport à la référence de potentiel  $E_{eq}$  le potentiel de

Nernst de l'équilibre, la variation de l'énergie (molaire) d'un électron est de  $\mathcal{F}(E - E_{eq})$  et se répartit en proportion  $(1 - \alpha)$  pour la réaction  $Ox + ne^- \rightarrow Red$  et en proportion  $\alpha$  pour la réaction retour. En s'inspirant de la relation d'Eyring avec l'hypothèse de deux branches oxydation/réduction de chemin réactionnel indépendants (dessin)  $\rightarrow k_A = k_A^o \exp(\alpha n \mathcal{F}(E - E_{eq})/RT)$  et  $k_C = k_C^o \exp((1 - \alpha)n \mathcal{F}(E - E_{eq})/RT)$ , avec  $\alpha$  coefficient de transfert de charge, qui mesure la symétrie de la barrière d'énergie sur le chemin réactionnel. En considérant l'équilibre  $i = 0$  la situation  $[Ox]_0 = [Red]_0$  i.e.  $E = E_{eq}$ , on obtient  $k_A^o = k_C^o = k^o$ . Ainsi,  $i = n \mathcal{F} A k^o ([Red]_0 \exp(\alpha n \mathcal{F} \eta / RT) - [Ox]_0 \exp((1 - \alpha)n \mathcal{F} \eta / RT))$ , où  $\eta = E - E_{eq}$ . C'est la relation de Butler-Volmer.  $i$  est la somme de deux exponentielles de croissance opposée. Cela fait penser à la caractéristique d'une diode. Lorsque le transfert de charge est limitant par rapport à la diffusion  $\rightarrow$  profil de concentration plat :  $[Red]_0 = [Red]_\infty$ ,  $[Ox]_0 = [Ox]_\infty$ . Attention, la relation de Butler-Volmer ne modélise que le transfert de charge, le transport de matière n'est pas pris en compte et n'est donc valable que près de l'équilibre  $E \approx E_{eq}$ . Référence : Electrochemical methods ; Bard, Faulkner.

Droites de Tafel. Tracé de  $\ln |I|$  en fonction de  $\eta$ . De chaque côté de l'origine, une des exponentielles domine l'autre. Il faut passer à la valeur absolue dans la branche de réduction ( $i$  négatif) pour obtenir une équation de droite. Modélisation par deux droites (dessin). Le rapport des pentes donne le coefficient de transfert  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine donne le courant d'échange  $I_0$  (le courant de corrosion) qui donne  $k^o$  (du préfacteur des exponentielles). Attention, pour tracer les droites, ne pas prendre des points appartenant au palier de diffusion.

### Tracé de courbe I-E

Pour plusieurs réactions d'oxydation/réduction à la même électrode, il y a additivité des courants. Pour tracer une courbe I-E : (i) lister les espèces en présence et les couples oxydants/réducteurs associés (ii) déterminer le caractère rapide/lent des systèmes avec les données (iii) calculer le potentiel où le courant devient notable avec la formule de Nernst et les surtensions (iv) tracer les courbes I-E de chaque système électrochimique, en regardant l'existence de paliers de diffusion et leur hauteur relative (v) utiliser l'additivité des courants pour tracer la courbe finale.

Cas où les deux espèces du couple rédox sont solubles et un seul partenaire est présent en solution  $\rightarrow$  une seule branche (anodique ou cathodique). La formule de Nernst n'est pas applicable pour l'équilibre  $i = 0$ . Pour positionner la branche dans le cas d'un système rapide avec Ox/Red solubles mais un partenaire absent, le potentiel de Nernst est alors le potentiel de demi-vague i.e le potentiel où l'intensité atteint la moitié du courant de diffusion limite (dessin). Pour les systèmes lents, décalage du potentiel de demi-vague vers les potentiels positifs (négatifs) pour les oxydations (réductions).

### Courbe I-E du solvant. Mur du solvant

Courbe I-E du solvant  $\rightarrow$  mur du solvant. Au delà d'une certaine tension, on électrolyse le solvant. Domaine d'électroinactivité du solvant. Pour repousser le mur du solvant, on peut augmenter les surtension anodiques/cathodiques. **ODG**: le domaine d'électroinactivité de l'eau va de  $E_c = -0.13V$  à  $E_a = 1.94V$  à pH=1 sur platine platiné où  $\eta_c = -70mV$  et  $\eta_a = 770mV$ .

### Lecture des courbes I-E

Deux cas d'utilisation.

#### (i) Cas de deux électrodes connectées par un circuit extérieur.

Anode, cathode. En régime stationnaire (pas d'accumulation de charge), unicité de l'intensité en tout point du circuit donc à l'anode et à la cathode.  $i_A = -i_C > 0$ .

**(a) Fonctionnement en générateur (pile)** : l'oxydant le plus fort est réduit. Le réducteur le plus fort est oxydé  $\rightarrow E_C > E_A$  sur la courbe I-E, ce qui traduit l'évolution thermodynamique spontanée (schéma). On peut le voir sur un axe vertical de force oxydante et la règle du  $\gamma$  : la réduction se fait à l'électrode de potentiel le plus élevé.  $\rightarrow$  conversion de l'enthalpie libre de la réaction de la pile en force électromotrice. A intensité  $i$  donnée, la force électromotrice  $\Delta E_{fem}$  est fixée par la condition  $i_A = -i_C = i$  (dessin)  $\rightarrow$  on peut tracer la caractéristique de la pile  $U(i)$  (dessin). Son point de fonctionnement est donné par le reste du circuit (intersecter les caractéristiques). La force électromotrice réelle est  $e = e_0 + \eta_C(i) - \eta_A(i) - R_{int}i$  où  $e_0$  est la différence des potentiels de Nernst. La force électromotrice diminue avec les surtensions (lenteur des couples) et la résistance du montage (électrode, milieux électrolytiques : pont salin par ex.). Terme de chute ohmique. Utilisation d'électrolytes concentrés (acide sulfurique dans les batteries au plomb). L'utilisation de verres frittés, membranes, ponts salins sont à éviter car ils augmentent  $R_{int}$ . Avec l'usure de la pile, les potentiels de Nernst se rapprochent pour tendre vers l'équilibre  $e_0 = 0$   $\rightarrow$  les courbes I-E se rapprochent et  $i$  diminue au cours de l'utilisation.

Rendement thermodynamique de la pile.  $\eta_{th} = -W' / -Q = \Delta_r G^o / \Delta_r H^o$  où  $-W'$  est le travail maximal récupérable,  $-Q$  est le transfert thermique libéré. En effet,  $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$  où  $\Delta S$  est associé aux pertes dues à l'irréversibilité.

**(b) Fonctionnement en électrolyseur** (batterie ou accumulateur). Un générateur de tension extérieur impose soit une force contre électromotrice  $\Delta E_{cfem}$  soit une intensité  $i$  pour faire la réaction inverse de l'évolution spontanée  $\rightarrow E_A > E_C$  sur la courbe I-E. A courant donné, la tension à appliquer  $\Delta E_{cfem}$  est lue en dessinant  $i_A = -i_C$ . Pour une même valeur d'intensité  $i$ ,  $\Delta E_{cfem} > \Delta E_{fem}$  i.e. la tension à appliquer est supérieure à la tension fournie en générateur. Ceci est dû aux phénomènes irréversibles (diffusion de matière aux électrodes et processus cinétique de transfert d'électrons aux électrodes). La différence augmente avec la lenteur des systèmes. La tension réelle à appliquer est supérieure à celle lue sur la courbe à cause de la résistance du système chimique (dessin récapitulatif).

Lors d'une électrolyse (typ. la recharge d'un accumulateur), la composition du système change et les courbes I-E du couple 1 et 2 se décalent en s'éloignant  $\rightarrow$  il faut augmenter la tension du générateur pour garder  $i$  constant. A  $\Delta E_{cfem}$  imposé constant, l'électrolyse se poursuit jusqu'à consommation d'un des réactifs. Si on recharge à intensité constante, la tension appliquée va rester stable tant que les réactifs sont en concentration raisonnable. Au delà, la tension augmente brutalement car le solvant est électrolysé (dessin)  $\rightarrow$  dégagement gazeux important, risque d'explosion. On ne peut donc pas espérer appliquer un courant important pour recharger rapidement. L'énergie dépensée pour la recharge est  $\Delta E_{tot} = \int U(t)I(t)dt$ .

Le courant mesuré expérimentalement correspond au transfert électronique des réactions chimiques (processus faradiques) et aux effets résistifs, capacitifs (processus non faradiques).  $\eta = Q_{far}/Q_{tot} = Q_{far}/i\Delta t$  où  $Q_{far} = nFm_{formé}/M$  est relié à la quantité de matière formée (de la réaction d'intérêt), mesurée par gravimétrie (pesée) ou volumétrie (pour les dégagements gazeux, typ. dans une pile à dihydrogène) ou par dosage. **ODG**: Le rendement faradique est  $>95\%$  dans les procédés industriels.

## (ii) Cas où une seule électrode est le siège de deux réactions électrochimiques

Lorsqu'une seule électrode trempe en solution (ex : bout de métal dans l'eau), les couples en jeu sont celui de l'électrode et un autre en solution (le solvant,  $H^+/H_2(g)$  par exemple). Unicité du potentiel et  $i_{tot} = 0 \rightarrow$  potentiel mixte (potentiel d'abandon) : celui qui égalise  $i_A = -i_C = i_{corr}$  l'intensité de corrosion (dessin). Ne peut exister se passer que si  $E_{Ox/Red}^\circ < E_{H^+/H_2(g)}^\circ = 0V$  (comme dans un diagramme E-pH, sauf qu'ici la cinétique est précisée par  $i$ ). Intensité de corrosion. Illustration : fer plongé dans boîte de Pétri et gel agar-agar (limite la convection des indicateurs colorés). Le fer est oxydé aux endroits où il a été fragilisé par son travail (pointes du clou), réduit à d'autres endroits (corps du clou)  $\rightarrow$  l'électrode se comporte comme une anode à certains endroits, comme une cathode à d'autres. Ainsi,  $i_{global} = 0$  mais il y a quand même une réaction d'oxydoréduction, le métal est consommé. Schéma des réactions, flèches courbes.

Potentiel mixte dans le dosage par l'ion cérium (IV). Comme  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^\circ = 1,44V$ ,  $Ce^{4+}$  peut réduire le solvant eau. Le potentiel d'équilibre n'est plus  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ , mais le potentiel mixte avec  $O_2/H_2O$  (dessin). Cela explique pourquoi en fin de titrage avec des ions  $Ce(IV)$  avec une électrode de platine, le potentiel est légèrement inférieur à  $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$ .

Lorsqu'un seul des partenaires d'un couple rédox est en solution, le potentiel est donné par le potentiel mixte, en considérant le solvant. C'est le cas en début de dosage et d'un métal trempé dans une solution acide. Dans certains cas, où les surtensions des couples ont lieu dans la même région de potentiel  $E$ , une grande plage de potentiel peut satisfaire la condition  $i_A = -i_C$  (dessin)  $\rightarrow$  le potentiel mixte est mal défini  $\rightarrow$  lors d'un titrage potentiométrique, il est préférable de commencer à mesurer  $E$  après avoir versé la première goutte du titrant pour stabiliser le potentiel.

## Applications : piles, accumulateurs, électrolyse, capteurs, titrages

### Piles

#### Pile Volta

Pile Volta (1800) : empilement de rondelles de zinc et de cuivre séparée par du tissu imprégné de saumure. Schéma :  $-Zn(s)|Zn^{2+}|NaCl(aq)|H^+(aq)|H_2(g)|Cu(s)+$ . Réaction de fonctionnement en milieu neutre :  $Zn(s) + 2H_2O = Zn^{2+} + H_2 + 2HO$   
Problème : le dihydrogène produit s'intercale entre les disques  $\rightarrow$  la pile est dite polarisable i.e.  $H_2$  empêche le passage du courant.

#### Pile Daniell

Pas de dégagement gazeux  $\rightarrow$  avantage de son caractère non polarisable. Schéma :  $-Zn(s)/Zn^{2+}SO_4^{2-}(aq)//Cu^{2+}SO_4^{2-}(aq)/+$   
Réaction :  $Zn(s) + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$ .

#### Pile Leclanche

Pile Leclanche ou pile saline ou pile sèche : les réactifs sont tous en phase solide ou gel. Le dioxyde de manganèse  $MgO_2$  utilisé permet de réoxyder *in situ* le dihydrogène formé en  $MnO(OH)$ , en tant que sous-produit : c'est une pile

à dépolarisation.

## Accumulateurs

### Accumulateur au plomb

Un accumulateur est un système qui permet de stocker réversiblement de l'énergie électrique sous forme chimique. Les batteries sont des suites d'accumulateurs en série/parallèle. Accumulateur au plomb. Les caractéristiques d'un accumulateur sont : sa tension en circuit ouvert, sa capacité  $q = i\Delta t$  en A.h, son stockage d'énergie  $W = qU$  où  $U$  est la tension moyenne délivrée en sortie, sa résistance interne.

Avantages : puissance instantanée marquée. Inconvénient : masse élevée de Pb, toxicité, corrosivité de l'acide sulfurique utilisé. Application : batteries de démarrage des voitures.

### Accumulateur Li-ion

Basé sur la migration d'ions lithium sur graphène. Avantages : tension à vide élevée  $E_{Li^+/Li}^\circ = -3.04V$  et faible masse molaire. Inconvénient : si Li rencontre un oxydant (typ. l'eau), il y a réaction spontanée. Exemple : avec l'eau, émission brutale de  $H_2$ , ça explose. Progressivement remplacé par des accumulateurs Ni/Cd, nickel-hydrure NiMH.

## Electrolyse

### Electrolyse de l'eau et production de dihydrogène

Enjeu industriel pour la production de dihydrogène. Dans le bilan, le pH n'est pas modifié. Cependant, acidification près de l'anode et basification près de la cathode. Enjeu : optimiser le procédé en réduisant les surtensions avec des matériaux peu coûteux.

### Production de dichlore, procédé industriel

Dans l'industrie, production de dichlore à partir du chlorure de sodium extrait dans les mines ou l'eau des océans, par électrolyse de solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium. C'est une oxydation. Par contre,  $E_{Cl_2/Cl^-}^\circ = 1,36V$  donc l'oxydation de l'eau va être privilégiée. Solution : utiliser des électrodes où la surtension de dégagement de dichlore est faible et la surtension de dégagement du dioxygène est élevée (choix : titane recouvert d'une couche d'oxyde mixte). A la cathode, on pourrait réduire l'eau en dihydrogène mais  $H_2(g) + Cl_2(g)$  fait un mélange explosif dangereux et un milieu basique favorise la dismutation du dichlore. Il faut séparer les compartiments avec une membrane ou faire une autre réduction. Solution : utiliser une cathode en mercure pour éviter la réduction de l'eau et faire la réduction de  $Na^+$  en Na. On utilise une membrane échangeuse d'ions sodium → attention à la chute ohmique, il faut la remplacer régulièrement.

### Procédé à anode soluble

Anode : métal à purifier. Cathode : même métal mais pur. C'est le même couple à l'anode et à la cathode. Electrolyte : typ. sulfate du métal. Exemple du cuivre. L'anode en cuivre impur se dissout en solution en ions  $Cu^{2+}$  qui vient se fixer à la cathode en cuivre pur. Système rapide et même couple à l'anode et cathode → faibles tensions requises, croissance exponentielle de  $i$  dans le modèle de Butler-Volmer (schéma) **ODG**: 300mV. **ODG**: Rendement cathodique entre 93% et 98%.

### Extraction électrolytique

Employée pour les oxydes de cuivre mis en solution en milieu acide : c'est la lixiviation. Les ions  $Cu^{2+}$  en solution sont électrolysés pour former du cuivre Cu(s). Réactions :  $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$  à l'anode et  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu(s)$  à la cathode. Les réactions sont différentes à l'anode et à la cathode, contrairement au procédé à anode soluble → tension d'électrolyse augmente **ODG**: 2V. Si une espèce plus facilement réductible, typ. ions fer (III) sont présents, le rendement faradique chute.

### Electrolyse en milieu non aqueux

Production du sodium ou aluminium. En milieu non aqueux, la résistivité de la solution augmente → le courant produit participe au maintien de la température du milieu par effet Joule → l'aluminium obtenu est liquide et on peut le récupérer par décantation.

## Capteurs électrochimiques

Electrode spécifique : électrode dont le potentiel ne dépend que de la concentration d'un ion  $i$ , de la forme  $E_{sp} = E_0 + RT/z_i \mathcal{F} \ln a_i$  où  $E_0$  est une référence différente du potentiel standard → capteur électrochimique. En général, les électrodes spécifiques sont combinées : elles ont un autre compartiment de composition interne fixée. On mesure  $\Delta E_{sp} = RT/z_i \mathcal{F} \ln(a_i^{analyte}/a_i^{ref})$ . En pratique, des espèces  $j$  dites interférentes peuvent influencer le potentiel d'électrode, selon la loi de Nikolskii :  $E_{sp} = E_0 + RT/z_i \mathcal{F} \ln(a_i + K_p a_j^{z_j/z_i})$  où  $K_p$  est le coefficient de sélectivité potentiométrique de la membrane. Plus  $K_p$  est petit, plus la membrane est sélective.

### Electrode de verre

**Constitution.** L'électrode de verre du pH-mètre est une électrode spécifique à  $H^+$ . Constituée d'un fil d'argent couvert de AgCl, trempant dans une solution de  $(H^+, Cl^-)$  à 0.1 mol/L et séparée de l'analyte par une membrane de verre de 0.1 mm d'épaisseur. Des ions  $H^+$  peuvent être adsorbés sur les parois de la membrane pour former une couche de gel hydraté. La conduction dans la couche de gel hydraté est assurée par  $H^+$  et dans la membrane, elle est assurée par des ions  $Na^+$  qui diffusent dans le réseau de  $SiO_2$  qui constitue le verre de la membrane.

**Principe.** Différence d'activité en  $H^+$  de part et d'autre de la membrane → potentiel de membrane ou de jonction, mesure de  $\Delta E_{sp} = RT/\mathcal{F} \ln(a_{H^+}^{analyte}/a_{H^+}^{ref})$  est une fonction affine du pH → étalonnage avec deux solutions tampon.

**Réalisation.** Elle peut être combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl dans un autre compartiment. Sinon, il faut utiliser une électrode de référence en solution. Elle se conserve dans une solution saline diluée telle que du KCl. Il ne faut pas qu'elle trempe dans de la soude concentrée qui va boucher les sites d'absorption. La surface de la membrane de verre doit être hydratée avant de fonctionner comme électrode de pH pour former une couche superficielle de  $\sim 1\mu m$  d'épaisseur de gel (verre hydraté). Une membrane sèche n'est pas sensible au pH.

**Erreur.** Erreur alcaline basique : lorsque  $pH > 12$ , l'activité des autres petits cations comme  $Na^+$  et  $Li^+$  qui peuvent s'échanger à la membrane ne sont plus négligeables et faussent la mesure. Erreur acide : à  $pH < 0.5$ , le pH mesuré est trop élevée et l'erreur est peu reproductible. Hypothèse, cela peut être dû à l'effet de saturation des sites de la surface de verre, occupés par des ions. De plus, l'électrode de verre présente un potentiel d'asymétrie élevé à  $pH=7$ , de l'ordre de -400mV, qui doit être compensé.

## Corrosion des métaux

### Corrosion sèche, humide

Corrosion : phénomènes conduisant à la destruction d'un objet à cause de réaction chimique (sens général), action des oxydants sur les métaux (sens du chimiste). Définition courante vient du fait que historiquement, les premiers matériaux utilisés de façon intensive sont les métaux, qui sont naturellement des réducteurs. Le dioxygène (bon oxydant) est abondant à la surface de la Terre. Corrosion sèche : s'appuie sur la stabilité thermodynamique des oxydes formés avec les diagrammes d'Ellingham. Corrosion humide (en présence d'eau liquide) : il faut une analyse thermodynamique et cinétique. En effet, les domaines de passivation du diagramme E-pH indique uniquement la stabilité de l'oxyde. Il faut des considérations cinétiques pour affirmer si la couche d'oxyde a des propriétés passivantes.

### Aspect thermodynamique de la corrosion

#### Prévision thermodynamique de la corrosion des métaux

Etude thermodynamique de la corrosion avec les diagrammes E-pH. Les métaux sont généralement de bons réducteurs, donc en bas des diagrammes E-pH. Vis-a-vis de l'oxydant dioxygène  $O_2(g)$  ( $E_{O_2/H_2O}^\circ = 1.23V$ ), bon oxydant, un métal s'oxyde, à l'exception des métaux nobles (exemple : platine  $E_{Pt^{2+}/Pt}^\circ = 1.2V$ , or  $E_{Au^{2+}/Au}^\circ = 1.52V$ ). Les eaux naturelles contiennent du dioxygène dissous. En laboratoire, on peut faire barboter du diazote  $N_2(g)$  dans l'eau pour enlever  $O_2(g)$ . Vis-a-vis de l'oxydant eau  $E_{H^+/H_2}^\circ = 0V$ , plus faible que le dioxygène, un plus grand nombre de métaux résistent à l'oxydation. Dans un diagramme E-pH, le domaine du zinc métallique est disjoint de celui de l'eau. Le cuivre métallique a un domaine commun à l'eau pour tout pH → emploi du cuivre en plomberie. La particularité de la corrosion : elle se déroule en milieu inhomogène, à une interface.

#### Influence de l'acidité, de la dilution, des ligands

Influence du pH. La frontière entre le couple rédox métal/ion du métal (ex :  $Fe/Fe^{2+}$ ) est horizontal. Le pouvoir oxydant de  $O_2$  et  $H_2O$  diminue en fonction du pH → les milieux acides favorisent la corrosion des métaux (un milieu riche en protons augmente le pouvoir oxydant du proton). L'intersection (si elle existe) donne le pH au-delà duquel la corrosion s'arrête. Un diagramme E-pH dépend de la concentration → la dilution favorise l'oxydation. Influence des

ligands.  $E_{ML_p^{n+}/M}^\circ = E_{M^{n+}/M}^\circ - 0.06V/n \log \beta_p$  (écrire l'unicité des potentiels en solution). Pour des ligands stables ( $\beta_p \gg 1$ ), le potentiel standard diminue  $\rightarrow$  l'oxydation du métal est favorisée thermodynamiquement par la présence du ligand L. Il peut être plus judicieux de travailler avec un diagramme E-pL.

## Corrosion et considérations cinétiques

### Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est le cas d'un seul métal trempant dans l'eau. Si on observe des bulles de gaz près d'une lame de fer  $\rightarrow$  oxydation/corrosion du métal (dessin sur courbe I-E). Plus la concentration en dioxygène est élevée, plus la vitesse de corrosion est grande (dessin de la vague de réduction de  $O_2$ ), comme dans l'aération différentielle.

Lors de la corrosion, on ne mesure pas de courant mais il y a bien une réaction électrochimique  $\rightarrow$  la corrosion a lieu au potentiel mixte. Le courant de corrosion peut être lu avec les droites de Tafel (ordonnée de l'intersection). Plus le potentiel standard de  $M^{n+}(aq)/M(s)$  est faible, plus le métal  $M(s)$  sera facilement corrodé.

Vitesse de corrosion en épaisseur  $v = j_{corr} M_{\text{métal}} / 2F \rho_{\text{métal}}$  en m/s. **ODG:** Si  $v < 1 \mu\text{m/an}$ , c'est un métal noble. Si  $v > 1 \text{mm/an}$ , la corrosion est considérée marquée.

### Corrosion différentielle

La corrosion galvanique est la corrosion d'un métal en contact avec un autre métal. La mise en contact de deux métaux en solution aqueuse se traduit par une corrosion plus importante du métal le moins noble par rapport au cas où il est seul en solution. S'il était seul, l'oxydation et la réduction s'effectuent à sa surface. En contact, la réduction s'effectue à la surface de l'autre métal  $\rightarrow$  l'oxydation a lieu sur toute la surface du métal (effet de surface). De plus, si le métal oxydé a une petite surface,  $j_{corr}$  augmente par conservation de  $i_a = -i_c$ . Exemple : Zn en contact avec Fe  $\rightarrow$  Zn s'oxyde plus vite.

Mesure du courant de corrosion par les diagrammes d'Evans. Deux métaux en contact sont équivalents à une pile en court-circuit. Pour mesurer  $i_{corr}$ , on sépare les métaux, on branche une résistance  $R$  entre les deux et on mesure le courant ainsi que le potentiel des métaux vs. une électrode de référence (dessin). En faisant  $R \rightarrow 0$ , on extrapole l'intersection des deux droites dans la courbe  $E(i)$  et on obtient  $i_{corr}$  et  $E_{corr}$  le potentiel mixte.

### Aération différentielle, goutte d'Evans

Aération différentielle : le milieu aqueux corrosif a une teneur en  $O_2$  inhomogène. Réduction de  $O_2$  dans les zones à forte teneur en  $O_2$  et corrosion dans les zones à faible teneur en  $O_2$ . Goutte d'Evans : goutte d'eau sur pièce en fer. Les zones périphériques sont plus riches en  $O_2$  car la dissolution se fait à l'interface. La corrosion de la pièce a lieu au centre. Sur les coques de bateaux, la corrosion est marquée en bas de coque.

### Effets de la composition de milieu

La conductivité de la solution, donc la concentration en électrolyte, favorise la corrosion. Toutes les espèces dissoutes oxydantes favorisent la corrosion (même dessin que pour la réduction de  $O_2$ ).

## Protection des métaux

### Protection par passivation

Protection par couche d'oxyde/hydroxyde. La passivation est efficace quand la couche est couvrante/adhérente et un bon isolant électrique. Exemple : L'aluminium est protégée par son oxyde l'alumine  $Al_2O_3(s)$  et du chrome peuvent être passivés. Pour l'aluminium, la couche d'alumine hydratée qui se forme à la surface de l'aluminium est suffisamment fine pour que le matériaux conserve un éclat métallique. Dans le cas du fer, la rouille est un composé de structure mixte faisant intervenir des nombres d'oxydation II et III. Elle n'est pas assez protectrice pour que le fer résiste à la corrosion humide. La corrosion est plus rapide dans l'eau salée car elle est plus conductrice.

### Protection par revêtement

Recouvrir le métal par une couche isolante et inerte électrochimiquement par dépôt de peinture organique/minérale, d'un film métallique (immersion dans métal fondu ou électrolyse), par formation d'un oxyde, d'un nitrate ou d'un phosphate en surface. Ex : le fer plongé dans l'acide nitrique est protégé de la corrosion. Protection par dépôt du zinc : galvanisation. Cependant, en cas de rupture de revêtement, le phénomène d'aération différentielle (ou de corrosion différentielle pour un dépôt de métal noble) va augmenter l'oxydation en ce point.

## Protection par anode sacrificielle

Mettre en contact avec un métal moins noble qui va s'oxyder préférentiellement. Il faut renouveler les anodes au fur et à mesure.

## Protection par courant imposé

Protection cathodique : porter le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction (et plus d'oxydation). Procédé coûteux. Protection anodique : pour les métaux passivables, application d'un potentiel pour se placer dans le domaine d'immunité du métal et former la couche passivante. Exemple : aluminium anodisé. Procédé coûteux.

## Titrages potentiométriques

### Titration potentiométrique à courant nul

Le titrage potentiométrique à courant nul et à une électrode indicatrice suit la différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Le potentiel de l'électrode est lue à l'intersection de la courbe I-E totale et l'axe des abscisses  $i = 0$ , c'est le potentiel de Nernst donné par le couple où les deux partenaires sont en solution. C'est aussi le potentiel mixte, lu graphiquement en traçant séparément les courbes I-E des couples. L'équivalence est repérée au saut en  $E$ .

### Titration potentiométrique à courant imposé

On impose un microcourant entre deux électrodes de travail. Pas d'électrode de référence. **ODG**:  $i_0 \sim 5$  à  $10 \mu A$ . Comme  $i_0 \neq 0$ , la solution subit une électrolyse. Mais les faibles courants ont une influence minimale sur la composition de la solution. On suit la différence de potentiel  $\Delta E = E_a(i_a = i_0) - E_c(i_c = -i_0)$ . Dès que les paliers de diffusion passent sous les horizontales  $i = \pm i_0$ , forte variation de  $E$  (allure et dessin). On repère l'équivalence au maximum de la courbe.

### Titration ampérométrique à potentiel imposé

Montage à trois électrodes. On impose  $E_0$  entre ET et ER. On mesure  $i$  passant entre ET et CE pendant le titrage. Graphiquement, c'est l'intersection de la courbe I-E avec une verticale  $E = E_0$ . Exemple : mesure de la concentration de  $O_2$  dissous avec une sonde de Clark, qui se place à potentiel fixé où le courant de réduction  $i$  est limité par la diffusion de  $O_2 \rightarrow$  la mesure de la hauteur du palier de diffusion renseigne sur la concentration de  $O_2$  dissous. Allure de la courbe de titrage : ce sont des droites. Brisure de pente à l'équivalence : le palier de diffusion d'une autre espèce ayant un coefficient de diffusion différent s'ajoute.

### Titration ampérométrique à différence de potentiel imposé

On impose une tension  $\Delta E$  entre deux électrodes de travail et on mesure  $i$ . Graphiquement, il faut placer  $\Delta E$  de manière à avoir  $i_a = -i_c \rightarrow i \sim 0$  quand la courbe I-E est plate proche de l'axe des abscisses, due à une surtension ou à un palier de diffusion d'une espèce qui apparaît/disparaît. En pratique, on choisit  $\Delta E$  petit pour ne pas voir ces paliers. L'allure dépend du caractère lent/rapide des systèmes titré/titrant (dessin).

## Divers

Prix Nobel 2019 sur les batteries. Pile à contraction Hydrométallurgie du Zinc : réaction de grillage de la blende  $ZnS$ ,  $ZnS(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow SO_2(s) + ZnO(s)$ .

## Exos

- Unicité du potentiel en solution à utiliser pour relier les concentrations des couples.
- Pour passer d'une électrode de référence à l'autre, mettre les potentiels des électrodes sur un axe horizontal pour déterminer les signes à mettre.
- Pour tracer les courbes I-E lors d'un titrage : (i) lister les espèces en présence et les couples oxydants/réducteurs associés (ii) déterminer le caractère rapide/lent des systèmes avec les données (iii) calculer le potentiel où le courant devient notable avec la formule de Nernst et les surtensions (iv) tracer les courbes I-E de chaque système électrochimique, en regardant l'existence de paliers de diffusion et leur hauteur relative (v) utiliser l'additivité des courants pour tracer la courbe finale.

- Attention, dans l'air, la pression partielle de  $O_2$  est 0.2 bar.
- pour prédire le sens de la réaction d'un système, il faut regarder  $E_{Nernst}$  et pas  $E^\circ$ .
- Lorsque  $E$  augmente par rapport à l'équilibre pris à  $E_{eq}$  donné par la formule de Nernst, l'enthalpie libre  $G$  d'un électron augmente de  $\mathcal{F}(E - E_{eq})$ . L'enthalpie libre de  $\{Ox+ne^-\}$  augmente de  $\mathcal{F}(E - E_{eq})$  alors que l'enthalpie libre de  $\{Red\}$  ne change pas. Dessin sur un diagramme de coordonnées réactionnelle.
- Préciser une fois qu'on prend  $E$  par rapport à ESH.
- Si on indique que le milieu est aéré, il faut considérer l'oxydation jusqu'au n.o. stable avec  $O_2$  dans le diagramme E-pH. Quelques fois il peut s'effectuer deux oxydations successives, le n.o. augmente de 2.
- Pour éviter d'écrire les noms des couples rédox en entier en indice, on peut les attribuer l'indice 1,2...
- Tracé de profil de concentration, comparaison entre deux situations : il faut conserver la quantité de matière donc l'aire sous la courbe.

## Questions

Pourquoi le diagramme d'Evans a-t-il son allure ? Le dipole vérifierait  $E = E_0 - RI$ , qui est  $E_0$ . Est-ce que l'intensité varie si on met une résistance ?

Comparer la position des droites sur le diagramme d'Evans suffit-il à savoir qui est thermodynamiquement oxydé ? Non, cela dépend aussi des concentrations. Il faut comparer  $E_{Nernst}$  et pas  $E^\circ$ . Si la proportion d'un métal peu noble est trop faible, c'est le métal le plus noble qui sera oxydé en premier.