



Électrochimie

Chapitre 1 : Courbes intensité-potentiel

Sommaire

	Page
1 Courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$)	1
1.1 Montage à trois électrodes	1
1.2 Courants anodique et cathodique	2
1.3 L'intensité : une mesure de la vitesse de la réaction d'oxydoréduction	3
1.4 Loi de TAFEL - aspect qualitatif	3
1.5 Système rapide et système lent	5
2 Utilisation des courbes intensité-potentiel	6
2.1 Potentiel mixte	6
2.2 Blocage cinétique	7
3 Conversions énergie chimique - énergie électrique	7
3.1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile électrochimique	7
3.2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique	8
4 Phénomène de corrosion humide	9
4.1 Définitions et classification	9
4.1.1 Définitions	9
4.1.2 Classification des différents types de corrosion humide	9
4.2 Protection contre la corrosion	11
4.2.1 Passivation	11
4.2.2 Revêtement	11
4.2.3 Protection par une anode artificielle	11
4.2.4 Protection électrochimique	12

1 Courbes intensité-potentiel ($i = f(E)$)

1.1 Montage à trois électrodes

Le couple rédox est étudié en dehors de l'équilibre : le potentiel E du couple ne correspond donc pas au potentiel donné par la loi de NERNST qui est établi dans une situation d'équilibre. Considérons un couple rédox classique comme celui formé par les ions cuivre +II et le cuivre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)$. Afin d'obtenir la courbe intensité-potentiel $i = f(E)$, on utilise le montage de la figure 1.

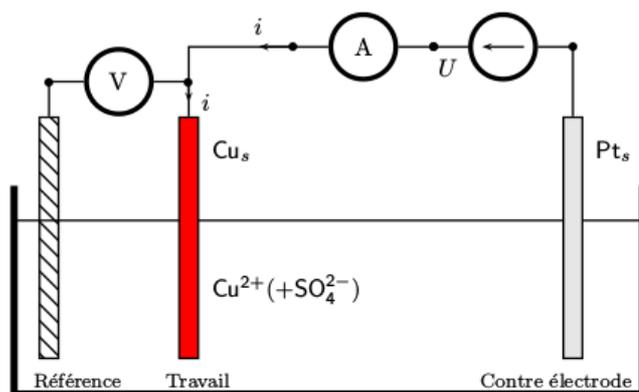


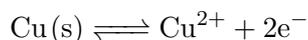
FIGURE 1 – Montage à trois électrodes

- Une électrode de cuivre métallique $\text{Cu}(s)$ plonge dans une solution contenant des ions Cu^{2+} . Grâce à un générateur de tension fournissant la force électromotrice U , on impose le passage dans le circuit d'un courant d'intensité i que l'on mesure grâce à l'ampèremètre.
- Parce qu'il est indispensable de fermer le circuit, on utilise une électrode, appelée *contre-électrode*, qui ne va pas réagir avec les ions présents dans la solution. Il s'agit très souvent d'une électrode possédant un revêtement en platine.
- Pour mesurer le potentiel rédox E du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)$, on utilise un voltmètre et une électrode de référence de potentiel fixe et bien déterminé E_{ref} : $U_v = E - E_{\text{ref}}$.

En faisant varier la tension U délivrée par le générateur, on impose ainsi une situation hors équilibre, qui se traduit par un courant i non nul et un potentiel différent du potentiel de NERST.

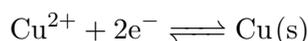
1.2 Courants anodique et cathodique

- Considérons la réaction d'oxydation du cuivre :



Parce qu'une électrode siège d'une oxydation est appelée *anode*, le courant correspondant sera qualifié d'*anodique* et noté i_a . On a choisit par convention de le compter positivement : $i_a > 0$ (figure 2a).

- A l'inverse, si la tension U est telle que l'on observe la réduction des ions cuivreux :



le courant sera appelé *courant cathodique* et noté i_c . Par convention, le courant cathodique est nécessairement négatif : $i_c < 0$ (figure 2b).

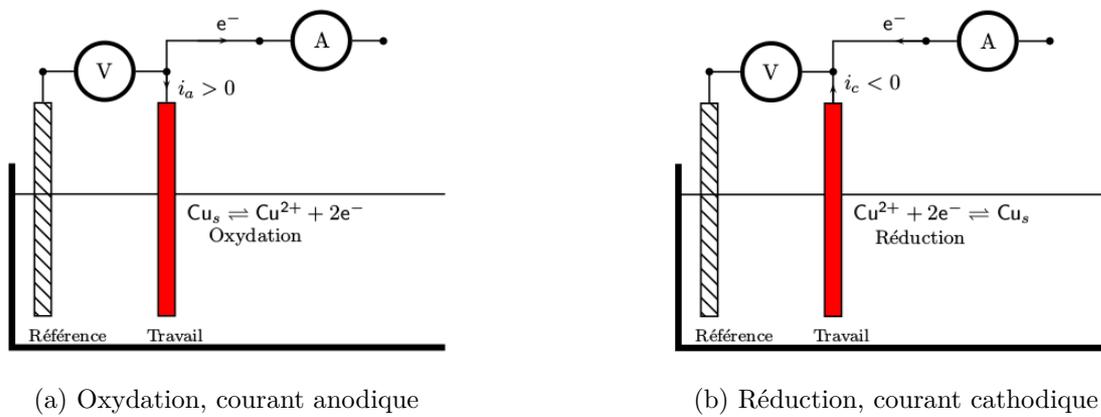


FIGURE 2 – Conventions

1.3 L'intensité : une mesure de la vitesse de la réaction d'oxydoréduction

Considérons une électrode, siège d'une oxydation ou d'une réduction et montrons que la mesure de l'intensité traversant l'électrode est une mesure de la vitesse de l'oxydation ou de la réduction :

▷

L'intensité du courant traversant une électrode est proportionnelle à la vitesse de la réaction d'oxydoréduction.

Remarque : une autre grandeur permettant de caractériser la cinétique de la réaction est la densité de courant j , définie comme le rapport de l'intensité i traversant l'électrode par l'aire S de la surface active de l'électrode :

$$j = \frac{i}{S} \quad (1)$$

Même si la densité de courant présente l'avantage d'être indépendante de la géométrie de l'électrode, l'on verra en pratique que l'utilisation de l'intensité permettra d'utiliser le fait que l'intensité est unique en tout point du circuit.

1.4 Loi de Tafel - aspect qualitatif

La loi théorique de TAFEL relie le potentiel de l'électrode en situation hors équilibre E à l'intensité du courant i selon une loi de forme exponentielle. Par exemple, pour le processus d'oxydation ($E > E_{\text{eq}}$), la forme de la loi sera :

$$i_a = i_0^a \left(\exp \left(\frac{E - E_{\text{eq}}}{V_0^a} \right) - 1 \right) \quad (2)$$

Le courant cathodique de réduction évolue d'une façon similaire pour des potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre. On aura une loi de la forme :

$$i_c = i_0^c \left(1 - \exp \left(-\frac{E - E_{eq}}{V_0^c} \right) \right) \quad (3)$$

A la figure (3), on trouve des exemples de courbes intensité-potentiel.

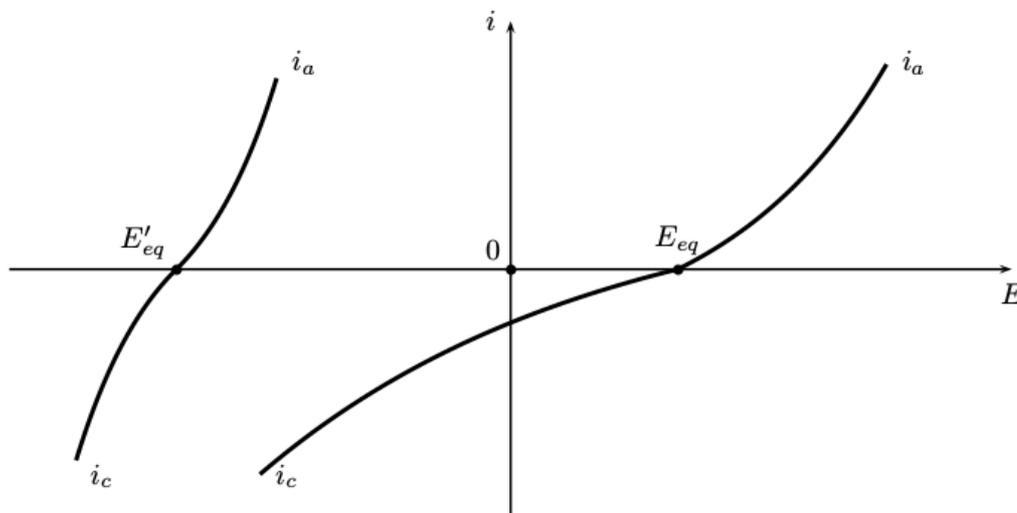


FIGURE 3 – Forme classique du courant d'électrode

En pratique, la loi donnant l'intensité i en fonction du potentiel d'électrode E dépend des phénomènes suivants :

- diffusion : les réactions au niveau des électrodes modifient localement les concentrations des ions de la solution. Ces hétérogénéités de concentration (ou gradients de concentration) provoquent un mouvement des ions dans le sens des concentrations décroissantes ;
- convection : le déplacement des ions est la conséquence des mouvements de fluide qui peuvent naître naturellement ou artificiellement (agitateur) dans la solution ;
- nature de l'électrode : sa nature chimique et son état de surface ont un grand rôle. C'est à ce niveau qu'interviennent les transferts d'électrons entre le circuit électrique et les ions de la solution aqueuse.

En particulier, le phénomène de diffusion va être responsable de la limitation de la croissance de l'intensité qui ne peut pas raisonnablement diverger. On observera ainsi un *palier de diffusion* lié à la vitesse limitée du phénomène de diffusion. Par exemple, on peut voir à la figure 4, la mise en évidence du palier de diffusion relatif à l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} au contact d'une électrode de platine. Dans ce cas, la limitation de l'intensité est liée à la diffusion des ions Fe^{2+} vers l'électrode de platine à la surface de laquelle s'effectue le transfert des électrons. L'intensité anodique de diffusion sera proportionnelle à la concentration en ions fer +II : $i_{a,\text{diff}} = k[\text{Fe}^{2+}]$.

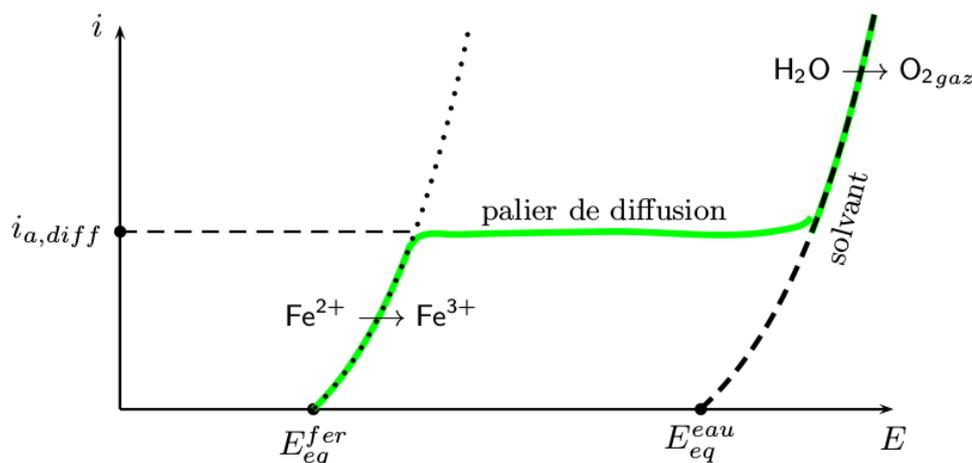


FIGURE 4 – Influence de la diffusion et du solvant.

On peut voir également sur la figure 4 le rôle que peut jouer le solvant : l'eau pourra aussi s'oxyder selon $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ à l'anode ou encore se réduire à la cathode selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$. Ici, lorsque l'oxydation du solvant entre en jeu, le nombre de moles de solvant disponible au niveau de la surface de l'électrode étant nettement plus élevé que le nombre de moles de soluté, on retrouve une phase de croissance de l'intensité. Les courbes intensités/potentiel des couples du solvant sont pour cette raison appelées *murs du solvant* et définissent son domaine pratique où il peut être utilisé sans être oxydé ou réduit électrochimiquement. Ce domaine est aussi qualifié de *domaine d'inertie électrochimique du solvant*.

1.5 Système rapide et système lent

L'on peut voir sur la figure 5 que, aux environs du potentiel d'équilibre, les courbes peuvent présenter deux aspects : sur la figure de gauche, seul le point de courant nul est point d'inflexion de la courbe. L'intensité du courant anodique ou du courant cathodique augmentera très vite pour une valeur différente du potentiel d'équilibre. Le système sera qualifié de rapide. Cette situation correspond à des transformations relativement simples dans la structure de l'oxydant en réducteur ou du réducteur en l'oxydant, et à des électrodes facilitant le transfert d'électrons.

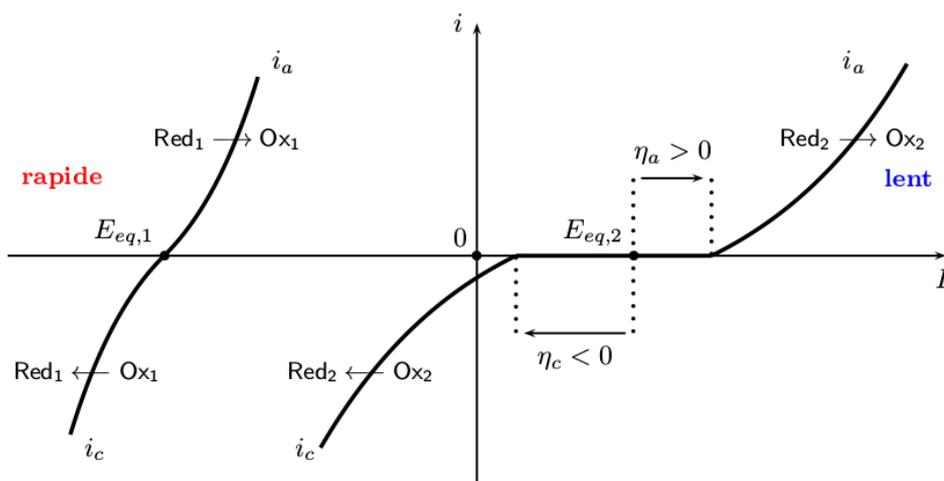


FIGURE 5 – Système rapide - système lent

À l'inverse, lorsqu'il y a trois points d'inflexion, le système est qualifié de lent. La transformation d'une forme en l'autre est beaucoup plus complexe, ce qui se traduit par une cinétique très lente du transfert des électrons, l'intensité sera très faible, voire nulle. On observera un palier d'intensité nulle. Il faudra que le

potentiel d'électrode E soit notablement différent de $E_{\text{éq}}$ pour que l'intensité devienne significative. L'écart au potentiel d'équilibre pour obtenir un courant notable est appelé *surtension*. On parle de surtension anodique η_a et de surtension cathodique η_c . En notant $E_{a,\text{seuil}}$ et $E_{c,\text{seuil}}$ les potentiels nécessaires pour observer respectivement un courant anodique et cathodique significatif, on peut écrire :

$$\eta_a = E_{a,\text{seuil}} - E_{\text{éq}} > 0 \quad \eta_c = E_{c,\text{seuil}} - E_{\text{éq}} < 0$$

2 Utilisation des courbes intensité-potentiel

2.1 Potentiel mixte

L'aspect thermodynamique d'une réaction permet de prévoir si elle est possible ou non. Pour un certain nombre de réaction thermodynamiquement favorisé, la cinétique de la réaction peut conduire à un blocage de l'avancement. Considérons l'exemple du magnésium solide Mg(s) plongé dans une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$). Les couples mis en jeu sont ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg(s)}$) et ($\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$), de potentiels standard respectifs $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$ et $E_2^\circ = -2,37 \text{ V}$. La réaction que l'on prévoit est donc :

▷

L'allure des courbes intensité-potentiel est présentée sur la figure 6.

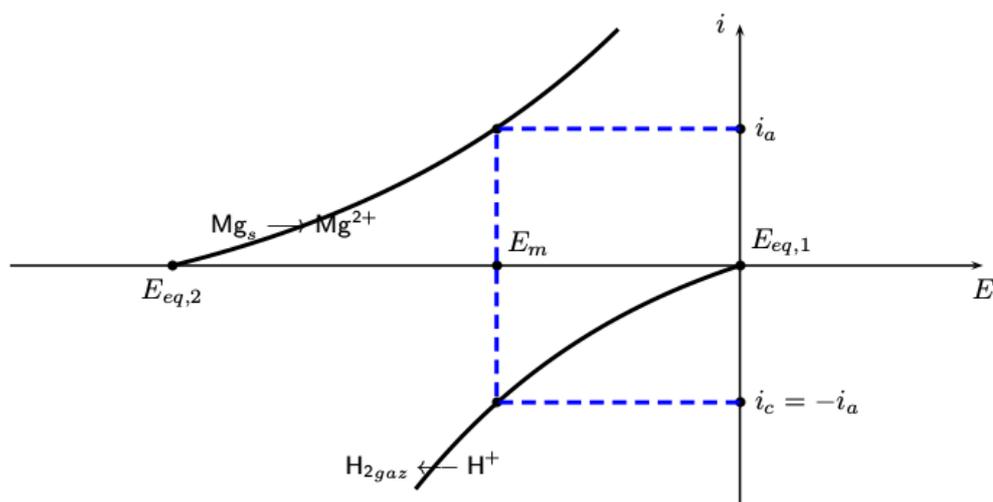


FIGURE 6 – Détermination graphique du potentiel mixte

Parce que les deux réactions d'oxydation et de réduction doivent se faire avec la même intensité, le courant anodique ($i_a > 0$) doit correspondre au courant cathodique ($i_c < 0$) :

$$i_a = -i_c$$

A partir des courbes intensité-potentiel, on peut donc prévoir que la réaction envisagée par la thermodynamique va effectivement se dérouler parce qu'il existe un potentiel E_m , appelé *potentiel mixte* du système réactionnel, tel que l'on peut avoir $i_a = -i_c$. Ce potentiel mixte se détermine graphiquement comme on peut le voir sur la figure 6.

2.2 Blocage cinétique

Lorsque l'on plonge du zinc solide Zn(s) dans une solution d'acide chlorhydrique, on peut être surpris par l'absence de réaction. En effet, le couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ possède un potentiel standard $E_3^\circ = -0,76 \text{ V}$ qui est bien inférieur à celui du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ qui est $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$. On aurait dû observer la réaction :



L'explication s'obtient en observant les courbes intensité-potentiel correspondantes, voir la figure 7. On observe qu'il existe une surtension $\eta_c = -0,80 \text{ V}$ importante pour la réduction de H^+ lorsque le transfert électronique s'effectue sur le zinc. Cette surtension traduit une cinétique très lente qui est la cause de l'absence de réaction. En revanche, si l'on plonge dans l'acide en même temps que le zinc un fil de platine, on observe immédiatement qu'il y a réaction.

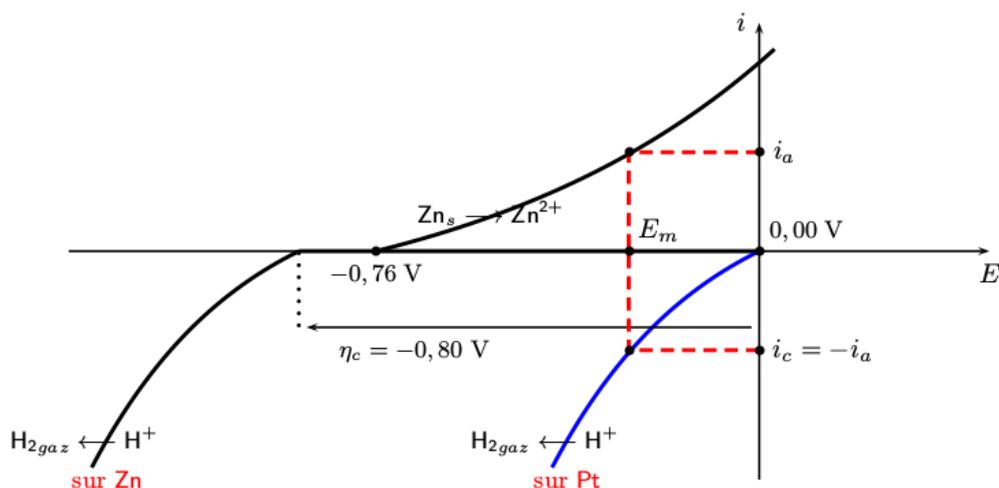


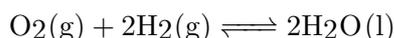
FIGURE 7 – Un exemple de blocage cinétique

C'est sur l'électrode de platine que va s'effectuer le transfert électronique, celui-ci étant alors cinétiquement très favorisé en raison de la surtension du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ quasiment nulle sur le platine. Sur le graphique de la figure 7, on peut observer l'existence d'un potentiel mixte E_m pour lequel on a $i_a = -i_c$. La réaction d'oxydation du zinc métallique par les ions hydroniums de l'acide chlorhydrique s'effectue.

3 Conversions énergie chimique - énergie électrique

3.1 Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : la pile électrochimique

Nous allons prendre l'exemple de la pile à combustible pour laquelle de nombreuses recherches sont conduites actuellement afin de produire de l'énergie électrique dans des générateurs facilement transportables. Cette pile est basée sur la réaction de synthèse de l'eau :



associée aux deux couples de l'eau ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) et (H_2/H^+) :

▷

La tension à vide théorique maximale correspond à la différence des potentiels standard rédox entre

$E_5^\circ = 1,23 \text{ V}$ et $E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$. On ne pourra pas obtenir une différence de potentiel supérieure (dans les conditions standard). Le graphique des courbes intensité-potentiel est donné à la figure 8.

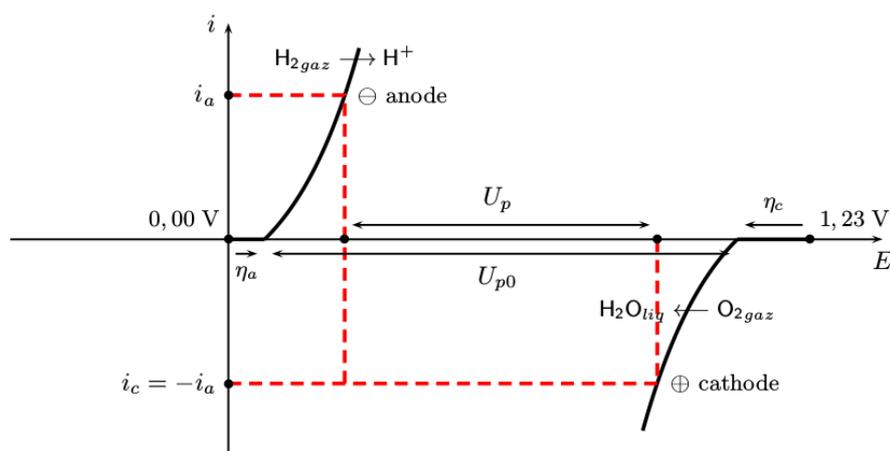


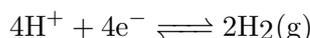
FIGURE 8 – Tension à vide d'une pile

Lorsque la pile ne débite pas, sa tension à vide U_{p0} , encore appelée *force électromotrice*, est obtenue sur le graphique pour $i_a = -i_c = 0$. On en déduit que $U_{p0} = E_5^\circ - E_1^\circ - (|\eta_c| + \eta_a)$. En revanche, pour une intensité i débitée, on aura une tension délivrée inférieure à cette valeur ($U_p \leq U_{p0}$).

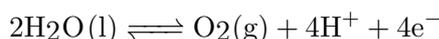
3.2 Conversion d'énergie électrique en énergie chimique

Nous allons étudier une réaction forcée, conduisant à la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, en prenant la réaction inverse de celle étudiée dans la section précédente : l'électrolyse de l'eau. L'eau relativement pure n'est pas très conductrice. On acidifie l'eau au moyen d'un acide comme l'acide sulfurique par exemple. Si on utilisait de l'acide chlorhydrique, on risquerait de former du dichlore. C'est pourquoi, on utilise plutôt de l'acide sulfurique.

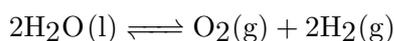
La thermodynamique nous indique que le sens de réaction est celui de la synthèse de l'eau, comme on vient de le voir dans le cas de la pile à combustible. Pour réaliser la réaction inverse et produire du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ et du dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$, il faut apporter de l'énergie. Ici, ce sera un apport d'énergie électrique provenant d'un générateur qui va faire passer le courant. Ce courant va provoquer les deux réactions suivantes :



est une réduction se produisant à la cathode de signe $-$ et



à l'anode de signe $+$. La tension nécessaire pour réaliser l'électrolyse dont le bilan est :



se lit sur le graphique de la courbe intensité-potentiel de la figure 9.

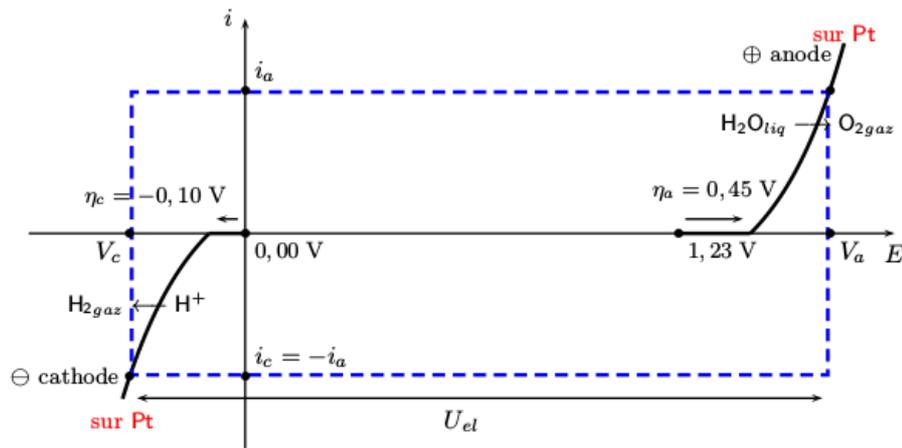


FIGURE 9 – Electrolyse de l'eau

La tension théorique minimale correspond à la différence des potentiels standard $E_5^\circ - E_1^\circ = 1,23 \text{ V}$ mais si le générateur imposait cette tension, aucune production de $\text{H}_2(\text{g})$ et de $\text{O}_2(\text{g})$ ne serait observée. Il faut compenser les surtensions anodique et cathodique. De plus, le passage du courant d'intensité $i = i_a = -i_c$ impose une chute de potentiel correspondant à ri où r est la résistance de la solution aqueuse dans laquelle on fait passer le courant d'intensité i . On a donc :

$$U_{el} = V_a - V_c = E_5^\circ - E_1^\circ + \eta_a + |\eta_c| + ri$$

4 Phénomène de corrosion humide

4.1 Définitions et classification

4.1.1 Définitions

Le phénomène de corrosion :

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Corrosion humide :

On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). La corrosion constitue alors un phénomène électrochimique dans lequel l'oxygène de l'air intervient systématiquement (l'eau est régulièrement un oxydant trop faible et trop lent pour être le seul responsable de la corrosion des principaux métaux).

4.1.2 Classification des différents types de corrosion humide



On distinguera les différents types de corrosion :

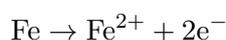
- corrosion uniforme : toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution (sous forme de cations) soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.
- corrosion différentielle par hétérogénéité du support (corrosion galvanique) : liée à la formation de liaisons électriques entre deux métaux différents (par exemple Fe/Zn ou Fe/Cu)
- corrosion différentielle par hétérogénéité du milieu (aération différentielle) :
On réalise une pile dans laquelle deux électrodes identiques de fer plongent dans deux solutions différentes de Fe^{2+} , l'une concentrée à droite et l'autre diluée à gauche, le circuit électrique étant fermé par un pont électrochimique (gel contenant un électrolyte, type NH_4^+ , NO_3^-) :

▷

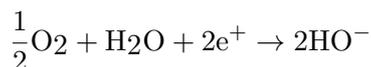
Pile d'Evans

Réalisons la pile suivante : deux électrodes identiques en fer plongent dans deux solutions identiques de NaCl reliées par un pont électrochimique. La solution du compartiment de gauche a été portée à ébullition pour en chasser l'air alors que l'on fait barboter de l'air dans la solution du compartiment de droite.

On met en évidence la formation d'ions Fe^{2+} dans le compartiment de gauche selon



Dans le compartiment de droite, on constate, grâce à la phénolphtaléine, que la solution devient basique. On envisage donc la réduction du dioxygène au contact du fer selon



Pile d'Evans :

On constate que c'est dans la zone la moins oxygénée que le fer se corrode. Ce phénomène est très général et se manifeste en présence d'une aération différentielle (la concentration en dioxygène est alors différente d'une région à l'autre).

4.2 Protection contre la corrosion

4.2.1 Passivation

Dans le cas de l'aluminium, du zinc, du cuivre ou d'autres métaux, une couche superficielle et imperméable d'oxyde se forme spontanément et rapidement dans l'air, empêchant l'oxydation de se poursuivre.

Dans le cas du fer, la couche d'oxyde qui se forme n'est pas assez imperméable et ne protège pas efficacement le métal. L'acier ordinaire est un alliage de fer et de carbone contenant de 0,15 % à 0,85 % (en masse) de carbone; la présence de carbone améliore beaucoup les propriétés mécaniques du fer sans pour autant réduire sa vulnérabilité à la corrosion. En revanche, si l'on ajoute du chrome au fer, l'alliage obtenu résiste beaucoup mieux à la corrosion. Dès que le pourcentage massique en chrome dépasse 12 % environ, on obtient de l'acier inoxydable. En général, les aciers inoxydables contiennent, en plus du chrome, des métaux comme le nickel ou le molybdène; le chrome et le nickel coûtant cher, les aciers inoxydables sont réservés à des usages particuliers. 85 % de l'acier utilisé est donc de l'acier ordinaire qu'il est nécessaire de protéger contre la corrosion.

4.2.2 Revêtement

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, on évite ce contact en revêtant la surface métallique d'une couche imperméable, soit en déposant un revêtement, soit en traitant chimiquement la surface pour qu'une couche protectrice se forme.

4.2.3 Protection par une anode artificielle

Le fer est corrodé là où il joue le rôle d'une anode fournissant les électrons nécessaires à la réduction des agents de corrosion, tels que le dioxygène. Pour le protéger, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue désormais le rôle de cathode; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Il suffit, pour cela, de le relier à un métal plus réducteur que lui qui subit l'oxydation à sa place. On constate qu'il y a consommation du métal de l'anode, au cours de la corrosion de celle-ci, aussi parle-t-on d'anode sacrificielle.

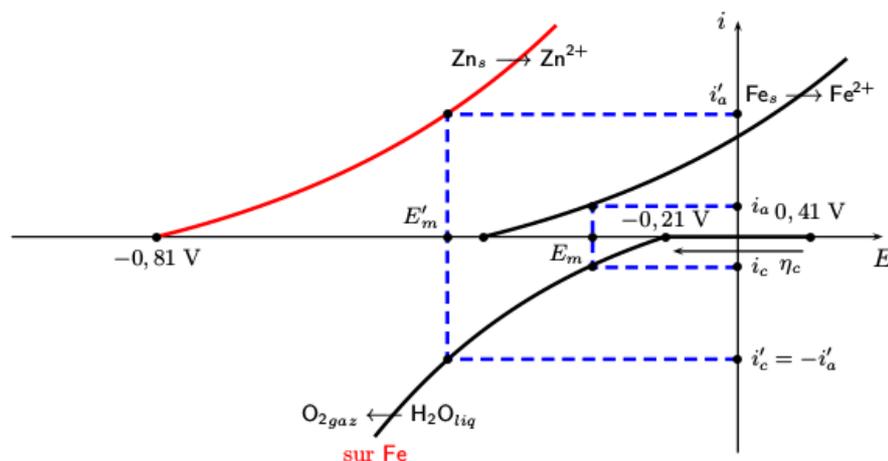


FIGURE 10 – Protection du fer



4.2.4 Protection électrochimique

- Protection cathodique : on relie le fer à protéger au pôle négatif d'un générateur électrique de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer, le pôle + étant relié à une anode inerte.
- Protection anodique : cette fois-ci le fer est relié au pôle positif d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivation du fer, le pôle - étant relié à une cathode inerte.

