

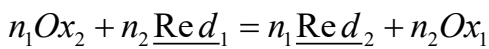
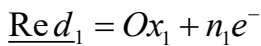
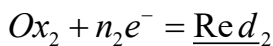
Prévision des réactions spontanées à la surface d'une électrode sous courant nul. Tension mixte d'abandon.

Prévision thermodynamique

Lorsqu'il existe à une interface électrode / solution aqueuse, qui n'est pas parcourue par un courant, des espèces susceptibles de participer à deux couples redox, Ox_1 / Red_1 de potentiel thermodynamique E_{th1} et Ox_2 / Red_2 de potentiel E_{th2} tels que $E_{th2} > E_{th1}$ une réaction d'oxydoréduction spontanée entre les espèces Ox_1 et Red_2 **est possible du point de vue thermodynamique** (variation d'enthalpie libre négative, égale à

$-n_1 n_2 F (E_{th2} - E_{th1})$), selon: $E_{th2} > E_{th1} \Rightarrow n_1 Ox_2 + n_2 Red_1 \rightarrow n_2 Ox_1 + n_1 Red_2$

La réaction d'oxydoréduction précédente est le bilan de deux réactions électrochimiques simultanées à l'interface métal / solution, la réaction de réduction de l'espèce Ox_2 et celle d'oxydation de l'espèce Red_1 :



Deux réactions redox vont donc avoir lieu simultanément à la surface du métal, le potentiel d'équilibre est celui pour lequel le courant global est nul.

$$i = i_a + i_c = n \times F \times S \times (v_{ox} - v_{red}) = 0$$

Au potentiel d'équilibre, les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue.

$$\Rightarrow i_a = -i_c$$

Dans ce cas, un seul potentiel est défini, le **potentiel ou tension mixte** $E_{i=0}$ qui correspond au point de **fonctionnement** du circuit.

$$E_{th1} < E_{i=0} < E_{th2}$$

Le point de fonctionnement de l'ensemble du système, correspond à deux points (que l'on trouve sur la courbe courant-potentiel (E,I) de chaque électrode) de telle sorte que les valeurs des courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue.

Influence de la cinétique des réactions

La valeur prise par la tension d'abandon dans l'intervalle $[E_{th1}, E_{th2}]$ dépend des cinétiques des deux réactions électrochimiques simultanées qui mettent en jeu au moins **des processus de transfert électronique** à l'interface électrode / solution et **des processus de transport de matière** dans la solution pour les espèces dissoutes produites ou consommées à l'interface.

Selon la nature de l'électrode, celle de la solution et les conditions expérimentales d'étude, qui influent sur les vitesses des deux réactions, la **tension mixte** peut être plus ou moins proche de l'un ou l'autre des potentiels thermodynamiques. Elle peut parfois être pratiquement confondue avec le potentiel thermodynamique de l'un des couples redox et présenter les caractéristiques d'une tension d'équilibre.

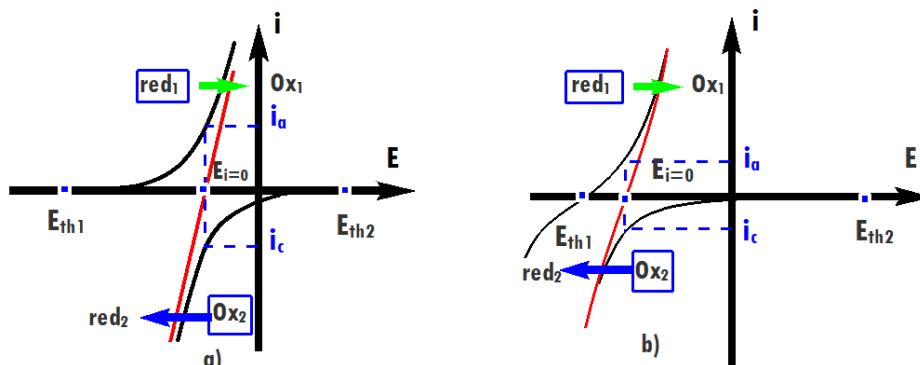
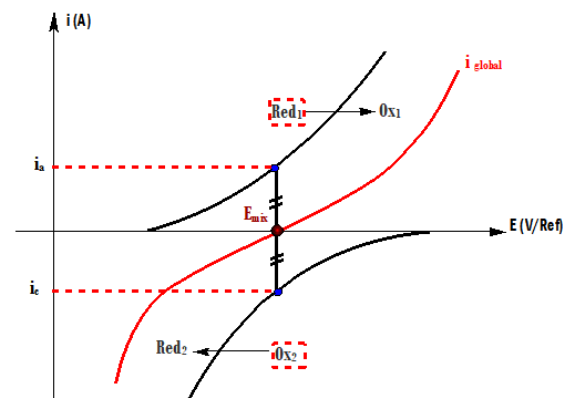
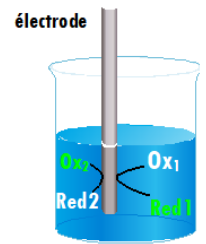


Fig. 1: Exemples de tension mixte à l'abandon définie selon $i_a + i_c = 0$. a) cinétiques identiques pour les

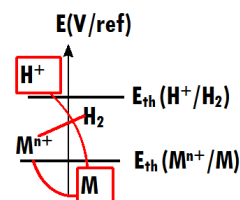
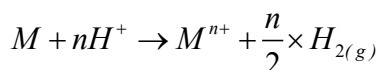
Exemples de tension mixte

Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal M est son oxydation spontanée au contact d'une solution, formant une espèce dissoute (M^{n+} par exemple en solution acide), couplée à la réduction d'un oxydant qui peut être le proton, l'eau, du dioxygène dissous ou un ion oxydant (Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ par exemple).

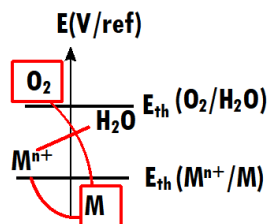
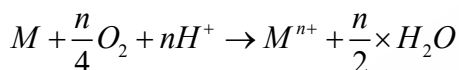
Le bilan d'oxydoréduction pour la corrosion d'un métal en milieu acide peut ainsi s'écrire :

$$E_{th}(M^{n+}/M) < E_{th}(H^+/H_{2(g)})$$



et pour la corrosion d'un métal en milieu oxygéné:

$$E_{th}(M^{n+}/M) < E_{th}(O_2/H_2O)$$



Le risque de corrosion d'un métal peut être évalué du point de vue thermodynamique. On définit en effet sur le diagramme potentiel-pH de l'élément correspondant le domaine d'immunité (domaine de stabilité du métal), le domaine de corrosion (domaine de stabilité des formes oxydées solubles du métal) et le domaine de passivation (domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes métalliques).

La superposition du diagramme potentiel-pH du métal et de celui de l'eau permet de prévoir les risques de corrosion du métal avec réduction simultanée du proton, de l'eau ou du dioxygène dissous.

Lorsque la corrosion d'un métal est possible thermodynamiquement, ce sont les cinétiques (liées aux constantes de vitesse et aux conditions expérimentales) respectives de la réaction d'oxydation du métal et de la réaction simultanée de réduction de H^+ , H_2O ou O_2 ... qui fixent conjointement la vitesse de corrosion du métal.

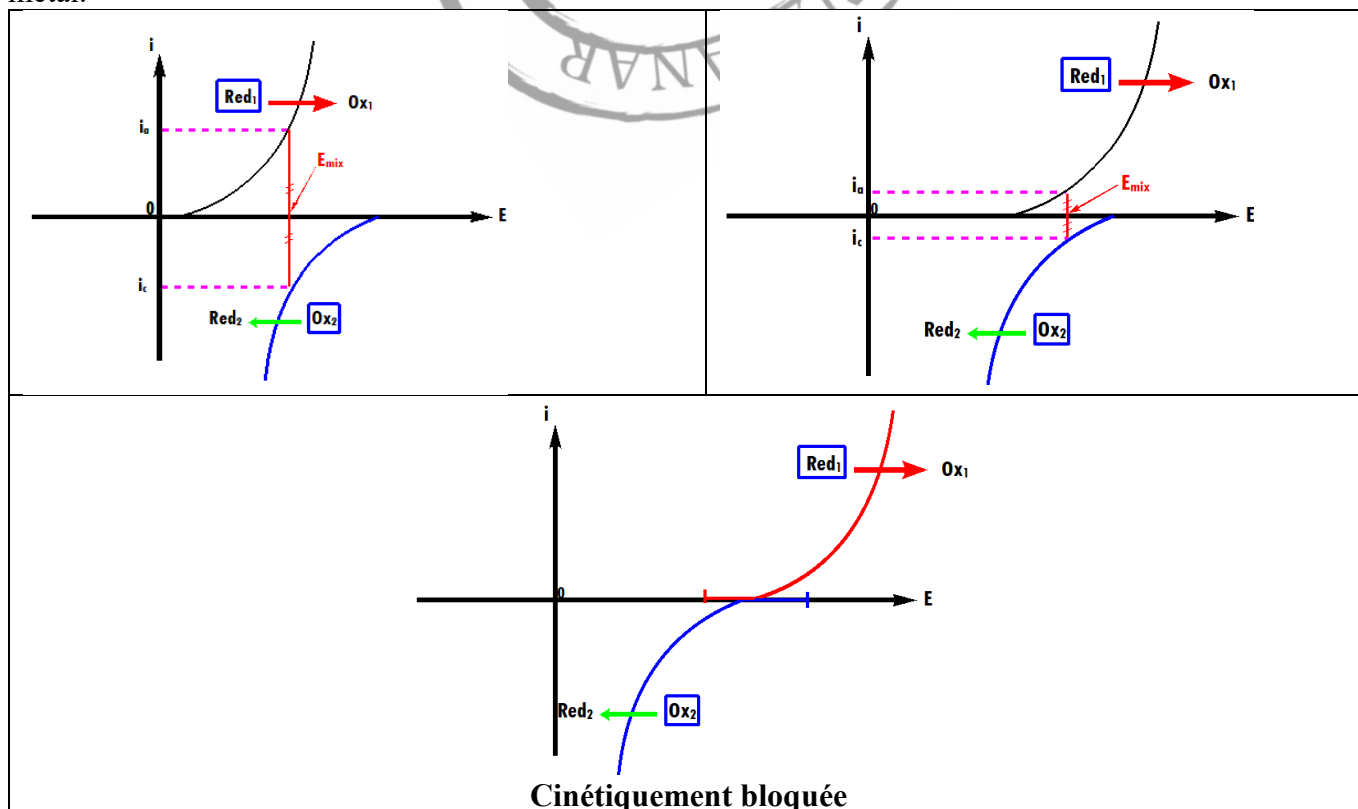


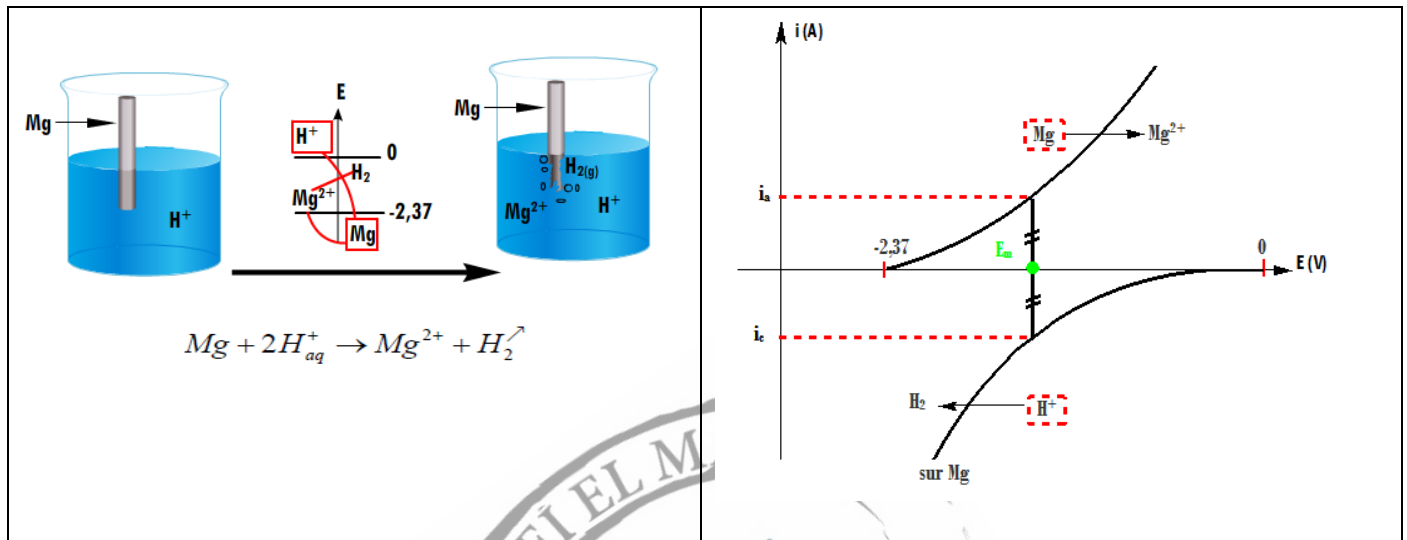
Fig. 2: Influence des cinétiques relatives des deux demi-réactions électrochimiques sur la vitesse la réaction globale

Les processus de corrosion sont dommageables pour les pièces et structures métalliques. L'étude de la corrosion et des moyens de protection contre la corrosion est en conséquence largement développée dans les laboratoires ainsi qu'en milieu industriel.

Exemples 1 : action des acides sur les métaux

Considérons une lame de Mg plongeant dans une solution acidifiée.

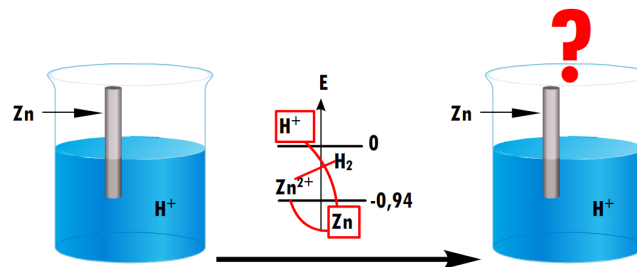
Aucun potentiel n'est appliqué et le système à l'abandon



Deux réactions redox vont donc avoir lieu à la surface du métal dont le potentiel mixte correspondra à l'égalité des courants anodique et cathodique.

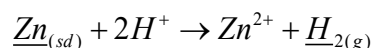
Exemple 2 : action des acides sur les métaux

Considérons une lame de Zn plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique



$$E_{(i=0)}(Zn^{2+} / Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+} / Zn) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Zn^{2+}])$$

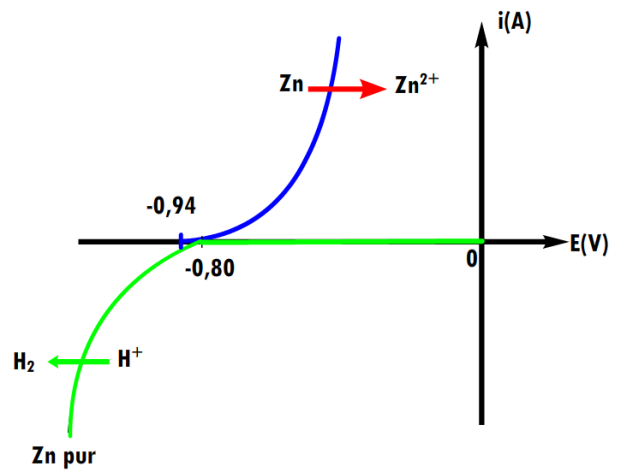
$$E_{(i=0)}(Zn^{2+} / Zn) = -0,76 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}(10^{-6}) = -0,94 \text{ V}$$



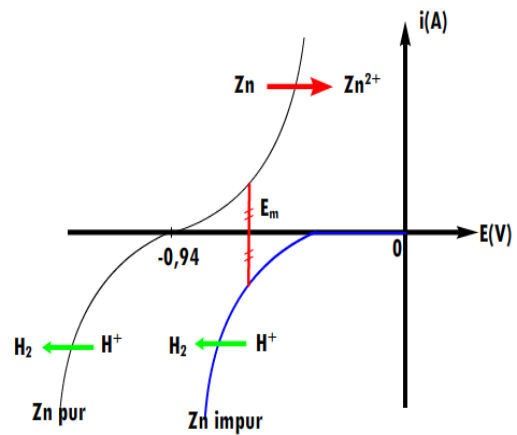
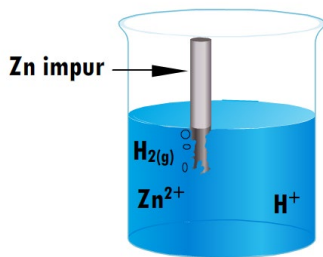
Comment expliquer l'absence de réaction ?

On observe qu'il existe une surtension cathodique $\eta_c = -0,80 \text{ V}$ important pour la réduction de H^+ lorsque le transfert électronique s'effectue sur le zinc.

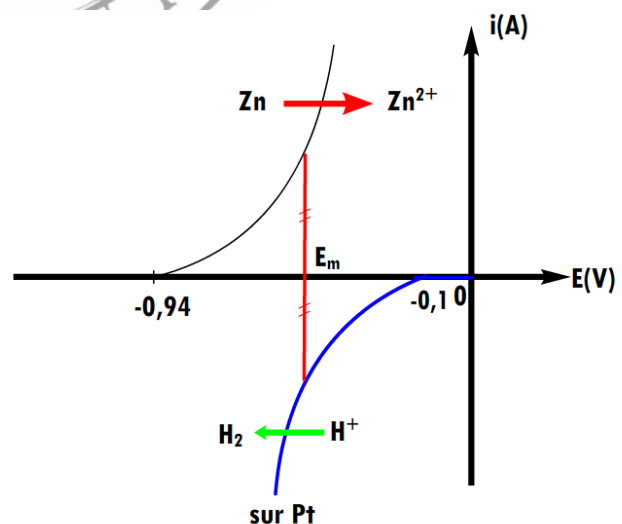
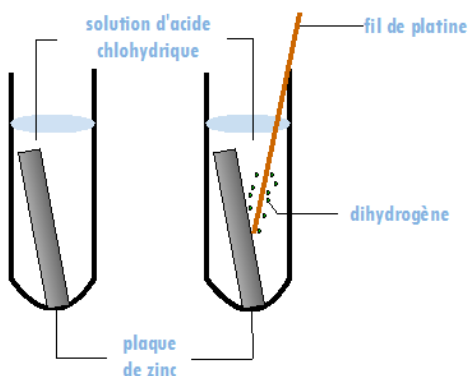
La réaction est possible thermodynamiquement mais bloqué cinétiquement



Sur du zinc divisé ou impur, la surtension diminue valeur absolue jusque vers -0,5 V. Le zinc impur subit la corrosion selon



Si on touche la plaque de zinc avec un fil de platine, on observe que le zinc est attaqué et un dégagement de dihydrogène sur le platine.



C'est sur l'électrode de platine que va s'effectuer le transfert électronique et celui-ci sera cinétiquement très favorisé.

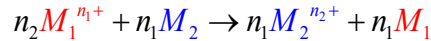
Cémentation électrochimique

L'existence d'une tension mixte peut être mise à profit pour déposer un métal sur un autre métal sans apport d'énergie électrique extérieure, selon un processus de cémentation électrochimique.

La cémentation est une réaction d'oxydoréduction spontanée entre deux couples redox $M_1^{n_1+}/M_1$ et $M_2^{n_2+}/M_2$ en phase hétérogène.

Dans l'hypothèse où E_{th2} est inférieur à E_{th1} , le métal M_2 mis au contact d'une solution contenant le cation $M_1^{n_1+}$ est susceptible thermodynamiquement de s'oxyder en $M_2^{n_2+}$ avec dépôt simultané du métal M_1 à sa surface, selon le bilan chimique d'oxydoréduction :

$$E_{th2} < E_{th1}$$



Les réactions de cémentation sont utilisées afin d'épurer des bains d'électrolyse et de récupérer certains métaux dans les effluents industriels.

Exemple 1 : Si on plonge une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre (+II) à 1 mol L⁻¹ dans l'acide sulfurique (pH = 0). On constate alors qu'immédiatement, la lame de zinc se recouvre de cuivre, puis la couleur de la solution s'estompe, de plus en plus lentement. Aucun dégagement gazeux notable n'est observé, ce qui exclue toute intervention des couples redox de l'eau.



Données :

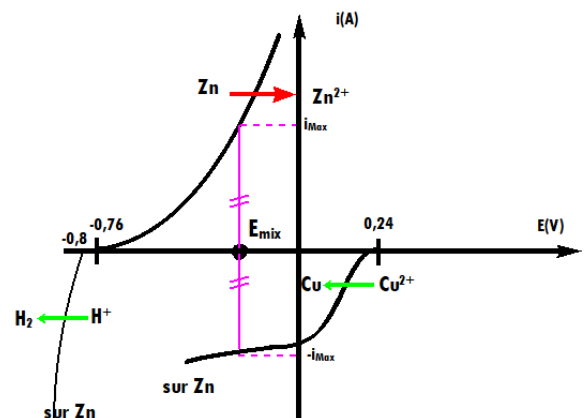
$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(sd)}) = 0,34 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(sd)}) = -0,76 \text{ V}$ (couple rapide sur Zn)

Surtension cathodique « à vide » du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(sd)}$ sur zinc : $\eta_{0,c} = -0,1 \text{ V}$

Représentons les courbes intensité-potential de ces couples pour interpréter ces observations

$$\begin{cases} E_{(i=0)}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + 0,03 \times \log_{10}(1) = -0,76 \text{ V} \\ E_{(i=0)}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \times \log_{10}(1) = 0,34 \text{ V} \end{cases}$$

- La branche cathodique correspond à la réduction des ions Cu^{2+} (couple Cu^{2+}/Cu).
- La branche anodique correspond à l'oxydation du zinc (couple Zn^{2+}/Zn).

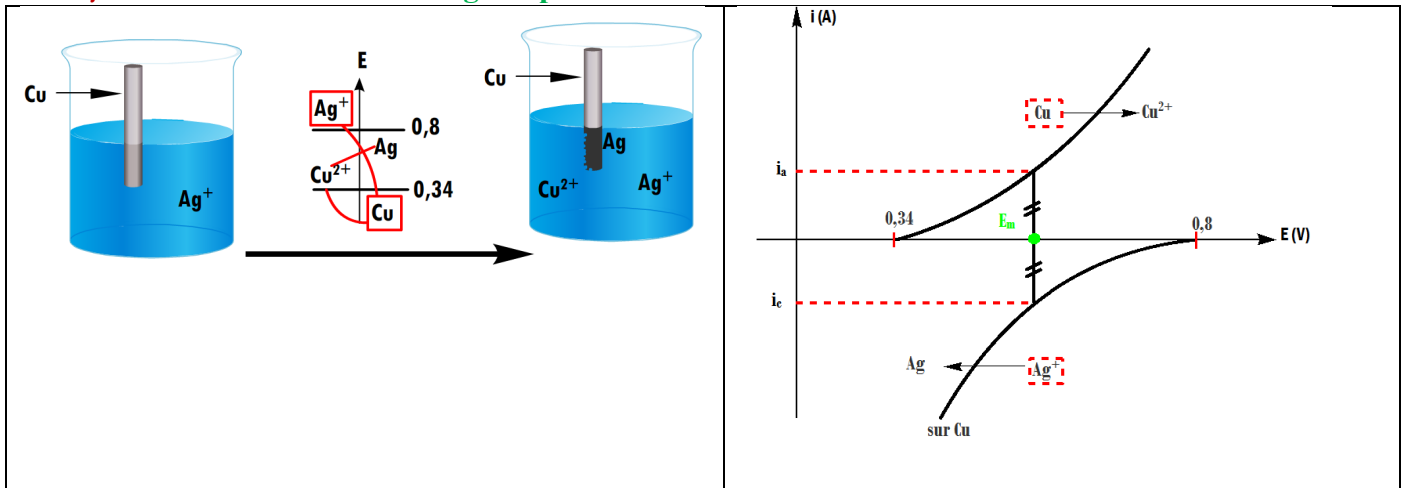


Au potentiel d'équilibre, les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue.

$$\Rightarrow i_a = |-i_c|$$

Dans ce cas, un seul potentiel est défini, le **potentiel mixte** E_{mix} qui correspond **au point de fonctionnement** du circuit.

Exemple 2 : la cémentation de Ag^+ en présence du cuivre



Prévision des réactions spontanées aux électrodes d'un générateur électrochimique en décharge

Chaîne électrochimique sous courant

Un courant électrique i est un déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique : charges électroniques dans les électrodes et charges portées par les ions dans les solutions d'électrolytes.

Aux interfaces électrode / électrolyte, les réactions électrochimiques mettant en jeu des électrons et des ions assurent la continuité entre les deux modes de conduction électrique.

Polarités des électrodes

Le pôle (+) d'une chaîne électrochimique parcourue par un courant est l'électrode dont la tension relative est la plus élevée. Le pôle (-) est l'autre électrode.

Polarisations des électrodes

La tension E de l'électrode qui est traversée par un courant est modifiée par rapport à sa valeur à l'abandon $E_{i=0}$.

La différence $E - E_{i=0}$ qui traduit la variation de tension due au passage du courant est appelée polarisation d'électrode.

Les tensions d'électrode E et $E_{i=0}$ sont mesurables par rapport à une électrode de référence et la polarisation de l'électrode $E - E_{i=0}$ s'en déduit facilement.

Anode, cathode

Une électrode qui est le siège d'une oxydation (production d'électrons à l'interface électrode / solution) est appelée anode. Sa tension sous courant E est alors supérieure à la tension d'abandon $E_{i=0}$ de cette électrode.

Une électrode qui est le siège d'une réduction (consommation d'électrons à l'interface) est appelée cathode et sa tension sous courant E est inférieure à la tension d'abandon $E_{i=0}$.

Dans une solution électrolytique parcourue par un courant, le champ électrique est toujours orienté de **l'anode vers la cathode**. L'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions (chargés négativement) sous l'effet du champ électrique et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations (chargés positivement).

Il est important de noter que les termes d'anode et de cathode ne sont pas liés aux polarités des électrodes dans une chaîne électrochimique mais au sens de passage du courant dans cette chaîne.

ddp aux bornes d'une chaîne sous courant

Grandeur prise positive par convention, égale à la différence des tensions des deux électrodes parcourues par le courant, notée U : $U = E^{(+)} - E^{(-)}$

Caractéristique i , U d'une chaîne

C'est la courbe représentant la relation expérimentale entre le courant qui traverse la cellule et la ddp aux bornes de la cellule. Les deux grandeurs sont prises positives par convention.

Caractéristique i , E d'une électrode dans une chaîne

La caractéristique i , E est la courbe courant-tension relative à **une électrode de la chaîne**.

Le signe du courant d'électrode est fixé par la convention des électrochimistes, celui de la tension d'électrode dépend de la nature de l'interface électrode / solution et du choix de l'électrode de référence.

Types de fonctionnement d'une chaîne

Une chaîne peut fonctionner en générateur électrochimique lorsqu'elle débite un courant dans un circuit résistif extérieur en transformant spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique ou en récepteur (électrolyseur ou générateur électrochimique en charge) lorsqu'elle est alimentée par un générateur externe qui lui fournit de l'énergie électrique permettant ainsi des transformations non spontanées d'espèces chimiques aux interfaces électrode / solution électrolytique.

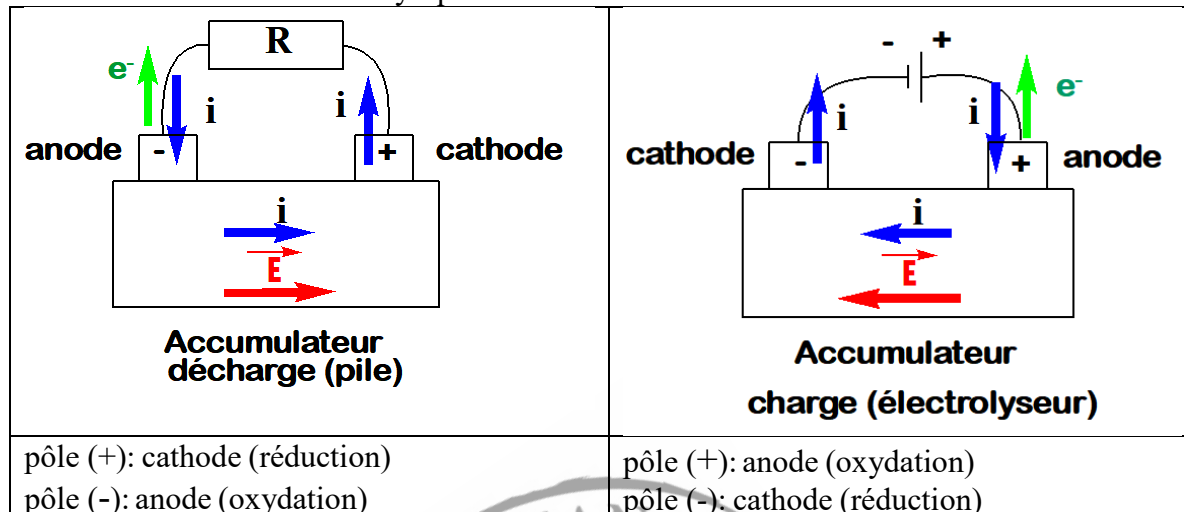


Fig. : Schémas de fonctionnement d'une chaîne électrochimique

Générateur électrochimique en décharge

Définition

Une chaîne électrochimique dont la *fem* n'est pas nulle peut débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur. Elle fonctionne alors comme générateur électrochimique en décharge. Il s'agit d'une pile ou d'un accumulateur en décharge.

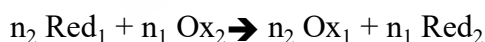
Une chaîne électrochimique dont la *fem* n'est pas nulle peut débiter un courant lorsqu'elle est reliée à un circuit résistif extérieur. Elle fonctionne alors comme générateur électrochimique en décharge. Il s'agit d'une pile ou d'un accumulateur en décharge.

Des réactions électrochimiques spontanées ont lieu aux deux électrodes de la chaîne,

Réaction d'oxydation à la surface de l'électrode pôle (-) du générateur : $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + n_1 e^-$

et réaction **de réduction** à la surface de l'électrode pôle (+): $\text{Ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{Red}_2$

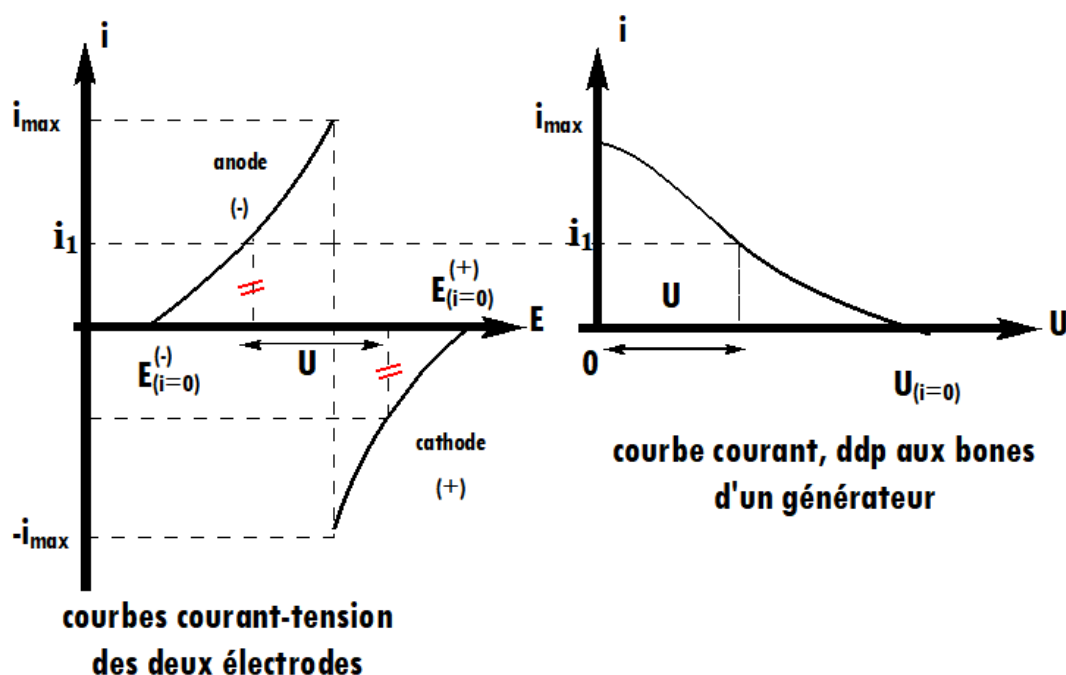
Le bilan chimique de la décharge du générateur est obtenu en sommant les réactions précédentes multipliées respectivement par n_2 et n_1 :



Une pile ou un accumulateur en décharge convertit en énergie électrique l'enthalpie libre de la réaction bilan précédente lorsque la décharge s'effectue dans des conditions proches de la réversibilité thermodynamique ($i \approx 0$).

Caractéristiques i , E des électrodes et caractéristique i , U de la chaîne

Les allures des caractéristiques stationnaires¹ des deux électrodes et de la chaîne complète sont représentées sur les Figures ci-dessous :



ddp aux bornes du générateur

La ddp aux bornes d'un générateur en décharge peut être exprimée en fonction de sa fem , de la différence des polarisations interfaciales des deux électrodes et de la somme des chutes ohmiques dans le (ou les) électrolyte(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et éventuellement les électrodes si elles sont peu conductrices du courant :

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = (E_{i=0}^{(+)} + \eta_c) - (E_{i=0}^{(-)} + \eta_a) - \sum R \times i$$

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = (E_{i=0}^{(+)} - E_{i=0}^{(-)}) + \eta_c - \eta_a - \sum R \times i$$

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = U_{i=0} + \eta_c - \eta_a - \sum R \times i < U_{i=0}$$

où i est pris positif. La ddp sous courant U est inférieure à la fem du générateur $U_{i=0}$.

Prévision des réactions spontanées aux électrodes d'un générateur électrochimique en décharge

Le raisonnement fondé sur la comparaison des potentiels thermodynamiques est semblable à celui décrit précédemment, à la différence près toutefois (importante puisqu'elle fonde le principe de fonctionnement des générateurs électrochimiques), que les deux couples redox mis en jeu dans la réaction bilan d'oxydoréduction sont présents, l'un à la surface de l'électrode positive du générateur (celui dont le E_{th} est le plus élevé) et l'autre à la surface de l'électrode négative (celui de E_{th} le plus faible) et non à la surface de la même électrode, comme vu précédemment pour l'établissement d'une tension mixte à l'abandon.

Voir activité du cours Ex5. Étude d'une pile

¹ Un régime stationnaire est atteint pour une électrode hors d'équilibre lorsque la tension d'électrode et le courant qui la traverse sont constants dans le temps.