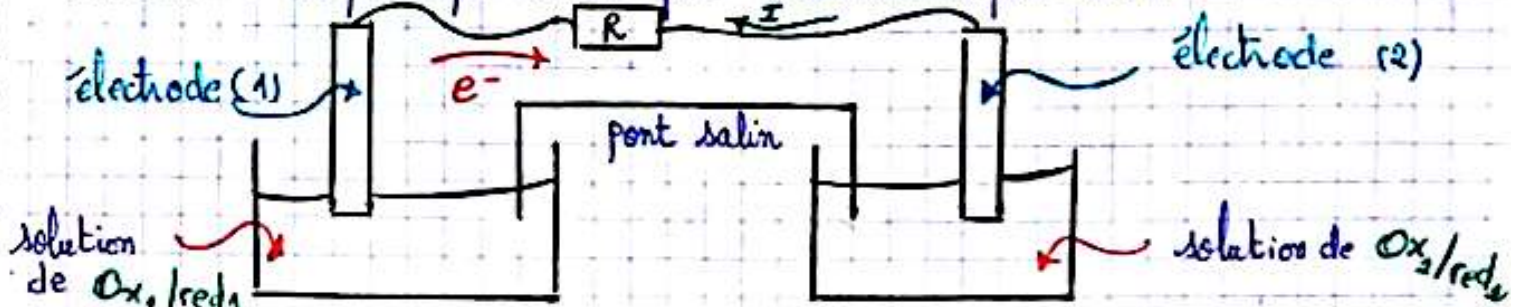# Courbes intensité-potentiel

I- Aspect thermodynamique d'une réaction rédox:

1) Pile électrochimique:

Le schéma de principe d'une pile électrochimique est:

électrode (1) électrode (2)

pont salin

solution de Ox_1/red_1 solution de Ox_2/red_2

Demi-pile ou compartiment(1)   Demi-pile ou compartiment(2)

On suppose que Ox_2 est plus fort que Ox_1

autrement, Ox_2 réagit sur red_1

Dans ce cas, l'électrode (1) est l'anode

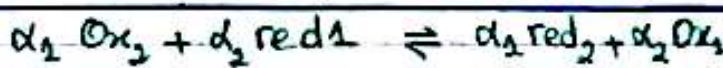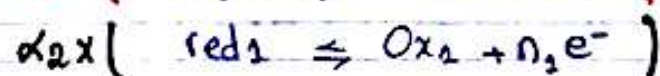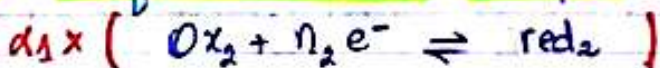l'électrode (2) est la cathode.

- **Écriture conventionnelle.**

Électrode (1) | Ox_1/red_1 ‖ Ox_2/red_2 | Électrode 2

- **Demi-réactions aux électrodes:**

- Sur l'anode, on a une réaction d'oxydation : règle de la 5ème lettre :

$$red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1 e^-$$

- Sur la cathode, on a une réaction de réduction : $Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons red_2$

- **Réaction du fonctionnement de la pile :**

$$\alpha_1 \times (\quad Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons red_2 \quad)$$
$$\alpha_2 \times (\quad red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1 e^- \quad)$$
$$\overline{\alpha_1 Ox_2 + \alpha_2 red_1 \rightleftharpoons \alpha_1 red_2 + \alpha_2 Ox_1}$$

α_1 et α_2 sont tq: $\alpha_1 n_1 = \alpha_1 n_2 = n = ppcm(n_1, n_2)$

- **Force électromotrice d'une pile:**

La fem notée e ou E est définie par: $\boxed{E = E_2 - E_1 = E_{plus\,gr} - E_{plus\,petit}}$

E_1 et E_2 désignent les potentiels des couples Ox_1/red_1 et Ox_2/red_2

Ils sont donnés par la formule de NERNST:

- $E_1 = E_1^\circ + \dfrac{RT}{n_1 F} \cdot \ln\left(\dfrac{a(Ox_1)}{a(red_1)}\right)$

- $E_2 = E_2^\circ + \dfrac{RT}{n_2 F} \ln\left(\dfrac{a(Ox_2)}{a(red_2)}\right)$

$\Rightarrow E = E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1^\circ + \dfrac{RT}{\alpha_1 n_2 F} \ln\left(\dfrac{a^{\alpha_1}(Ox_2)}{a^{\alpha_1}(red_2)}\right) - \dfrac{RT}{\alpha_2 n_1 F} \ln\left(\dfrac{a^{\alpha_2}(Ox_1)}{a^{\alpha_2}(red_1)}\right)$

But : Exprimer E en fonction du quotient Q de la réaction redox

On a :
$$Q = \dfrac{a^{\alpha_2}(Ox_1) \; a^{\alpha_1}(red_2)}{a^{\alpha_1}(Ox_2) \; a^{\alpha_2}(red_1)}$$

D'où $E = E_2^\circ - E_1^\circ + \dfrac{RT}{nF} \ln\left(\dfrac{a^{\alpha_2}(Ox_1) \; a^{\alpha_1}(red_1)}{a^{\alpha_1}(Ox_2) \; a^{\alpha_2}(red_2)}\right)$

D'où

$$E = E_1^\circ - E_2^\circ - \dfrac{RT}{nF} \ln Q \quad (1) \quad \underline{avec} : \quad F = N_A e = 96500 \, C$$

↳ Nombre de Faraday

2) Relation fondamentale de l'électrochimie

Soit l'équation bilan redox : $\alpha_1 Ox_2 + \alpha_2 red_1 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \alpha_1 red_2 + \alpha_2 Ox_1$

On a :
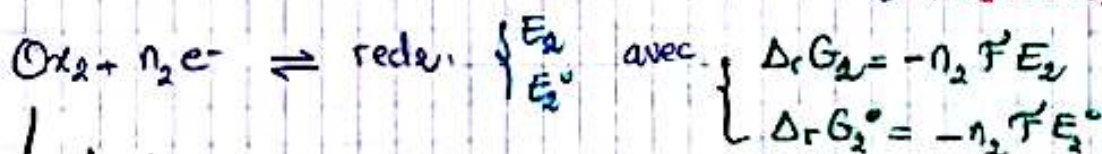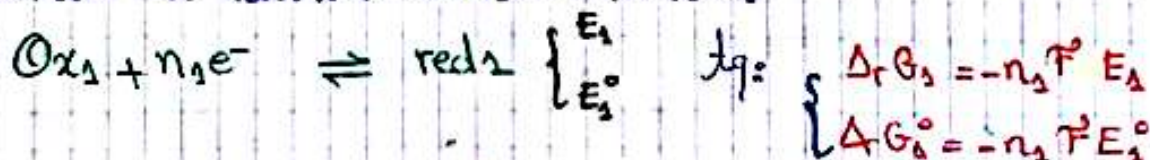$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (2)$$

Multiplions (1) membre à membre par $(-nF)$

$\Rightarrow -nFE = -nF(E_2^\circ - E_1^\circ) + RT \ln Q \quad (3)$
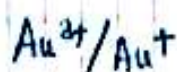
Par identification de (2) et (3), on trouve :

$$\begin{cases} \Delta_r G = -nFE = -nF(E_2 - E_1) \\ \Delta_r G^\circ = -nF(E_2^\circ - E_1^\circ) \end{cases}$$
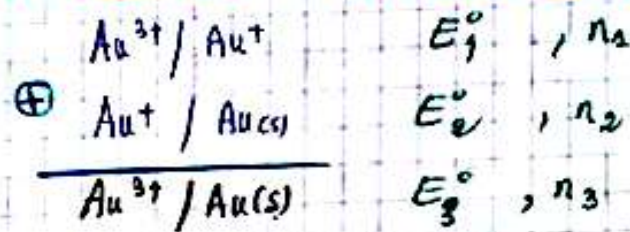
On généralise ce résultat aux demi-réactions :

$Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons red_1 \begin{cases} E_1 \\ E_1^\circ \end{cases}$ tq: $\begin{cases} \Delta_r G_1 = -n_1 F E_1 \\ \Delta_r G_1^\circ = -n_1 F E_1^\circ \end{cases}$

$Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons red_2 \begin{cases} E_2 \\ E_2^\circ \end{cases}$ avec : $\begin{cases} \Delta_r G_2 = -n_2 F E_2 \\ \Delta_r G_2^\circ = -n_2 F E_2^\circ \end{cases}$

Application : Couple de l'or : Au^{3+}/Au^+ $E_1^\circ = 1,4 \, V$

$Au^+/Au_{(s)}$ $E_2^\circ = 1,68 \, V$

- Calculer $E_3 = E_{Au^{3+}/Au(s)}$

Au^{3+} / Au^+ E_1^o , n_1

⊕ $Au^+ / Au_{(s)}$ E_2^o , n_2

_____

$Au^{3+} / Au_{(s)}$ E_3^o , n_3

(1) $Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$ $E_1^o = 1.4\,V$, $n_1 = 2$

2) $Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$ $E_2^o = 1.68\,V$, $n_2 = 1$

_____

3) $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$ E_3^o ? , $n_3 = n_1 + n_2 = 3$

Rappel :

$$R = \sum_i \alpha_i R_i \Rightarrow \Delta_r G^o(R) = \sum_i \alpha_i \Delta_r G^o(R_i)$$

$(3) = (1) + (2) \Rightarrow \Delta_r G_3^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o$

$\Rightarrow -n_3 F E_3^o = -n_1 F E_1^o - n_2 F E_2^o \Rightarrow E_3^o = \dfrac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_3}$
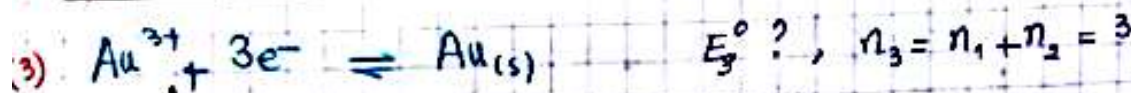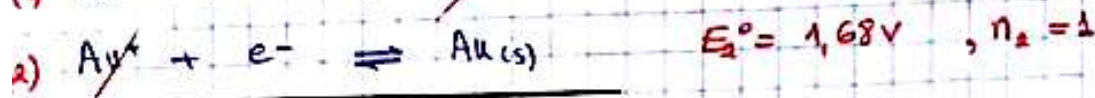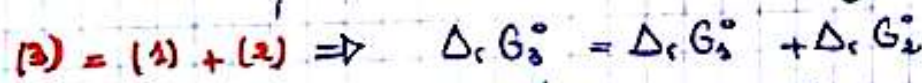
D'où $E_3^o = E^o_{Au^{3+}/Au_{(s)}} = 1,5\,V$

Généralisation :

$\begin{cases} X/Y & E_1^o ; n_1 \\ ⊕ \; Z/X & E_2^o ; n_2 \end{cases}$

_____

Z/Y E_3^o , $n_3 = n_1 + n_2$

$\Rightarrow \Delta_r G_3^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o$

$\Rightarrow -n_3 F E_3^o = -n_1 F E_1^o - n_2 F E_2^o$

$\Rightarrow E_3^o = \dfrac{n_1 E_1^o + n_2 E_2^o}{n_3}$
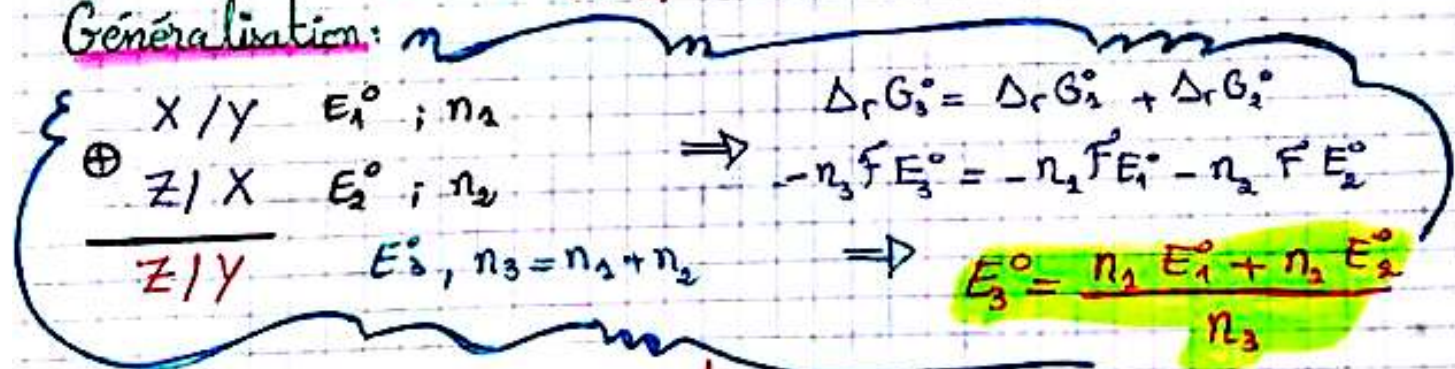
I- Aspect cinétique d'une réaction rédox :

- Le digramme E-pH permet d'effectuer l'étude thermodynamique des réactions rédox.

- Les courbes intensité-potentiel permettent d'effectuer l'étude cinétique des réaction rédox.

1) Réaction d'oxydo-réduction

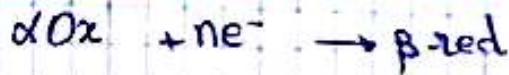Une réaction rédox est une réaction d'échange ou de transfert d'e⁻ au voisinage d'une électrode.

électrode ... solution de Ox/red ... référence.
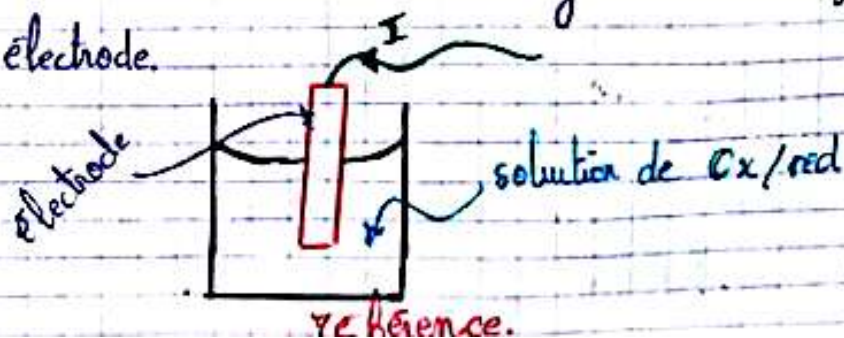
2) Vitesse d'une réaction électrochimique

- Une demi-réaction a pour équation : $\alpha\, Ox + n e^- \underset{\textcircled{2}}{\overset{\textcircled{1}}{\rightleftharpoons}} \beta\, red$

a) Vitesse de la réduction

$$\alpha\, Ox + n e^- \longrightarrow \beta\, red$$

$$V_{réd} = \left.\frac{-1}{\alpha}\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{réd} = \left.+\frac{1}{\beta}\frac{d\,n(red)}{dt}\right|_{réd}$$

b) Vitesse de l'oxydation :

$$\beta\, red \longrightarrow \alpha\, Ox + n e^-$$
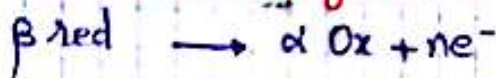
$$V_{oxydation} = \left.-\frac{1}{\beta}\frac{d\,n(red)}{dt}\right|_{oxyd} = \left.+\frac{1}{\alpha}\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{oxyd}$$

c) Vitesse de réaction :

$$d\,n(ox)\big| = d\,n(ox)\big|_{oxy} + d\,n(ox)\big|_{réd.}$$

$$\Rightarrow \left.\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{total} = \left.\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{oxy} + \left.\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{réd.}$$

On a : $\quad v = \left.-\frac{1}{\alpha}\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{td} = \left.\frac{1}{\beta}\frac{d\,n(red)}{dt}\right|_{tot}$

D'où $\quad v = -\frac{1}{\alpha}\left\{ \left.\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{oxyd} + \left.\frac{d\,n(ox)}{dt}\right|_{réd.}\right\}$

$$\Rightarrow \quad v = -v_{ox}^- + v_{red} \quad \Rightarrow \quad v = v_{réduc} - v_{oxyd}$$

On distingue 3 cas :

- **1er cas :** $\quad v_{réd.} > v_{oxyd} \Rightarrow v > 0$: On a réduction
- **2ème cas :** $\quad v_{réd.} < v_{oxyd} \Rightarrow v < 0$: On a oxydation
- **3ème cas :** $\quad v_{red} = v_{ox} \Rightarrow v = 0$: Équilibre

3) Intensité du courant :

a) Expression en fonction de la vitesse de réaction.

$$\alpha\, Ox + n e^- \rightleftharpoons \beta\, red$$

$t=0$	$n_0\,mol$	0
$t>0$	$n_0-\alpha\xi$	$\beta\xi$

$$v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d\,n(ox)}{dt} = \frac{1}{\beta}\frac{d\,n()}{dt}$$

$$\Rightarrow v = -\frac{1}{\alpha}\frac{d}{dt}(n_0-\alpha\xi) = \frac{1}{\beta}\frac{d}{dt}(\beta\xi)$$

$$\Rightarrow \quad v = \frac{d\xi}{dt}$$

Pour les e^- :

Rappel : Relation de Stœchiométrie : $\alpha_1 A_1 + a_2 A_2 = \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2$

D'où $\quad \dfrac{n(A_1)_{réagit}}{\alpha_1} = \dfrac{n(A_2)_r}{\alpha_2}$

④

D'où $\dfrac{n(ox)}{\alpha}_{réag} = \dfrac{n(e^-)}{n}_{échangées}$

$\Rightarrow n(e^-)_e = \dfrac{n}{\alpha}(\alpha \xi)$ $\Rightarrow$ $n(e^-)_e = n\xi$

et $n(e^-)_{\bar{e}} = \dfrac{N(e^-)_e}{N_A}$ $\Rightarrow$ $N(e^-)_e = N_A \cdot n\xi$

Entre t et $t+dt$, il y a échange de : $dN(e^-) = N_A \, n \, d\xi$

et par suite une charge $\delta Q = dN(e^-)(-e)$

D'où $\dfrac{\delta Q}{dt} = -N_A e n \dfrac{d\xi}{dt} = -N_A e \, n \, v$ ⑤

D'où $\boxed{I = -n \mathcal{F} v}$

b) Discussion
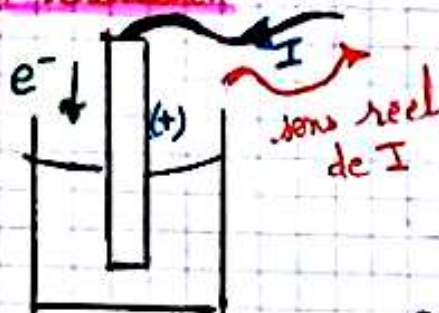
• $v > 0$: $v_{red} > v_{ox}$: réduction
$\Rightarrow I < 0 \Rightarrow$ Le courant sort réellement de l'électrode
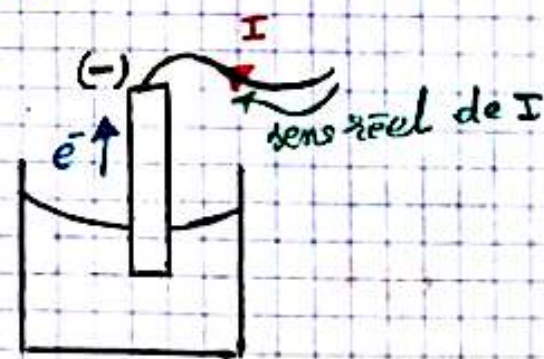
↳ l'électrode est une cathode

D'où : $\boxed{I = I_c < 0}$

• $v < 0$: $v_{red} < v_{ox}$: Oxydation

C'est une anode

Alors : $\boxed{I = I_A > 0}$

II- Courbes intensité -potentiel :

1) Polarisation d'une électrode -sur tension

Soit une électrode faisant intervenir le couple Ox/red de demi équation : $\alpha Ox + ne^- \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} \beta red$

⤳ Formule de NERNST :

• Dans un état qlcq : $E = E° + \dfrac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\dfrac{a(ox)}{a(red)}\right)$, $\begin{cases} E \neq E_{éq} \\ I \neq 0 \end{cases}$ (2)

• Dans l'état d'équilibre :

(1) $E = E_{éq} = E° + \dfrac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\dfrac{a_{éq}(ox)}{a_{éq}(red)}\right)$, $\begin{cases} E = E_{éq} \\ I = 0 \end{cases}$

(2) - (1) $\Rightarrow E - E_{éq} = \dfrac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \dfrac{a(ox)}{a(red)} \dfrac{a_{éq}(red)}{a_{éq}(ox)}$

$$E = E° + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a^{\alpha}(ox)}{a^{\beta}(red)}\right) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \quad E_{\acute{e}q} = E° + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\acute{e}q}^{\alpha}(ox)}{a_{\acute{e}q}^{\beta}(red)}\right) \quad (2)$$

⑥

$(1) - (2) \Rightarrow$

$$E - E_{\acute{e}q} = \frac{RT}{nF} \ln\left\{ \left(\frac{a(ox)}{a_{\acute{e}q}(ox)}\right)^{\alpha} \times \frac{1}{\left(\frac{a(red)}{a_{\acute{e}q}(ox)}\right)^{\beta}} \right\}$$

On note $\quad \eta = E - E_{\acute{e}q}$

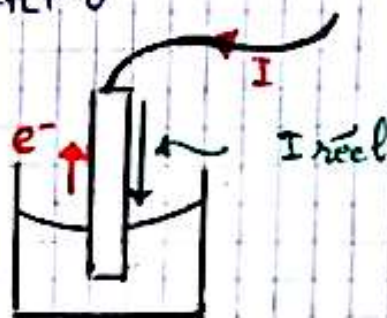$$\alpha \, Ox + ne^- \rightleftharpoons \beta \, red$$
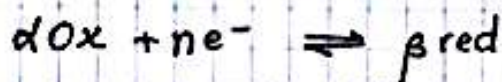
On distingue 3 cas d'évolution :

• $\boxed{\eta > 0}$: $\Rightarrow E > E_{\acute{e}q} \Rightarrow$ sens indirect. $\Rightarrow$ oxydation.

Or $v = v_{réduction} - v_{oxyd}$

$\Rightarrow v < 0$ \qquad et $I = -nF v$

alors $I > 0$

② D'où on a une anode

$e^- \uparrow$ \quad I réel

② Dans ce cas, on a :

surtension anodique : $\quad \eta = \eta_a > 0$ \quad red $\rightarrow$ Ox

• $\boxed{\eta < 0}$: $E - E_{\acute{e}q} < 0 \Rightarrow$ sens direct : réduction
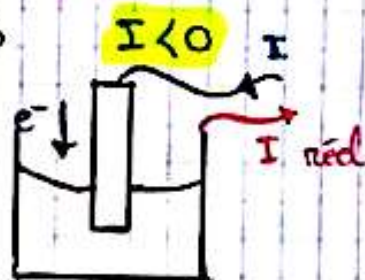
$\Rightarrow v = v_{red} - v_{ox} > 0 \Rightarrow \boxed{I < 0}$ \quad I

$e^- \downarrow$ \quad I réel

On a une cathode

② Dans ce cas : surtension cathodique.

$\eta = \eta_c < 0 :$ \quad Ox $\rightarrow$ red

• $\boxed{\eta = 0}$ \quad $\Rightarrow E = E_{\acute{e}q}$: \quad Pas d'évolution : on a équilibre

Ox $\rightarrow$ red : $\eta_c < 0$ \qquad η_a : red $\rightarrow$ ox

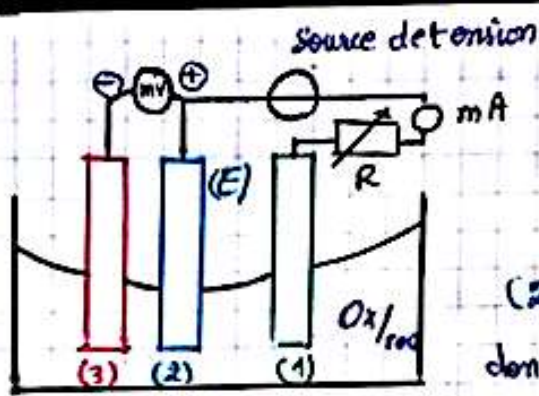$E < E_{\acute{e}q}$ \qquad $E_{\acute{e}q}$ \qquad $E > E_{\acute{e}q}$
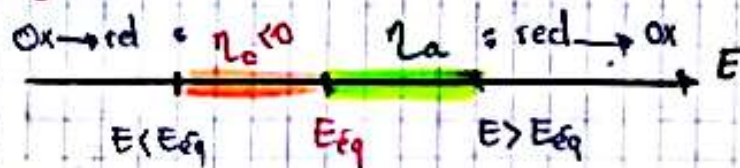
2) Montage expérimental :

Pour tracer expérimentalement la courbe intensité-potentiel $I = f(E)$

On utilise un montage de type :

(1), (2) et (3) sont trois électrode

(1) = contre électrode permettant la circulation du courant.

(2) est l'électrode de travail çàd l'électrode dont on étudie le potentiel E

(3) = est une électrode de référence dont le potentiel est connu.

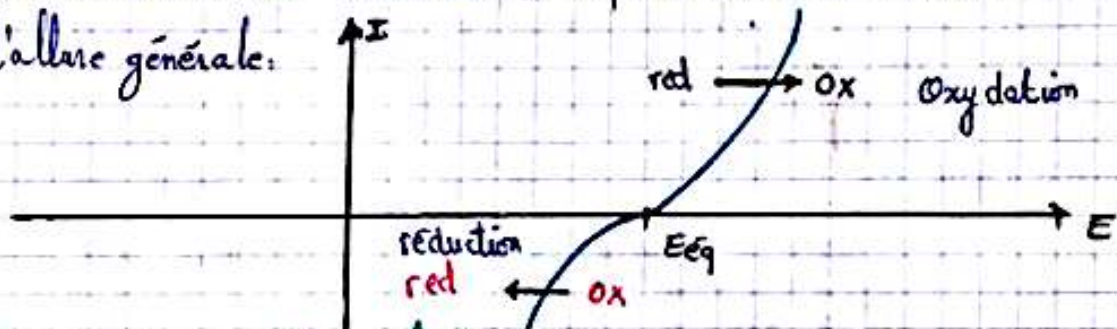- Un millivoltmètre mesure la tension: $U = E - E_{réf}$

$$\Rightarrow \quad E = U + E_{réf}$$

- Un milliampèromètre mesure l'intensité du courant qui varie avec la valeur de R.

On porte l'intensité I en ordonnées et le potentiel E en abscisses

On a l'allure générale:

3) Système rapide - Système lent

a) Notion de système électrochimique :

Un système électrochimique comporte un couple Ox/red et une électrode au niveau et de laquelle s'effectueront les échanges électroniques.

Système = électrode ⊕ couple Ox/red

b) Classification des systèmes électrochimiques

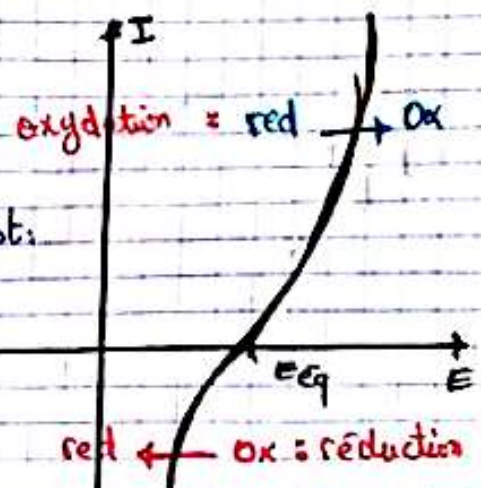On distingue de point de vue cinétique deux types de s.e:

⟿ systèmes rapides
⟿ systèmes lents

b.1) Systèmes rapides.

L'allure des courbes $I = f(E)$ des systèmes rapides est:

- Interprétation:

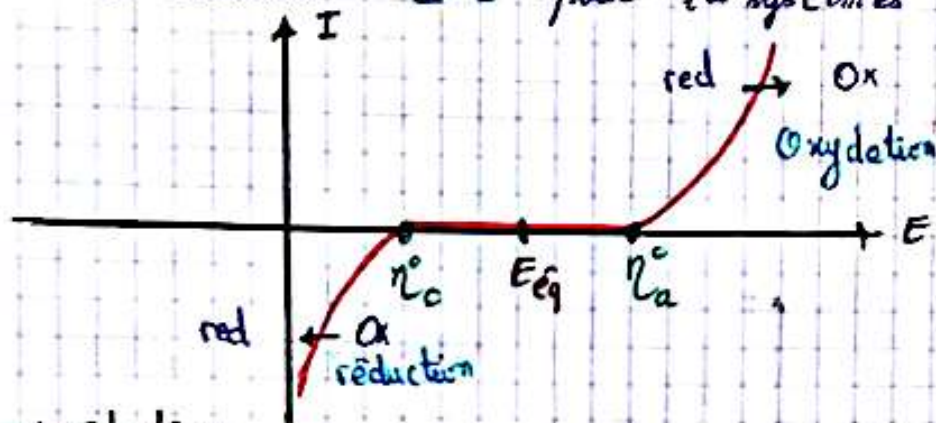Dès que E s'écarte de $E_{éq}$, il apparaît un courant d'intensité significative.

- **Si $E > E_{eq}$:** alors $I > 0$ $\Rightarrow$ $-nFv > 0$ $\Rightarrow$ $v < 0$ $\Rightarrow$ $v_{red} - v_{ox} < 0$

$$\Rightarrow v_{ox} > v_{red} \Rightarrow \text{Oxydation}$$

- **$E < E_{eq}$:** alors $I < 0$ $\Rightarrow$ $v > 0$

$$\Rightarrow v_{red} > v_{ox} \Rightarrow \text{réduction}$$

- **$E = E_{eq}$:** alors $I = 0$ $\Rightarrow$ équilibre (8)

b-2) Systèmes lents

Allure des courbes $I - E$ pour les systèmes lents est :

- **Interprétation:**

- si $E > E_{eq}$: le courant n'apparaît que si $E - E_{eq} > \eta_a^o$

avec : η_a^o = surtension anodique

On a alors: si $E > E_{eq} + \eta_a^o$ alors $I > 0$

$$\Rightarrow v < 0 \Rightarrow v_{red} < v_{ox} \Rightarrow \text{Donc Oxydation}$$

- $E < E_{eq}$: le courant n'apparaît que si $E - E_{eq} < \eta_c^o$ avec:

η_c^o = surtension cathodique

On a alors: $E - E_{eq} < \eta_c^o$ alors $I < 0$ $\Rightarrow$ $v < 0$ $\Rightarrow$ $v_{red} > v_{ox}$

$$\Rightarrow \text{réduction}$$

- Si $E \in [E_{eq} + \eta_c^o , E_{eq} + \eta_a^o]$:

$$I = 0 : \text{Équilibre électrochimique}$$

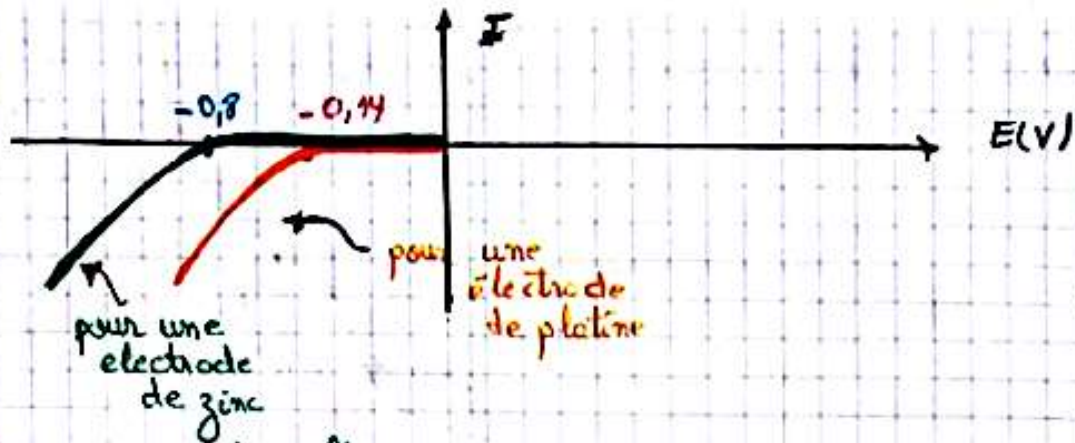⚠️ : Les valeurs de η_c^o et η_a^o dépendent du couple Ox/red et de l'électrode étudiée.

Exemple: Couple $H^+/H_{2(g)}$ ou $H_2O/H_{2(g)}$ ou $H_3O^+/H_{2(g)}$

$$E^o_{H^+/H_{2(g)}} = 0V$$
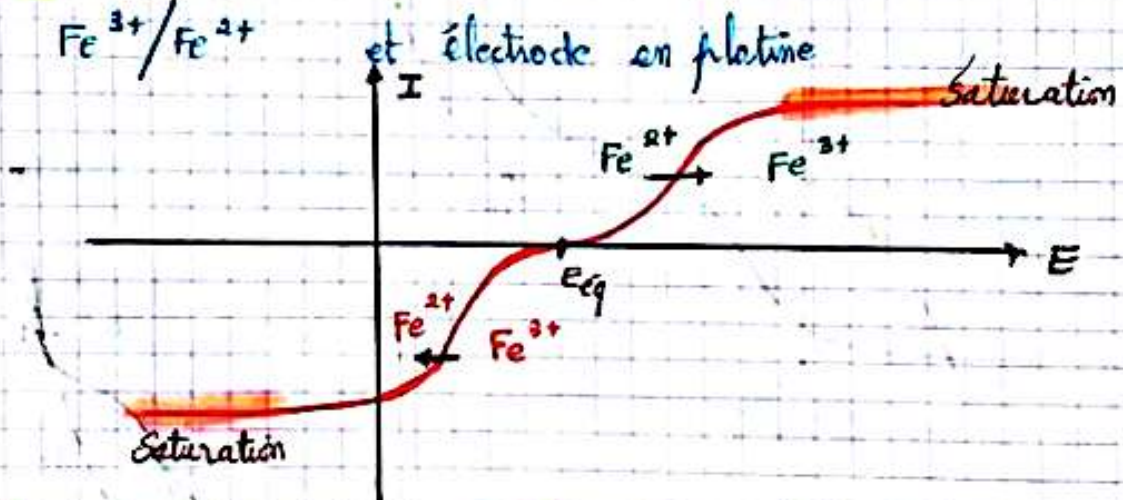
pour une électrode de zinc

pour une électrode de platine

⑨

4) Influence de la diffusion

- Lorsque E devient très grand ou très petit, la vitesse devient très grande car I devient très grande.
- Les espèces doivent diffuser à travers la solution pour arriver au niveau des électrodes où il y aura échange d'e⁻.
- Il y aura par conséquent un ==palier de diffusion==

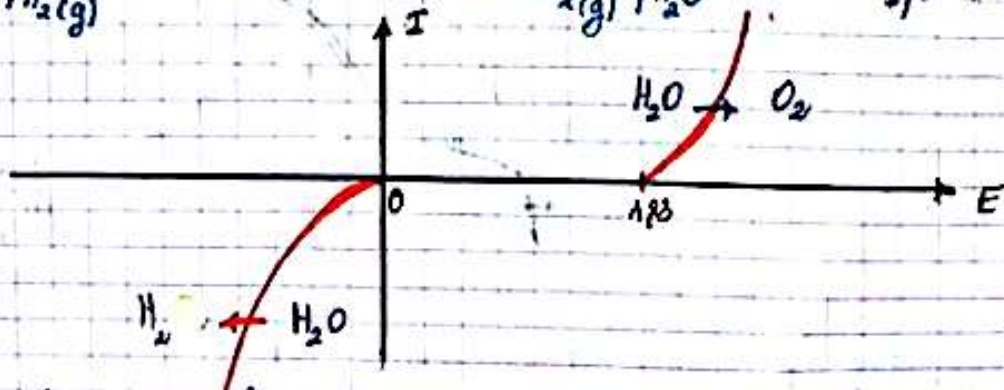### Exemples:

① Couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et électrode en platine

Saturation

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

e_{eq}

$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

Saturation

② • $H_2O/H_{2(g)}$; $E° = 0V$ • $O_{2(g)}/H_2O$: $E° = 1,23V$

$H_2O \longrightarrow O_2$

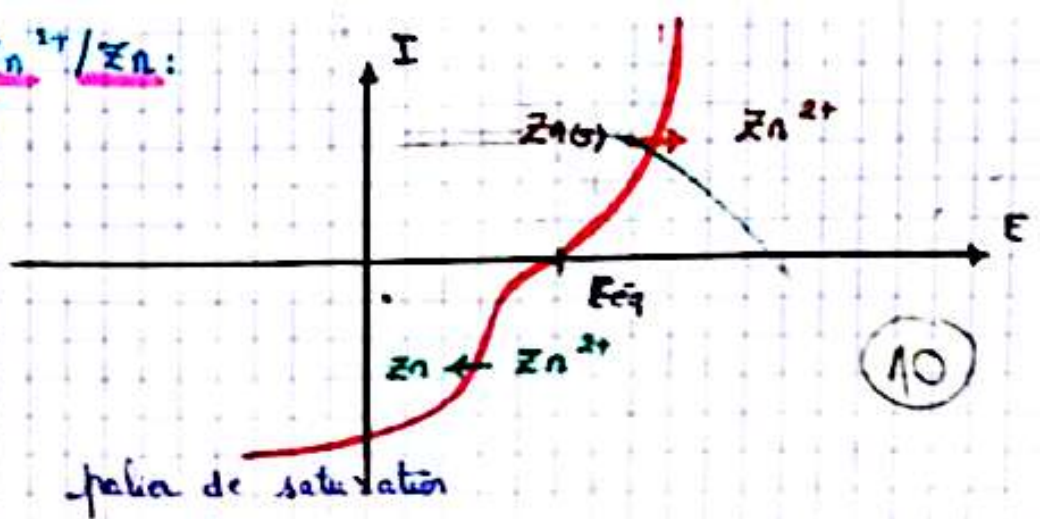0   1,23   E

$H_2 \longleftarrow H_2O$

L'eau étant un solvant, il est tjr en excès. La diffusion n'est jamais limitante. Donc ==Pas de palier de diffusion==

3) Cas où il y a un métal:

Couple: M^{n+}/M • M réducteur

• Exemple: Zn^{2+}/Zn:
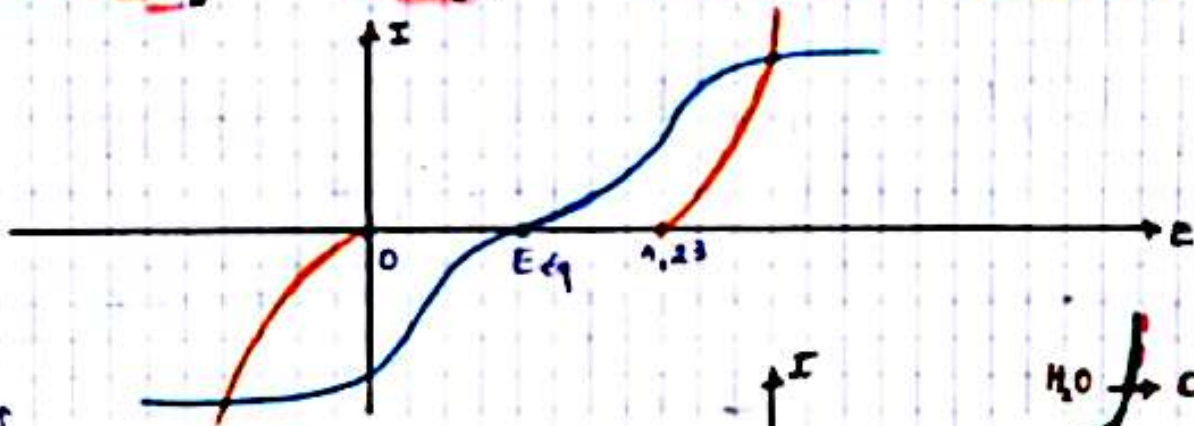

palier de saturation
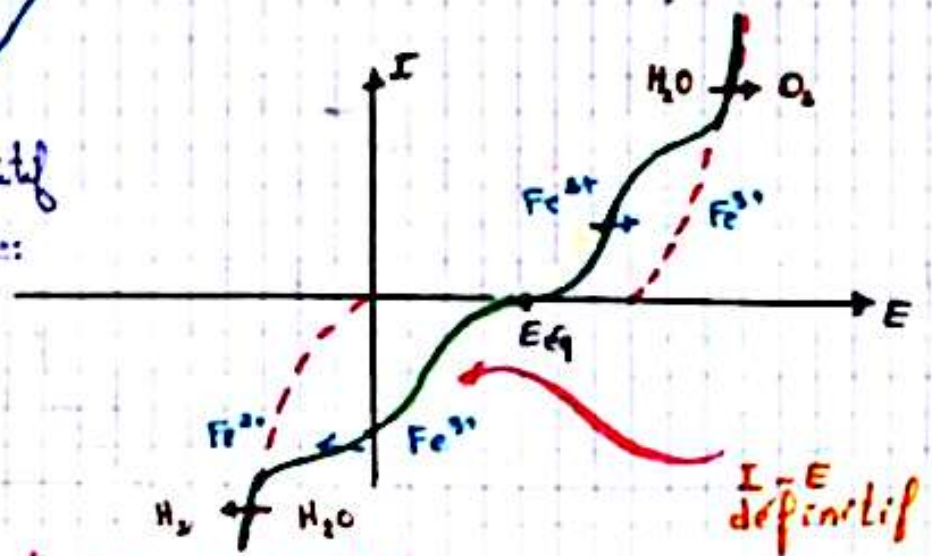
5) Additivité des intensités:

Si on a dans un m̂ milieu, plusieurs couples rédox, l'intensité résultante s'obtient par la somme des différentes intensités

Exemples:

Couple H_2O/H_2 , O_2/H_2O et Ox/red $(Fe^{''}/Fe^{''})$

Le diagramme définitif à l'allure suivante:

$I - E$ définitif

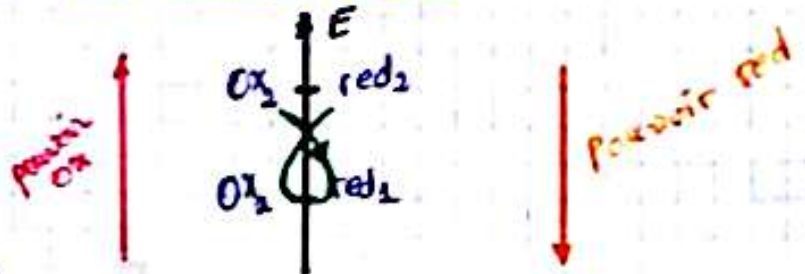## IV - Utilisation des courbes intensité potentiel:

1/ Interprétation cinétique d'une réaction rédox:

Soient deux couples redox:

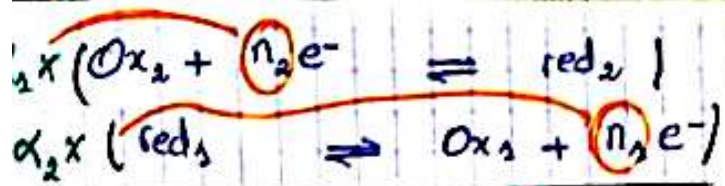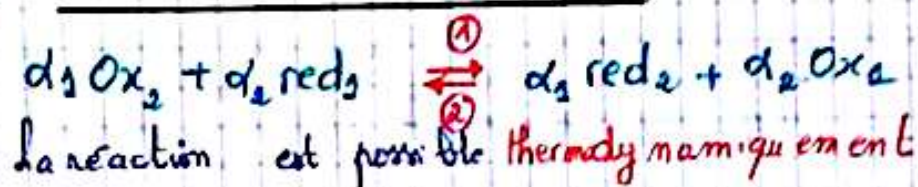Ox_1 / red_1 : E_1

Ox_2 / red_2 : E_2
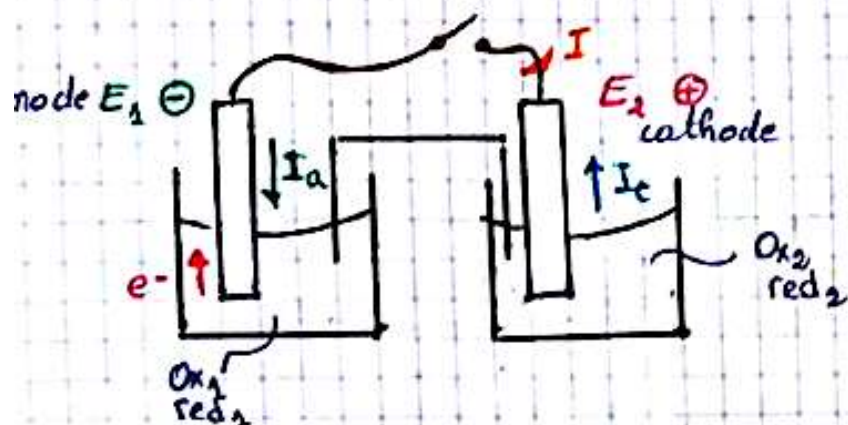

On suppose que $E_2 > E_1$

$$\alpha_1 \times (Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons red_2)$$
$$\alpha_2 \times (red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1 e^-)$$

$$\alpha_1 n_2 = \alpha_2 n_1 = n$$

$$\overline{\alpha_1 Ox_2 + \alpha_2 red_1 \underset{\textcircled{2}}{\overset{\textcircled{1}}{\rightleftharpoons}} \alpha_1 red_2 + \alpha_2 Ox_1}$$

$K^\circ (T)$

La réaction est possible thermodynamiquement si $\boxed{K^\circ (T) > 1}$

⑪

anode $E_1 \ominus$ $\uparrow I$ $E_2 \oplus$ cathode

$\downarrow I_a$ $\uparrow I_c$

$e^- \uparrow$ Ox_2 red_2

Ox_1 red_1

Si on ferme K   (court circuit) $I_c = -I_a$

$-I_a$ $E_{1éq}$ E_M $E_{éq2}$ E

I_c
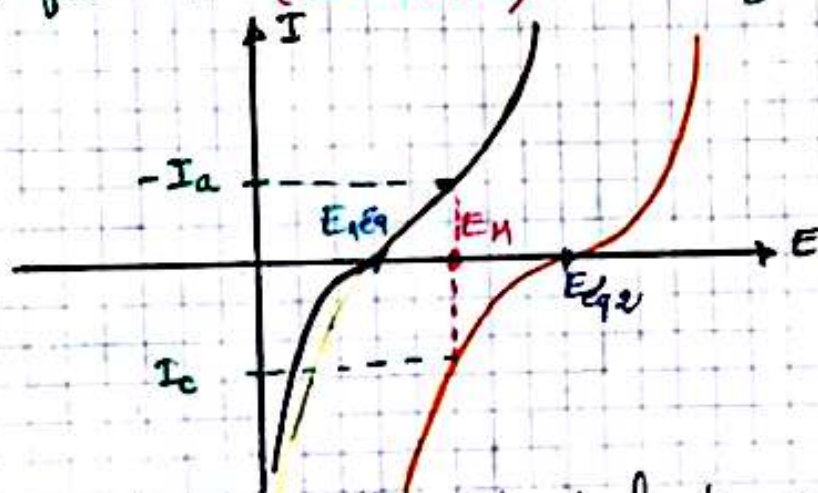
Pour une valeur unique de E notée E_M est appelée mixte

On a:
$$I_a = -I_c$$

Ce point M s'appelle point de fonctionnement du circuit

④ En milieu neutre , Al se couvre d'une couche de $Al(OH)_3$ imperméable
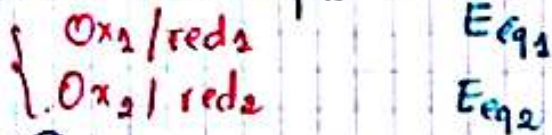   C'est la ==passivation==

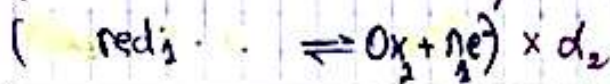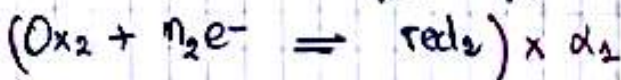## V - Électrolyse

1) Définition :

L'électrolyse consiste à forcer une réaction non spontanée par un générateur.
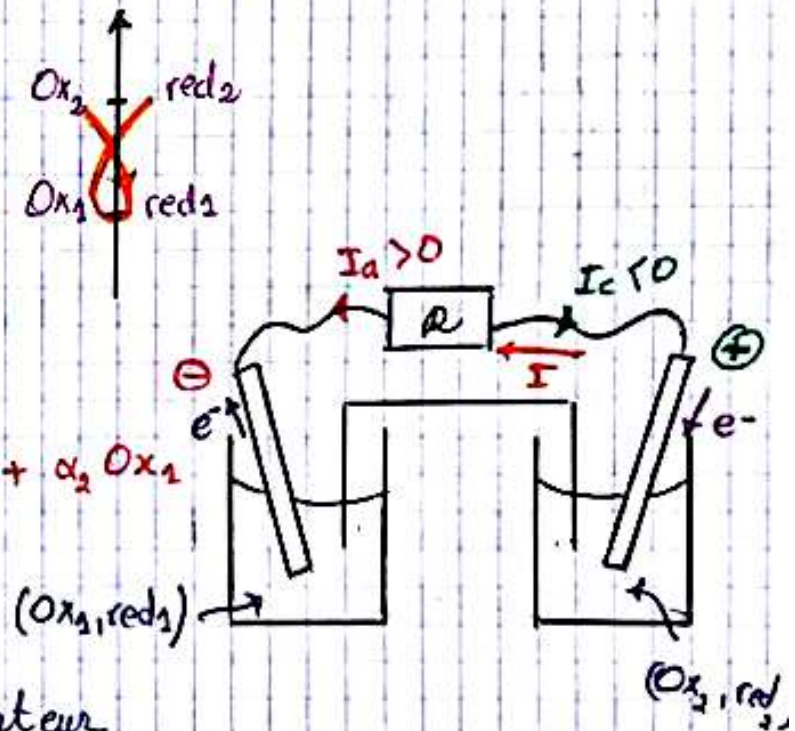
2) Étude de l'électrolyse

Soient deux couples rédox.

$$\begin{cases} Ox_1/red_1 & E_{eq_1} \\ Ox_2 \,/\, red_2 & E_{eq_2} \end{cases}$$

On suppose $E_{eq_2} > E_{eq_1}$

$(Ox_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons red_2) \times \alpha_1$

$(red_1 \rightleftharpoons Ox_1 + n_1 e^-) \times \alpha_2$

_____

$\alpha_1 Ox_2 + \alpha_2 red_1 \rightleftharpoons \alpha_1 red_2 + \alpha_2 Ox_1$

Pour réaliser la réaction inverse il faut inverser le sens du courant au moyen d'un générateur.

D'où

cathode ⊕

⊖ Anode

Ox_1 , red_1 Ox_2 , red_2
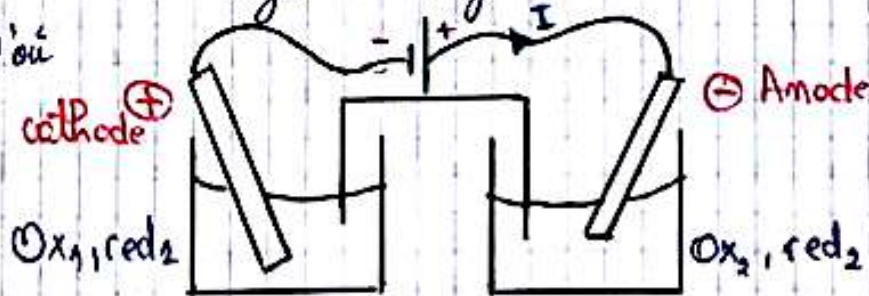
a) Condition thermodynamique pour réaliser l'électrolyse

Cathode : $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons red_1$ $: \Delta_r G_1$

Anode : $red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-$ $: \Delta_r G_2$

$$\begin{cases} \Delta_r G_1 = -n_1 \, \mathcal{F} \, E_{eq_1} \\ \Delta_r G_2 = +n_2 \, \mathcal{F} \, E_{eq_2} \end{cases}$$

Équation bilan : $\alpha_2 \times (Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons red_1)$

                $\alpha_1 \times (red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + n_2 e^-)$

$$\alpha_2 \, Ox_1 + \alpha_1 \, red_2 \rightleftharpoons \alpha_2 \, red_1 + \alpha_1 \, Ox_2 \qquad : \Delta_r G$$
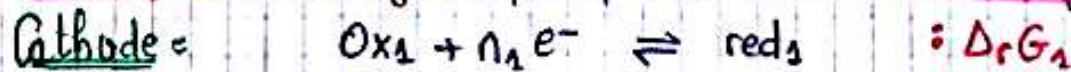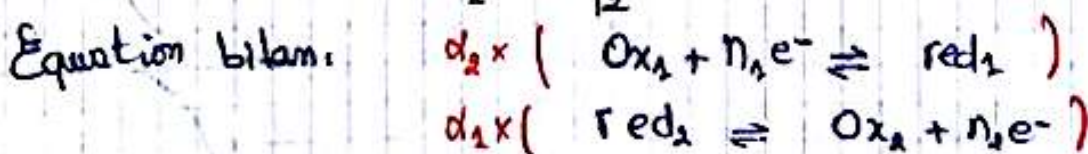
$$\Delta_r G = \alpha_2 \Delta_r G_1 + \alpha_1 \Delta_r G_2$$

$$= -\alpha_2 n_1 F \, E_{eq_1} + \alpha_1 n_2 F \, E_{eq_2}$$

(13)

$$\alpha_1 n_2 = \alpha_2 n_1 = n = ppcm \, (n_1, n_2)$$

D'où $\qquad \boxed{\Delta_r G = n F \, (E_{eq_2} - E_{eq_1})}$

- Condition d'évolution d'un système à T et P cts:

$$\boxed{dG \leq \delta W^*}$$

δW^* : travail élémentaire autre que celui des forces de pression

$G(T, P, \xi) \qquad$ D'où $\qquad dG = \dfrac{\partial G}{\partial T} dT + \dfrac{\partial G}{\partial P} dP + \underbrace{\dfrac{\partial G}{\partial \xi}}_{\Delta_r G} d\xi$

$$\implies dG_{T,P} = \Delta_r G \, d\xi$$

et d'autre part : $\qquad \delta W^* = U_{AC} \, I \, dt = P_e(t) dt \qquad$ un travail de nature élect.

$$dG_{T,P} \leq \delta W^* \implies \Delta_r G \, \xi \leq U_{AC} \, I \, dt$$

$$\implies \xi \, n F \, (E_{eq_2} - E_{eq_1}) \, d\xi \leq U_{AC} \, I \, dt$$

Or $\quad I = nF\nu \qquad$ et $\quad \nu = \dfrac{d\xi}{dt}$

D'où $\qquad n F \, (E_{eq_2} - E_{eq_1}) \, d\xi \leq U_{AC} \, nF \, d\xi$

$$\implies \boxed{U_{AC} > E_{eq_2} - E_{eq_1}} \qquad \text{Condition thermodynamique}$$

b) Condition cinétique pour réaliser l'électrolyse.

↳ Courbe intensité-potentiel :
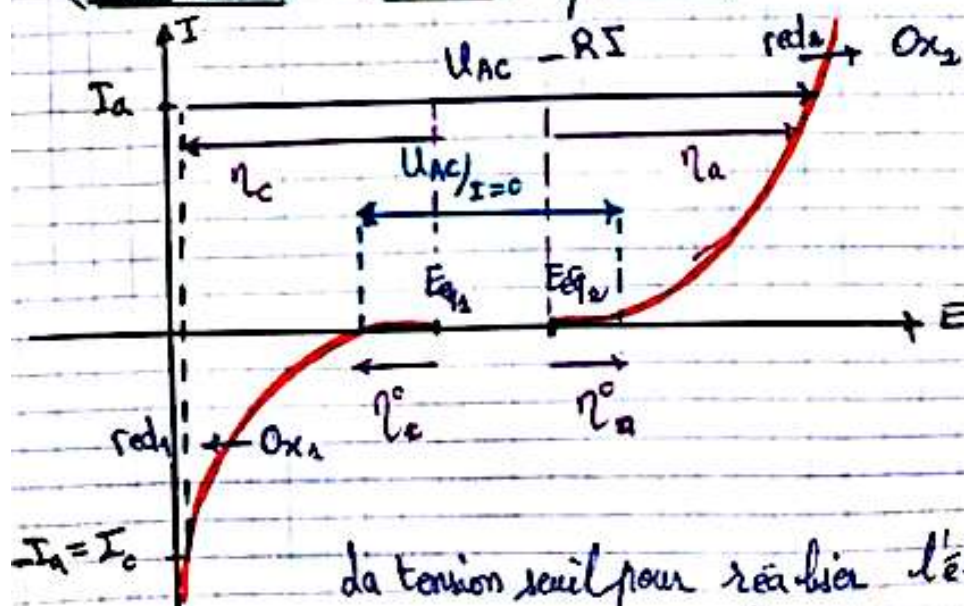
La tension seuil pour réaliser l'électrolyse est:

$$U_{AC}|_{I=0} = (E_{eq_2} + \eta_a^\circ) - (E_{eq_1} + \eta_c^\circ)$$

$$U_{AC}|_{I=0} = (E_{eq_2} - E_{eq_1}) + (\eta_a^o - \eta_c^o)$$

Lors de l'électrolyse $I \neq 0$, U_{AC} est tq:

$$U_{AC} - RI = (E_{eq_2} + \eta_a) - (E_{eq_1} + \eta_c)$$

Soit $$U_{AC} = (E_{eq_2} - E_{eq_1}) + (\eta_a - \eta_c) + RI$$

terme thermodynamique ↑ terme cinétique ↑ ↑ Terme ohmique

R: Résistance des fils + résistance solution + ...

⚠ : de point de vue thermodynamique

le réducteur le plus facile à oxyder sur l'anode est celui du couple de potentiel le plus petit

l'oxydant le plus facile à réduire sur la cathode est celui du couple de potentiel le plus grand.

Application:

VI - La corrosion:

A) Définition:

• La corrosion est l'ensemble des phénomènes pour lesquels un métal ou un alliage s'oxyde sous l'effet d'une réaction gazeuse ou en solution.

• Si le réactif est en solution, la corrosion est dite humide.

• Si le réactif n'est pas en solution (exemple gazeux), la corrosion est dite sèche.

2) Étude thermodynamique de la corrosion
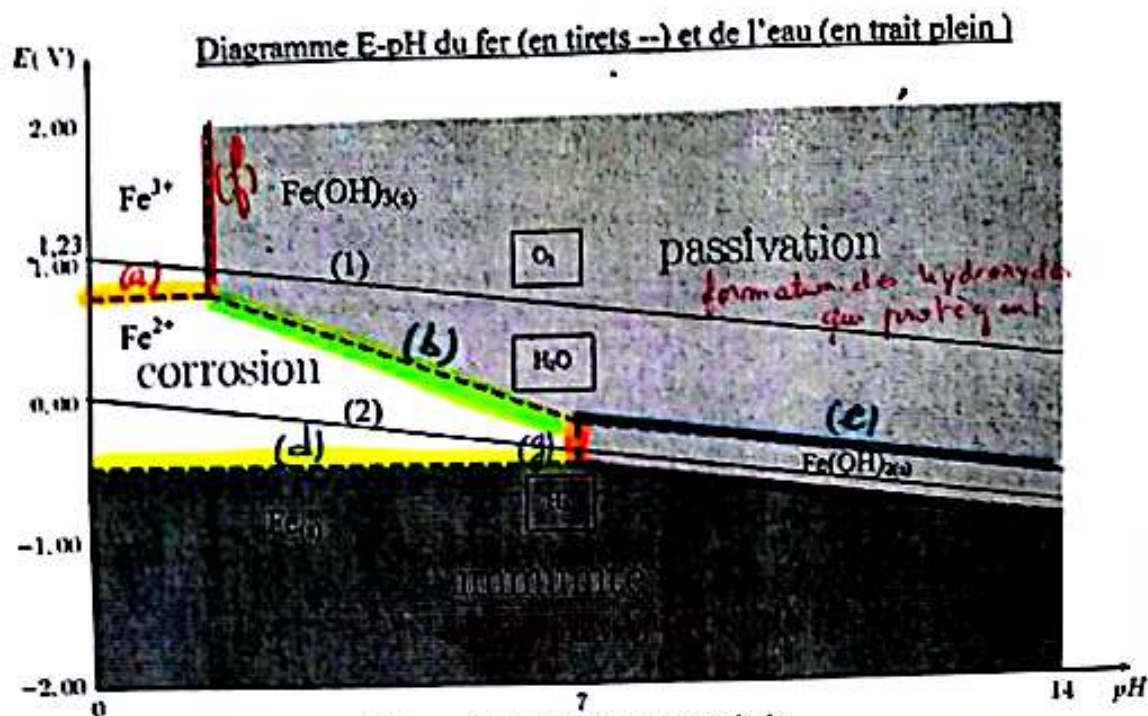
2-1) Diagramme de corrosion - diagramme E=pH

a) Convention du tracé

Le diagramme E-pH est tracé en utilisant une concentration de tracé : $C_{tracé} = 10^{-6} \, mol/l$ car pour le phénomène de corrosion, les concentrations produites sont de cette ordre de grandeur.

(14)

b) **Diagramme E-pH du fer**

Diagramme E-pH du fer (en tirets --) et de l'eau (en trait plein)

FIG. Passivation et immunité du fer

● **Diagramme de situation**

Espèces mises en jeu : $Fe_{(s)}$, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$

n°O \ pH	0	2	7	14
III	Fe^{3+}		$Fe(OH)_{3(s)}$	
II	Fe^{2+}			$Fe(OH)_2$
0		$Fe_{(s)}$		

n°O: nombre d'oxydation

Rappel:

● plus n.O ↑, plus E↑

$\left\{ \begin{array}{l} \text{● plus pH ↑ plus on favorise les hydroxydes} \end{array} \right.$

ion libre ⟶ hydroxyde

pH↑ ⟹ ajout de OH

$m^{n+} + nOH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$

$\dfrac{n.O_1}{n.O_2}$ ← frontière acidobasique

frontière redox

avec $n.O_1 > n.O_2$

o **Diagramme E-pH de l'eau:**

Conventions: $p(H_2) = 1$ bar , $p(O_2) = 1$ bar , $\theta = 25\,°C$

H_2O amphotère, on a deux couples

$O_{2(g)} / H_2O$: eau comme réducteur : $E° = 1,23V$

$H_2O / H_{2(g)}$: " " oxydant. $E° = 0V$

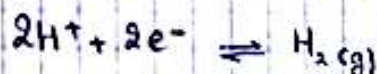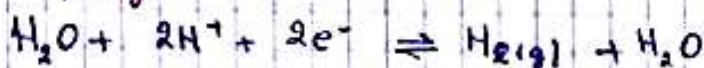$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$$

Alors $E = E° + \dfrac{0,06}{4} \log \left\{ \dfrac{\frac{P(O_2)}{P_o} \times \left(\frac{[H^+]}{C_o}\right)^4}{1} \right\}$

D'où $E = 1,23 + \dfrac{0,06}{4} \log [H^+]^4$ $\Rightarrow$ $E = 1,23 - 0,06\,pH$

frontière $\nearrow$ rédox de $O_{2(g)} / H_2O$

o $H_2O / H_{2(g)}$:

$$H_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + H_2O \qquad \text{formelle}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} \qquad \text{formelle}$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2H_2O \qquad \text{réelle}$$

D'où $E = E° + \dfrac{0,06}{2} \log \left(\dfrac{[H^+]^2}{P(H_2)} \right)$

D'où $E = -0,06\,pH$ frontière rédox $H_2O / H_{2(g)}$

c) Stabilité.

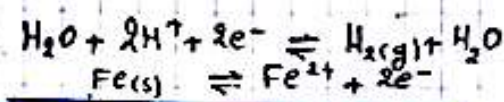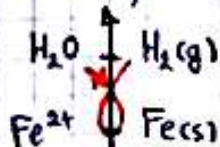### C-1) En absence d'oxygène (solutions non aérées):
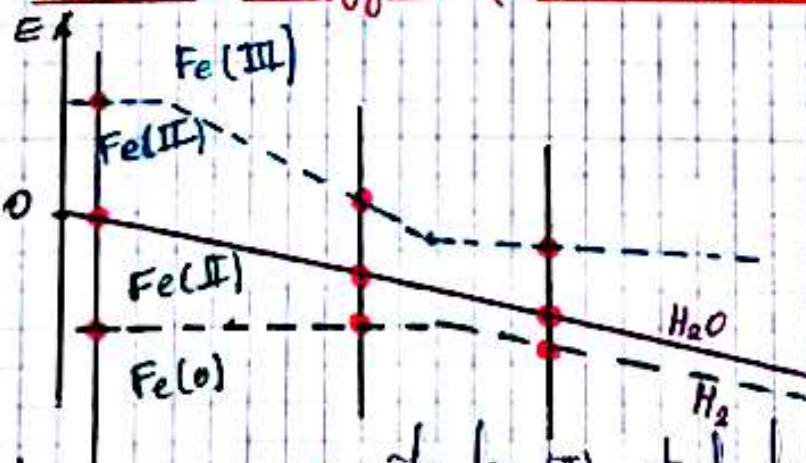
$\forall\, pH \in [0.14]$:
① On a l'ordre suivant des potentiels.

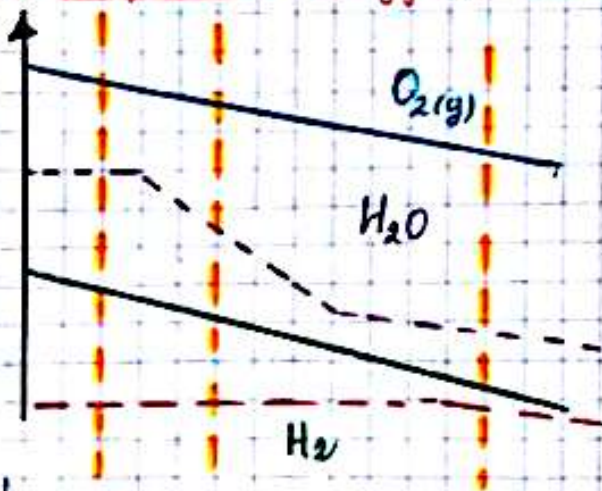• Le fer (II) et le fer (III) sont stables en absence de O_2.

• Le fer (o) {métal} est attaqué par l'eau $\forall pH$

Exemple Si $pH \in [0,2]$:

$$H_2O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + H_2O$$
$$Fe_{(s)} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$$
$$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_{2(g)}$$

$H_2O \underset{}{\overset{}{\big\downarrow}} H_2(g)$

$Fe^{2+} \underset{}{\overset{}{\big\downarrow}} Fe_{(s)}$

réactif présent $H_2O \underset{}{\overset{}{\downarrow}} H_{2(g)}$

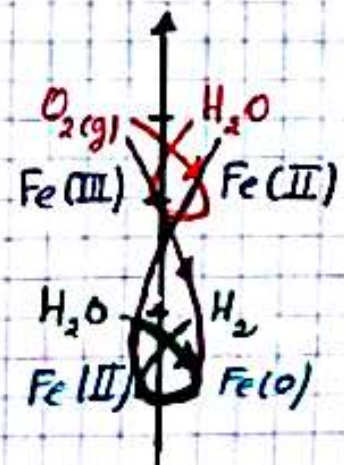$Fe(II) \overset{\curvearrowright}{} Fe_{(o)}$

(C-2) En présence d'oxygène (aérés)

$\forall \text{pH} \in [0, 14]$: L'ordre des E est le suivant:

Le fer (II) est instable en présence de O_2

$$O_{2(g)} + Fe(II) \rightleftharpoons Fe(III) + H_2O$$

Exemple

• Si $\text{pH} \in [2, 7]$:

$$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons H_2O$$

$$4 \times \left(Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ + 3e^- \right)$$

$$O_2 + 4Fe^{2+} + 11H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+$$
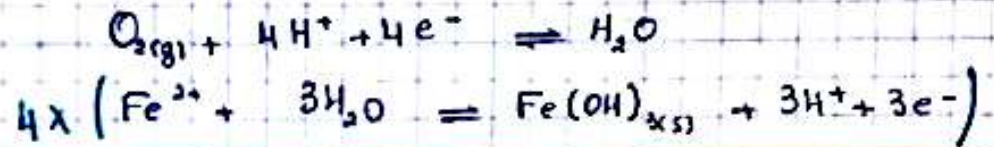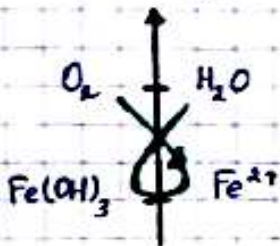
3) Domaine d'immunité - de passivation - de corrosion

• Domaine de corrosion:

Domaine où l'attaque du métal est thermodynamiquement **possible** et produits des espèces en solution (ex: Fe^{2+}, Fe^{3+})
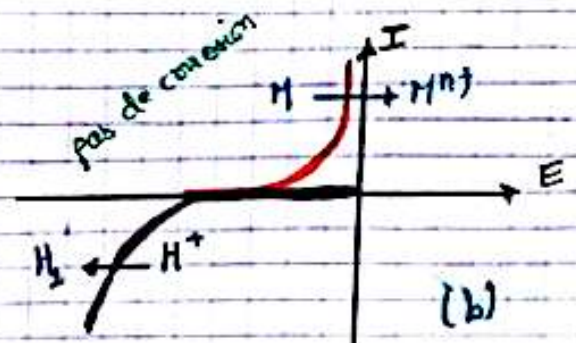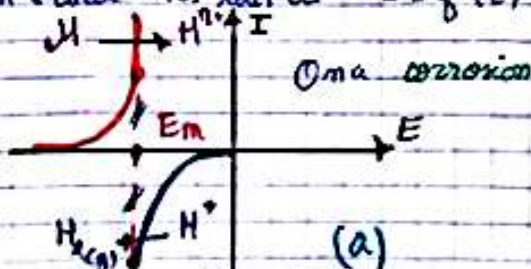
• Domaine de passivation:

Domaine où l'attaque du métal est thermodynamiquement **possible** mais produit des hydroxydes ou oxydes qui protègent le métal d'une attaque ultérieures

• Domaine d'immunité:

Domaine où l'attaque est thermodynamiquement **impossible**.

4) Aspect cinétique.

On étudie les courbes $I = f(E)$

On a corrosion

(a)

pas de corrosion

(b)

(a) : $\exists E_m$: $I_a = -I_c \neq$ (b) : $I = 0$: blocage cinétique
     important ⇒ rapide   ⑱

5) Protection contre la corrosion

Il existe plusieurs procédés pour limiter la corrosion des métaux et alliages.

• Traitement de surface

Un exemple de traitement de surface habituel est le peinture du métal.
(dépôt de couche de peinture ou vernis)

L'inconvénient de ce procédé est la propagation de la corrosion à l'intérieur
du métal en présence de fissure.

• Passivation

On dispose dépose une mince couche d'hydroxyde sur le métal à protéger. Cet
hydroxyde protège le métal d'une attaque ultérieure.

• Procédé à électrode sacrificielle : (navire)

On utilise par exemple une électrode de zinc pour protéger le fer.
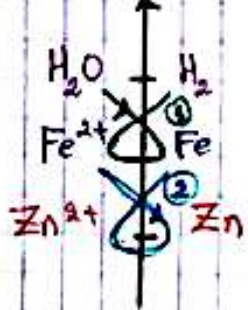
H₂O attaque Fe et donne Fe^{2+}

Fe^{2+} réagit sur Zn pour redonner Fe

D'où protection du fer