

E. Thermodynamique redox

On considère la réaction $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 = n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$.

Enthalpie libre électrochimique

$$\Delta_r G = -n_e \mathcal{F} (E_2 - E_1)$$

↳ Une pile reçoit de l'énergie sous la forme d'un travail électrique δW_e , monobare à P_e , monotherme à T_e , δQ , $\delta W_p = -P_e dV$ et $\delta W_e = -dq(V_1 - V_2)$ le travail électrique.

$$dG^* = d(U + P_e V + T_e S) = dU + \underbrace{P_e dV}_{-\delta W_p} - \underbrace{T_e dS}_{\geq \delta Q} \quad \text{par second principe}$$

$$\leq dU - \delta W_p - \delta Q = \delta W_e$$

En considérant une transformation réversible, isotherme, isobare entre deux états d'équilibre ($i=0$) infiniment proches:

$$\Delta_r G d\xi = dG^* = -dq(V_1 - V_2) = -(n_2 n_1 \mathcal{F} d\xi)(E_2 - E_1) = -n_e \mathcal{F} (E_2 - E_1) d\xi$$

► Équilibre $\Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow E_1 = E_2$

► La loi de Hess permet alors de définir les enthalpies libres électrochimiques de demi-réaction: $\Delta_r G_i = -n_i \mathcal{F} E_i$

► Permet de justifier le sens de réaction et la règle du gamma.

Constante d'équilibre

$$K^\circ = 10^{\frac{n_e(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}}$$

$$\hookrightarrow \log K^\circ = \frac{\ln K^\circ}{\ln 10} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT \ln 10} = \frac{n_e \mathcal{F} (E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT \ln 10} = \frac{n_e (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06}$$

► caractère quantitatif $\Leftrightarrow K^\circ \Leftrightarrow E_1^\circ - E_2^\circ$
sens de réaction $\Leftrightarrow \Delta_r G \Leftrightarrow E_1 - E_2$

Formule de Nernst (démonstration)

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \left(\log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} - \gamma \text{pH} \right) \quad \text{pour} \quad \alpha \text{Ox} + n e^- + \gamma \text{H}_3\text{O}^+ = \beta \text{Red} + q \text{H}_2\text{O}$$

↳ Sur une électrode: $\Delta_r G = -n \mathcal{F} E$, $\Delta_r G^\circ = -n \mathcal{F} E^\circ$.
Or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$. Donc $E = E^\circ - \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln Q$

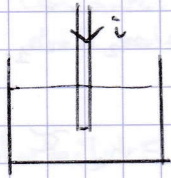
$$\text{D'où} \quad E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{1}{Q} \right) = E^\circ + \frac{0,06}{n} \left(\log \frac{a_{\text{Ox}}^\alpha}{a_{\text{Red}}^\beta} - \gamma \text{pH} \right)$$

► Calculer une grandeur standard: utiliser Hess, et non Nernst

► Combiner redox et non redox: ramener à log

► Électrode non définie \sim par défaut inerte (e.g. Pt)

F. Cinétique redox



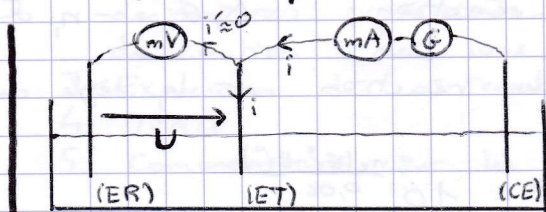
- Electrode :
- $\alpha \text{ Ox} + n e^- = \beta \text{ Red}$
 - reçoit algébriquement i
 - de surface immergée S
 - de potentiel V

$$i = -n F \bar{v}$$

$$\hookrightarrow i = \frac{dq}{dt} = \frac{(-e)(n N_A d\bar{x})}{dt} = -n(e N_A) \frac{d\bar{x}}{dt} = -n F \bar{v}$$

- ▶ Le signe de i ou \bar{v} permet de déterminer la nature (anode, cathode) de l'électrode, et réciproquement.
- ▶ On utilise parfois la densité de courant $j = \frac{i}{S}$
- ▶ i fonction de T, S, pH, V, \dots On s'intéresse à $i(V)$

Montage expérimental

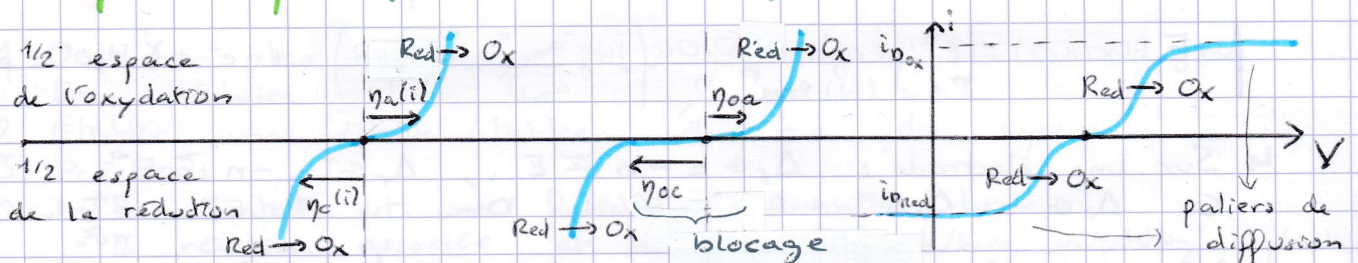


- Électrode de Référence:
 - référence de potentiel
 - porte impédance $\rightarrow i \approx 0$
- Contre - Électrode:
 - permet la circulation du courant
 - Platine (très stable)

La réaction a lieu sur l'Électrode de Travail. Le générateur permet de contrôler $V_{ET} - V_{CE}$, ce qui fixe i . On a $V = V_{ET} = U + V_{ER}$

$$\triangleright [i=0] \Leftrightarrow [V=E] \quad \text{où} \quad E = E^0 - \frac{0,06}{n} \times pH$$

Cinétique rapide, lente, limitée

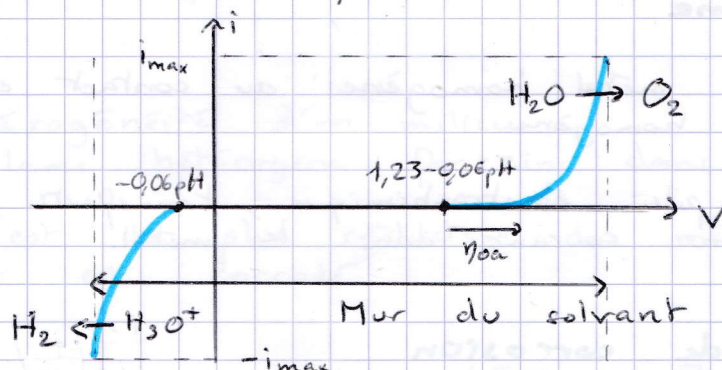


- $\eta_a(i), \eta_c(i)$ surtension anodique, cathodique pour l'intensité i
- η_{oa}, η_{oc} surtension anodique, cathodique à vide
blocage cinétique sur $[E + \eta_{oc}; E + \eta_{oa}]$ (énergie d'activation)
- paliers de diffusion: transfert de matières entre électrodes déterminant
 $|i_{0,ox}| \propto n F S [\text{Red}]$
 $|i_{0,red}| \propto n F S [\text{Ox}]$

- ▶ Par défaut, on considère une cinétique rapide

- Les courbes $i(V)$ sont tracées pour E donné. Progressivement:
- $|i_{\text{ox,red}}|$ diminuent
 - E croît pour une oxydation, décroît pour une réduction

Ex Eau. Deux couples: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$. Si $\phi \text{ O}_2, \text{H}_2$:



- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ lent ($\eta_{\text{oa}} \geq 0,5 \text{ V}$ pour toute électrode)
- $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ rapide (e.g. platine) ou lent ($\eta_{\text{oc}} \approx -1,04 \text{ V}$ pour le mercure)
- Pas de paliers car eau en excès, mais $|i| \leq i_{\text{max}}$ (effet Joule)

Zone d'électroactivité

Domaine de potentiels V tels que $|i_{\text{tot}}(V)| = \left| \sum_{\text{réaction}} i_k(V) \right| \leq i_{\text{max}}$

- Une espèce est dite électroactive si la réaction redox associée est possible dans la zone d'électroactivité, et électroinactive sinon.

-
1. Recenser les couples présents (ne pas oublier l'eau).
 2. Déterminer les réactions redox possibles.
 3. Représenter les branches anodiques / cathodiques associées sur un même diagramme.
 4. Représenter $i_{\text{tot}}(V) = \sum_{\text{réaction}} i_k(V)$ sur un autre diagramme.
 5. Conclure.

- Production de H_2 à éviter \rightarrow explosion

G. Corrosion humide

Oxydation d'une espèce métallique au contact d'un milieu humide.

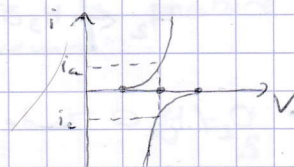
Corrosion uniforme

Oxydation d'un métal homogène au contact d'un milieu humide homogène.

- Formation d'une pile électrochimique, transferts d'électrons à l'interface sans courant dans le métal.

Potentiel mixte de corrosion

V_{corr} tel que $i_a(V_{corr}) + i_c(V_{corr}) = 0$

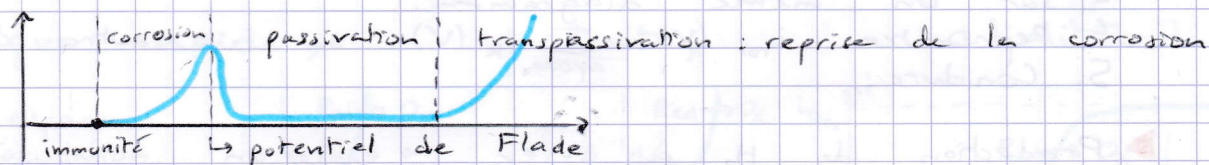


- En effet, l'électrode étant à la fois anode et cathode, on a $V_{cathode} = V_{anode}$. Se retrouve graphiquement.
- La corrosion est d'autant plus rapide que le milieu est acide.
- Loi de Tafel: E affine de $\log(i)$. "Point de fonctionnement": intersection des droites associées aux réactions.

Domaines sur un diagramme E-pH

- d'immunité: stabilité thermodynamique
- de corrosion: oxydation \rightarrow espèces ioniques en solution
- de passivation: oxydation limitée par la formation d'une couche d'oxyde

- Se retrouve sur un diagramme $i(V)$. Profil typique:



Corrosion différentielle

- | Oxydation non homogène en 2 endroits de la surface
- ▶ formation d'une pile entre ces 2 zones.

Ex

- Hétérogénéité d'un milieu
 - lame hétérogène per-zinc dans de l'eau salée désaérée
- ▶ C'est le plus réducteur des métaux en contact qui est corrodé
- Aération différentielle ($[O_2 \text{ (dissout)}]$ hétérogène)
 - goutte d'Ervans: goutte d'eau salée sur du per
 - pile d'Ervans: 2 électrodes de per court-circuitées plongées dans de l'eau respectivement aérée et désaérée
- ▶ La corrosion par O_2 a lieu dans la zone la moins aérée (car réduction de O_2 plus forte sur les zones fortement aérées)

Protection contre la corrosion

Protection par passivation naturelle suffisante pour Al, Zn, Cu, Pt, Cr, mais pas pour Fe.

- Revêtements
 - plastique: grillage
 - peinture: vernis, laques, phosphate de fer (Tour Eiffel)
 - étamage (SnO_2): boîtes de conserves
 - chromage: dépôt de Cr
 - galvanisation / électrozingage: dépôt de Zn
 - parkérisation: trempage dans bain chaud de phosphate de fer
- Protection électrochimique
 - anode sacrificielle: court-circuit avec métal plus réducteur
 - source de tension: impose au Fe d'être dans son domaine
 - d'immunité si Fe est cathode (protection cathodique)
 - de passivation si Fe est anode (protection anodique)