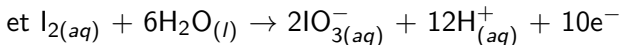
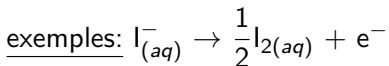
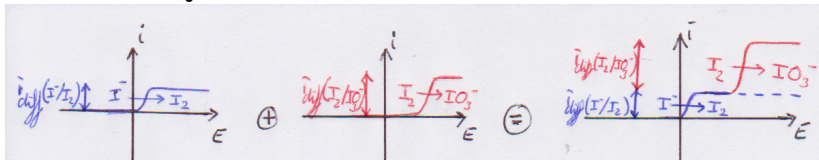


1.7. Vagues successives

Lorsqu'il y a plusieurs couples en dehors du solvant, on peut avoir plusieurs réactions en même temps.



On doit alors ajouter le courant des deux réactions:



On parle de vagues successives quand comme pour le I_2 , l'oxydant formé peut-être à nouveau oxydé.

2. Phénomènes de corrosion humide

Dans la partie précédente on a étudié théoriquement et expérimentalement la cinétique des réactions d'oxydo-réduction pour un couple Ox/Red.

On a montré que les courbes i - E permettent de décrire les propriétés électrochimiques d'un couple Ox/Red.

On a mis en oeuvre le montage à 3 électrodes qui permet de mesurer ces courbes i - E .

Dans cette partie on va utiliser ce formalisme pour étudier les réactions d'oxydo-réduction qui interviennent dans les phénomènes de corrosion.

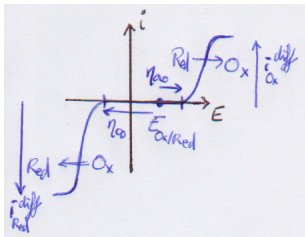
2.1. Transformations spontanée

On considère un système chimique où interviennent deux couples oxydant/réducteur: Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 .

Les courbes i-E nous permettront de décrire les réactions possibles d'oxydo-réduction entre les deux couples.

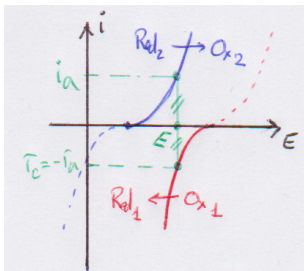
Une courbe i-E d'un couple est déterminée par $E_{Ox/Red}$, $\eta_{a,0}$, $\eta_{c,0}$,

i_{Ox}^{diff} , i_{Red}^{diff}



Pour deux couples dans une même solution on a deux conditions :

- ▶ Ils ont le même potentiel. C'est le potentiel de la solution qui est commune aux deux couples.
- ▶ Le courant anodique est égal en valeur absolue au courant cathodique, donc $i_a = -i_c$. Les deux demi-équations d'oxydation et de réduction se font à la même vitesse.



On remarque graphiquement qu'il n'y a qu'un seul potentiel qui permet de vérifier ces deux conditions :

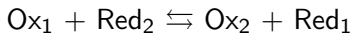
On parle du **potentiel mixte**. Il est nommé mixte car il est déterminé par les deux couples en cherchant le potentiel vérifiant

$$i_a = -i_c.$$

On détermine aussi de manière unique la vitesse de la réaction car

$$v = \frac{i}{n\mathcal{F}}$$

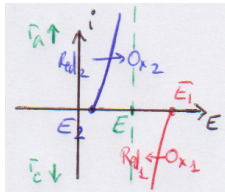
On a donc déterminé E et v pour la réaction:



En fonction des courbes i - E des deux couples Ox/Red en jeu.

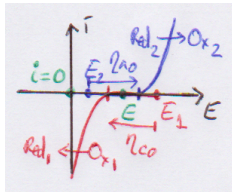
Différents cas rencontrés :

$$E_2 < E_1 \text{ \& } \eta_{a,0} = \eta_{c,0} = 0$$



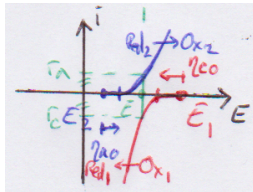
réaction rapide

$$E_2 < E_1 \text{ \& } E_1 + \eta_{c,0} < E_2 + \eta_{a,0}$$



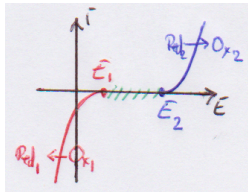
bloquée cinétiquement

$$E_2 < E_1 \text{ \& } \eta_{a,0} \neq 0 \text{ \& } \eta_{c,0} \neq 0$$



réaction lente

$$E_1 < E_2$$



bloquée thermodynamiquement

2.2. Corrosion chimique

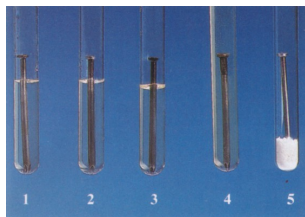
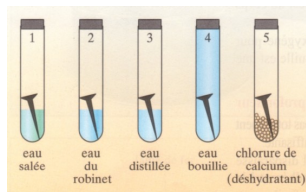
La **corrosion** désigne les transformations chimiques **spontanées** par lesquelles un métal ou un alliage métallique (un réducteur) **tend à s'oxyder**.

Par exemple le fer se transforme en rouille par corrosion.

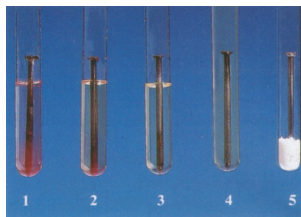
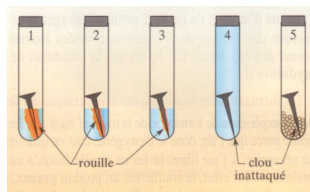


On parle de corrosion **humide** quand les réactifs oxydant sont **en solution**.

État initial



État final

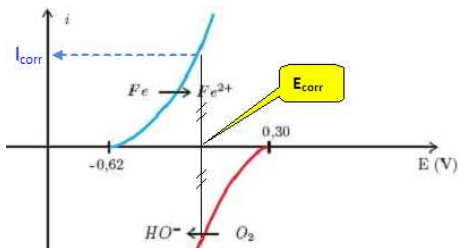


On remarque que la corrosion a lieu en présence de O_2 et H_2O simultanément. Et que la présence d'ions favorise la corrosion.

Les couples oxydant/réducteur qui interviennent sont Fe^{2+}/Fe et H^+/H_2 si milieu acide ou O_2/HO^- si milieu neutre oxygéné.

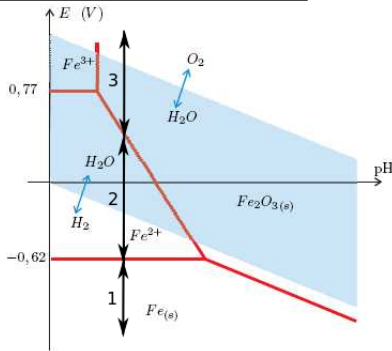
C'est une transformation spontanée on peut donc à partir des courbes i-E déterminer le potentiel mixte, qu'on nomme ici **potentiel de corrosion**.

On peut aussi déterminer l'intensité du courant anodique, qu'on nomme ici **intensité de courant de corrosion**.



Si on considère un milieu acide on prend en considère l'oxydant du couple H^+/H_2 . Puis on peut étudier la corrosion.

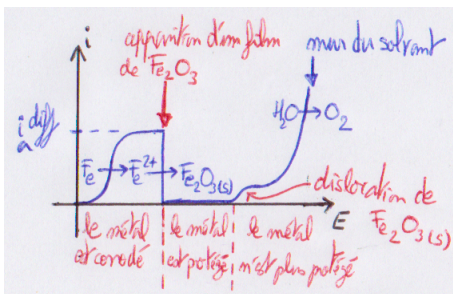
Aspect thermodynamique: diagramme E-pH



On remarque plusieurs domaines :

- 1 $Fe_{(s)}$ favorisé \Rightarrow immunité
- 2 $Fe^{2+}_{(aq)}$ favorisé \Rightarrow corrosion
- 3 $Fe_2O_{3(s)}$ favorisé \Rightarrow couche d'oxyde protectrice \Rightarrow passivation

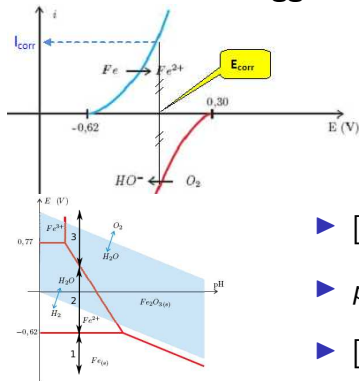
Aspect cinétique: courbe i-E



On retrouve nos 3 domaines thermodynamique plus un 4^{ième} :

- ▶ pour E très négatif, $i = 0$, le $Fe_{(s)}$ est stable
- ▶ puis $i \neq 0$, le métal est corrodé en Fe^{2+}
- ▶ puis $i \rightarrow 0$, le film de $Fe_2O_{3(s)}$ imperméable bloque la réaction
- ▶ puis $i \nearrow$ le film se dégrade la réaction reprend

A partir des trois graphes précédents on peut maintenant expliquer le rôle des **facteurs aggravant** de la corrosion :



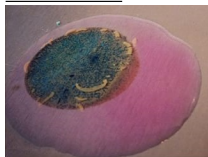
- ▶ $[O_{2(aq)}] \uparrow \Rightarrow E(O_2/HO^-) \uparrow \Rightarrow i_{corr} \uparrow$
- ▶ $pH \downarrow \Rightarrow E(Fe_2O_3/Fe^{2+}) \uparrow \Rightarrow Fe_2O_3$
- ▶ $[ions] \uparrow \Rightarrow$ dislocation de Fe_2O_3

Corrosion uniforme vs corrosion différentielle:

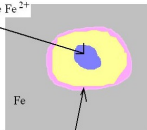
On a étudié dans les diapositives précédentes un cas de corrosion humide **uniforme**, toute la surface de l'électrode de Fer est corrodée **de la même façon en tout point** en contact avec la solution.

On peut aussi observer une corrosion humide **différentielle**, si la corrosion s'exerce **de manière différente sur les différentes zones** du système.

exemples: la goutte d'Evans - hétérogénéité du milieu



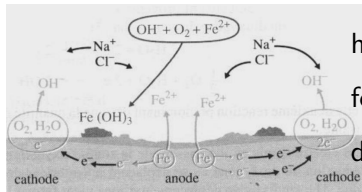
Coloration bleue
présence de Fe^{2+}



Coloration rose
présence de OH^-

- ▶ On verse une goutte d'eau salée sur une plaque de Fer.
- ▶ On y ajoute l'indicateur coloré: phénolphthaléine qui devient rose en présence d'ions HO^- .
- ▶ On y ajoute l'indicateur coloré:

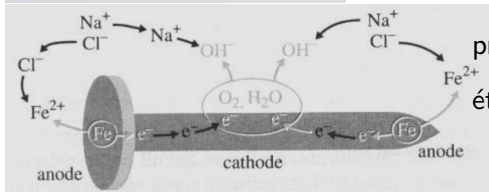
hexacyanoferrate de potassium qui forme un précipité bleu en présence d'ions Fe^{2+}



exemples: le clou - hétérogénéité du support



- ▶ On place un clou dans un gel hydraté et salé.
- ▶ On y ajoute les mêmes indicateurs colorés
- ▶ Le fer s'oxyde préférentiellement là où il a été déformé.



exemples: corrosion galvanique ou corrosion bimétallique

