

Courbes intensité-potentiel

Application à la corrosion des métaux

Voc: anode
Anodique $\longleftrightarrow$ oxydation

Cathode
Cathodique $\longleftrightarrow$ réduction

I Courbe intensité-potentiel (cinétique électrochimique)

1) Présentation:

a) On s'intéresse à des réactions redox ayant lieu en solution au contact près d'une électrode métallique.

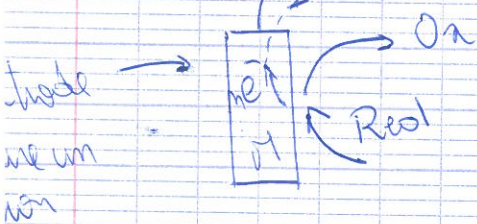


b) L'électrode métallique peut être reliée à un circuit électrique. Convention $I > 0$ pour un courant qui vient de l'extérieur.

c) La mesure de I va renseigner sur la vitesse de réaction redox.

d) un seul couple redox se fait dans le sens oxydation.

$\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + me$ / $\xi(H)$
oxydation $\xleftarrow{I}$ $\xrightarrow{\text{anionement pour la réaction d'oxydation}}$



$$I > 0 \Leftrightarrow \frac{d\xi}{dt} > 0$$

$$I = nF \frac{d\xi}{dt} : \xi \nearrow 1 \text{ mol} \Rightarrow Q \nearrow nF$$

La mesure de I donne la vitesse de réaction

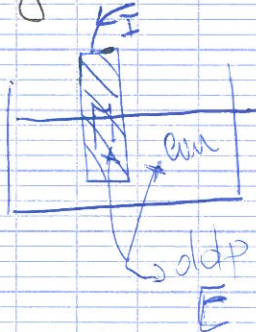
$$F \sim 36500 \text{ C mol}^{-1}$$

① plusieurs couples intervenant $Red_k \rightarrow Ox_k + n_k e$ $\sum_k$

$$I = \left(\sum_k n_k \frac{d\zeta_k}{dt} \right) F$$

② Courbes intensité - potentiel
densité de potentiel

a) Définition:



$E_{minst} = ddp$ entre électrode et la sol lorsque $I=0$

On veut tracer I en fct de E à état de la solution fixé $\rightarrow$ courbe $I-E$ / diagramme $I-E$

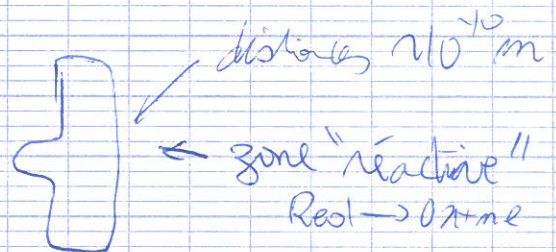
b) De quoi dépend la courbe $I-E$?

① 1 couple redox envisagé : courbe $I-E$ dépend du métal et du couple redox intervenant $\rightarrow$ dépendance $\ln I \rightarrow$ fixé (à $25^\circ C$) "courbe $I-E$ du couple Ox/Red sur électrode M"

② Courbe densité de courant - potentiel

* Comment intervenir l'électrode?

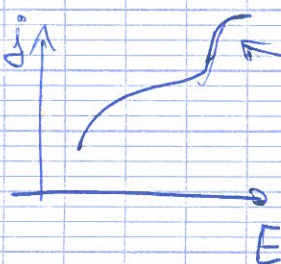
- nature chimique
- forme géométrique



tous les pts de l'électrode jouent le même rôle $\rightarrow I$ est un fct en contact avec l'eau

$j = \frac{I}{S}$ ne dépend que de la nature chimique de l'électrode

On peut tracer j



dépend uniquement des couples redox et du matériau de l'électrode

2) Methode

pratique de mesure

contre -
électrode

electrode
de référence

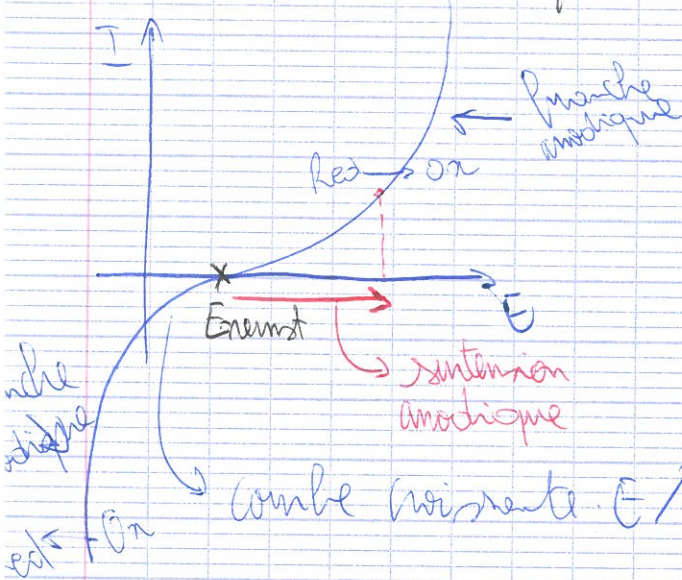
Montage à 3 électrodes

$V = E$ - Enregistreur que $I = 0$

Espectro de travail

③ Affine de la courbe $E-I$ associée à un couple potentiel

Q Couple restore rapidly


$$I = 0 \Rightarrow E = E_{\text{max}}$$

$$= E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{Red}]^3}$$

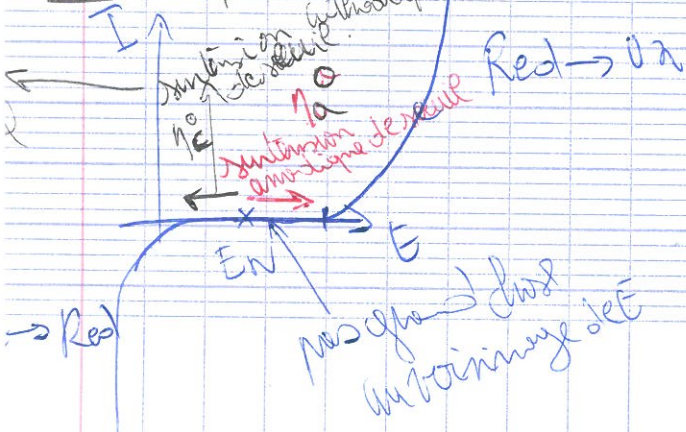
Wannbe wirsente $E^\circ \Rightarrow$ reaction $\text{Red} \xrightarrow{\text{oxidation}} \text{Ox} + n e^-$

l'ovaire et devient plus rapide

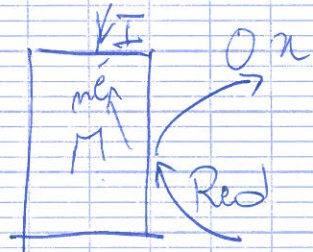
plus l'espèce chimique est compliquée, plus le couple risque d'être lent

η_a, η_c dépend du couple d'électrodes et de l'ordre de η_{eq} 0.1V

⑥ Couple redox ant
the fig. 10



③ Saturation due à la diffusion

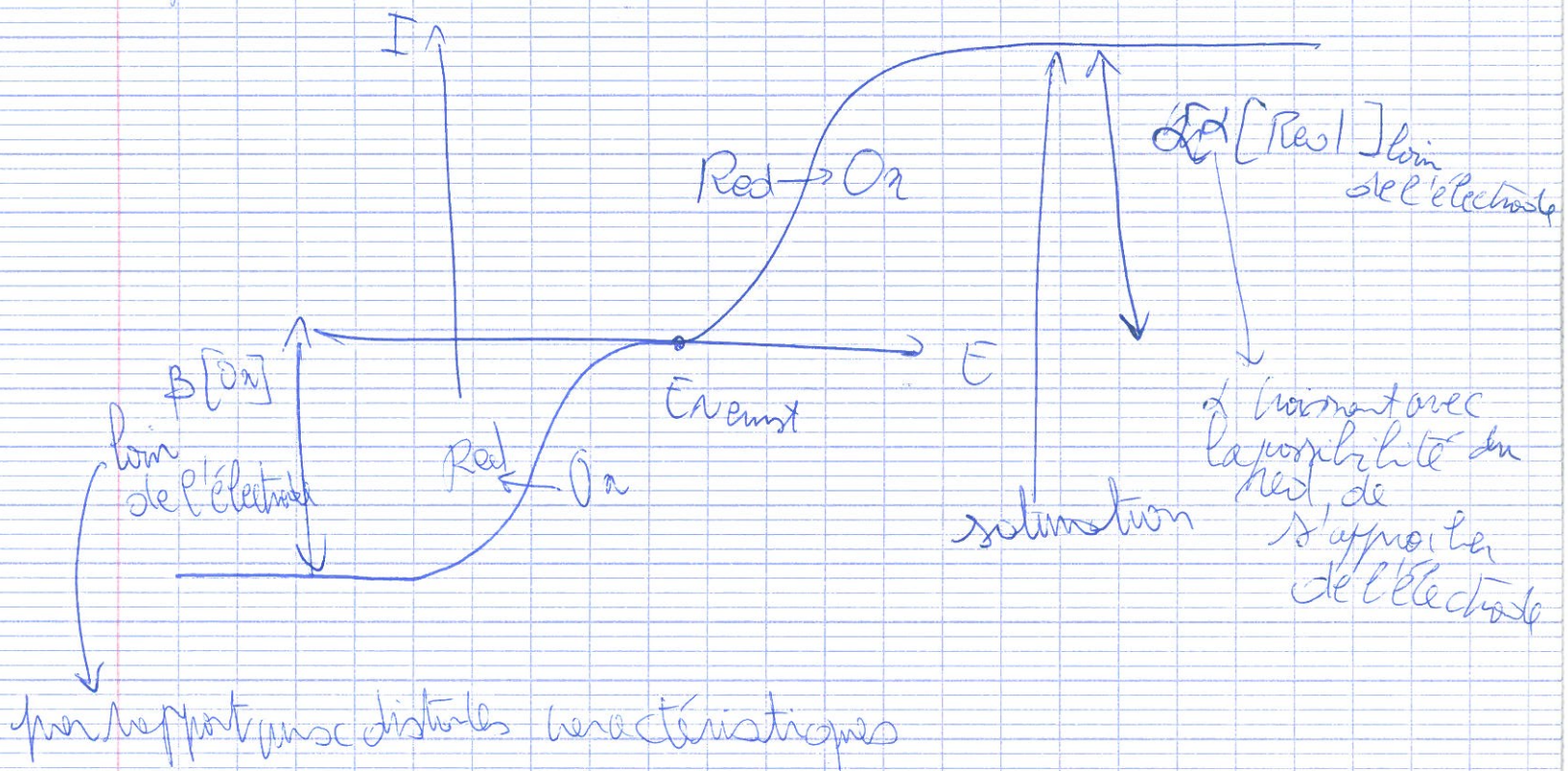


$E \text{ grand} \Rightarrow I \text{ grand} \Rightarrow$ beaucoup de particules se dirigent vers l'électrode

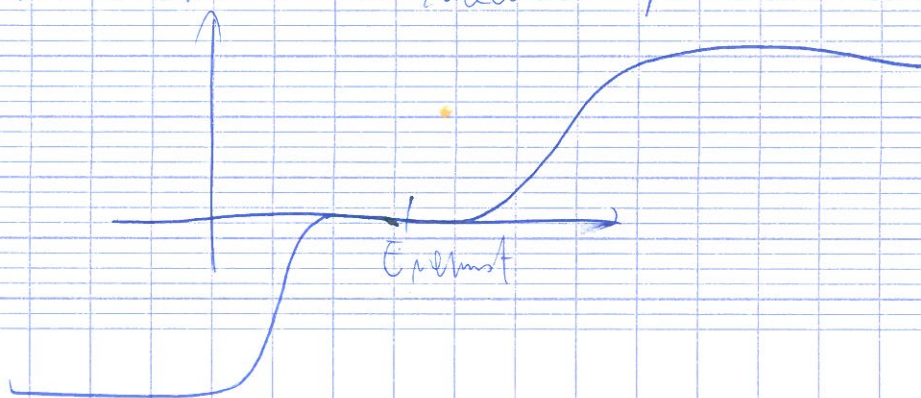
diffusion Loi de Fick

$$\vec{J}_{\text{particule}} = -D \vec{\text{grad}} [\text{Red}]$$

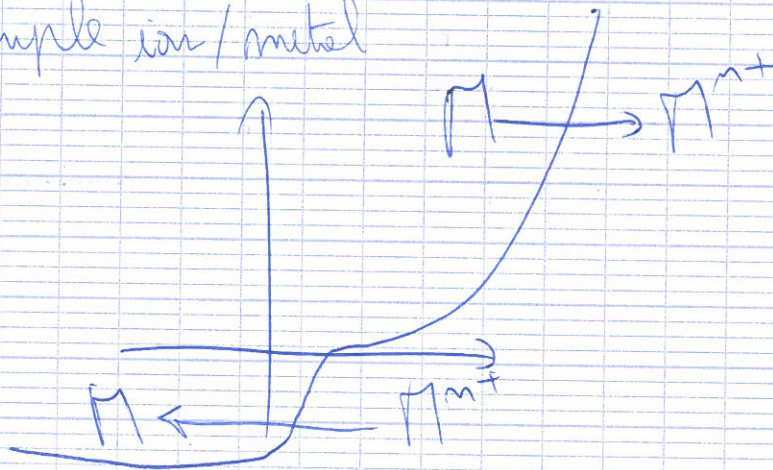
Modification des courbes : I ne peut pas être ∞ : vitesse à laquelle peut s'approcher de réduction à l'électrode :



le même résultat est valable pour un couple lent



Exceptions: si la réduction est le métal de l'électrode
 pas de saturation due à la diffusion
 si l'oxydant ou le red est le solvant lui-même, idem
 cas d'un couple ion/métal



4) Courbes intensité potentiel avec prise en compte de plusieurs couples redox

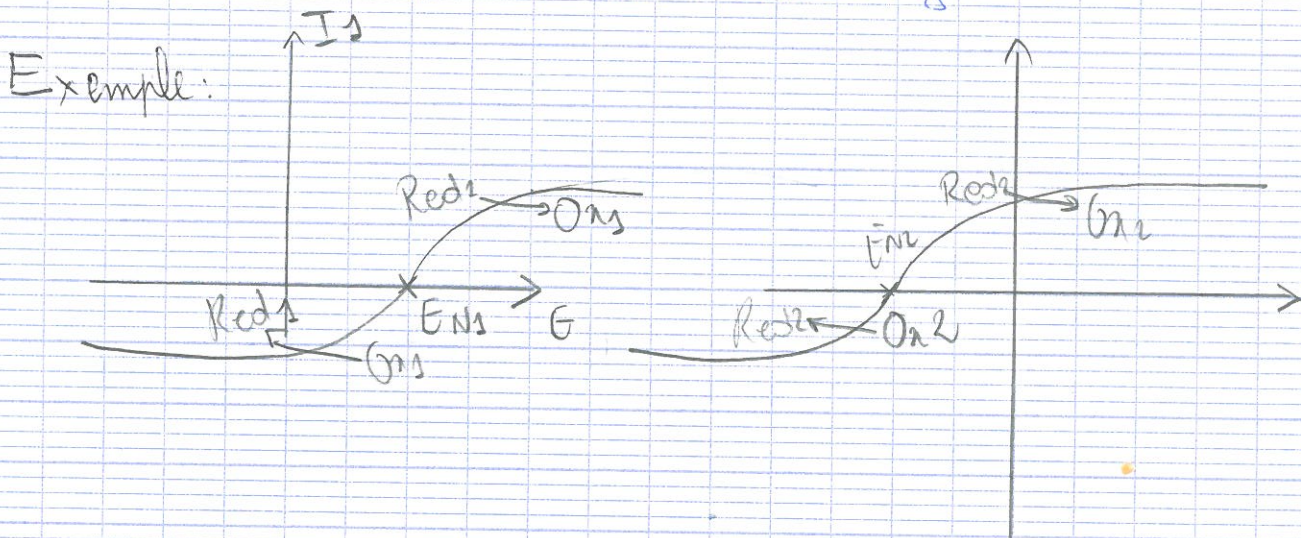
a) Superposition des courbes associées à chaque couple redox

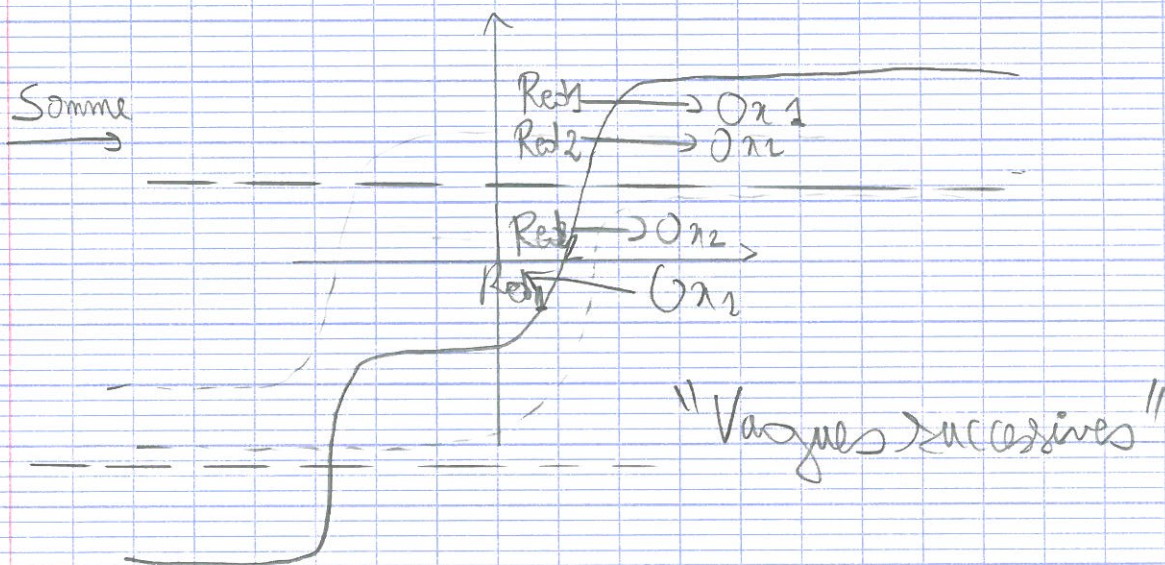
$$I = F \sum_k n_k \frac{d\theta_k}{dE} = \sum_k \frac{I_k}{\frac{d\theta_k}{dE} \text{ à } Red_k \rightarrow Ox_k + n_k e}$$



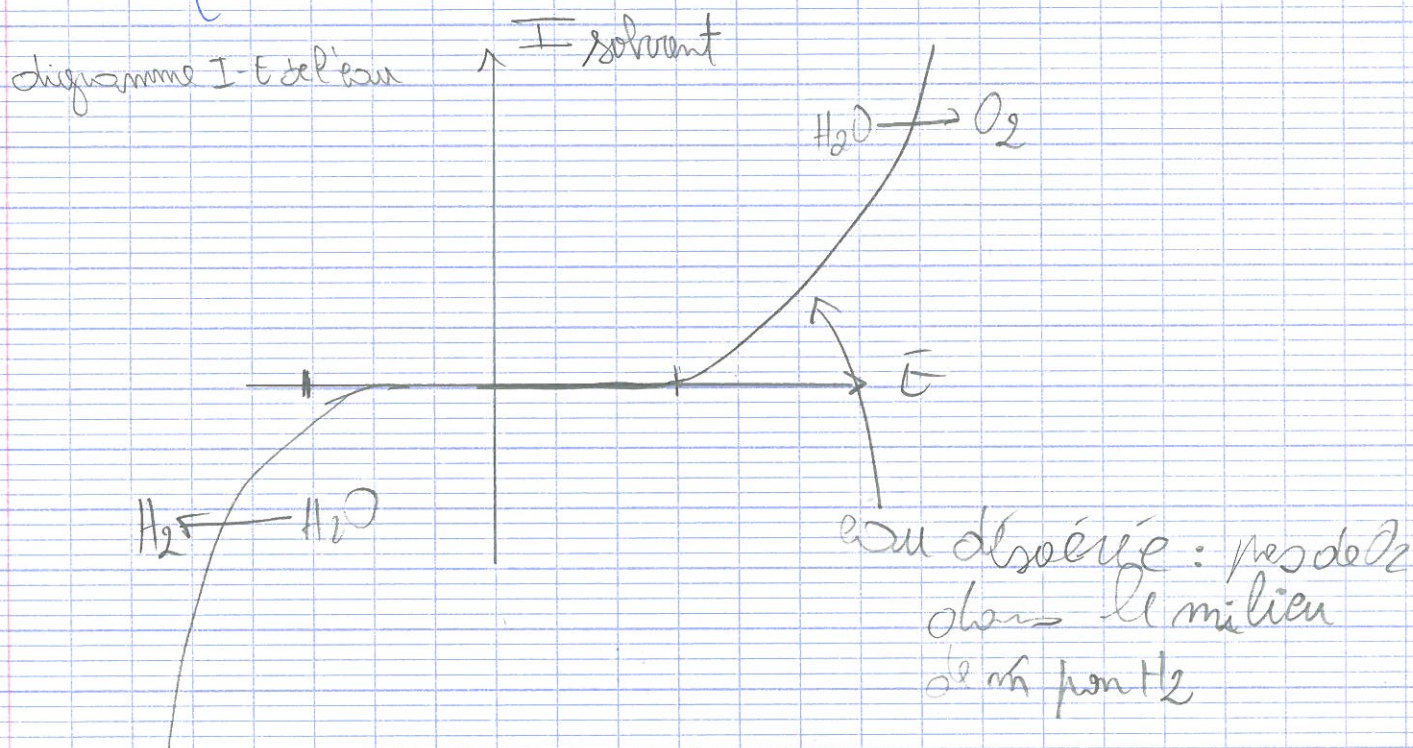
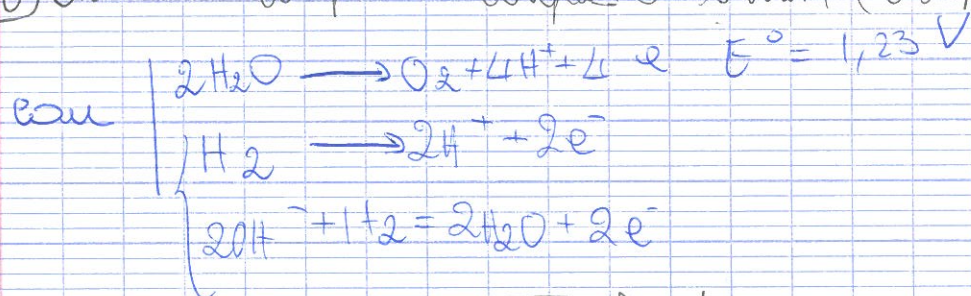
I_k est donnée par $I = f(E)$
 couple k seul

Puisque I_k est indépendante des autres I_e, e, k car les
 solutions sont diluées en général

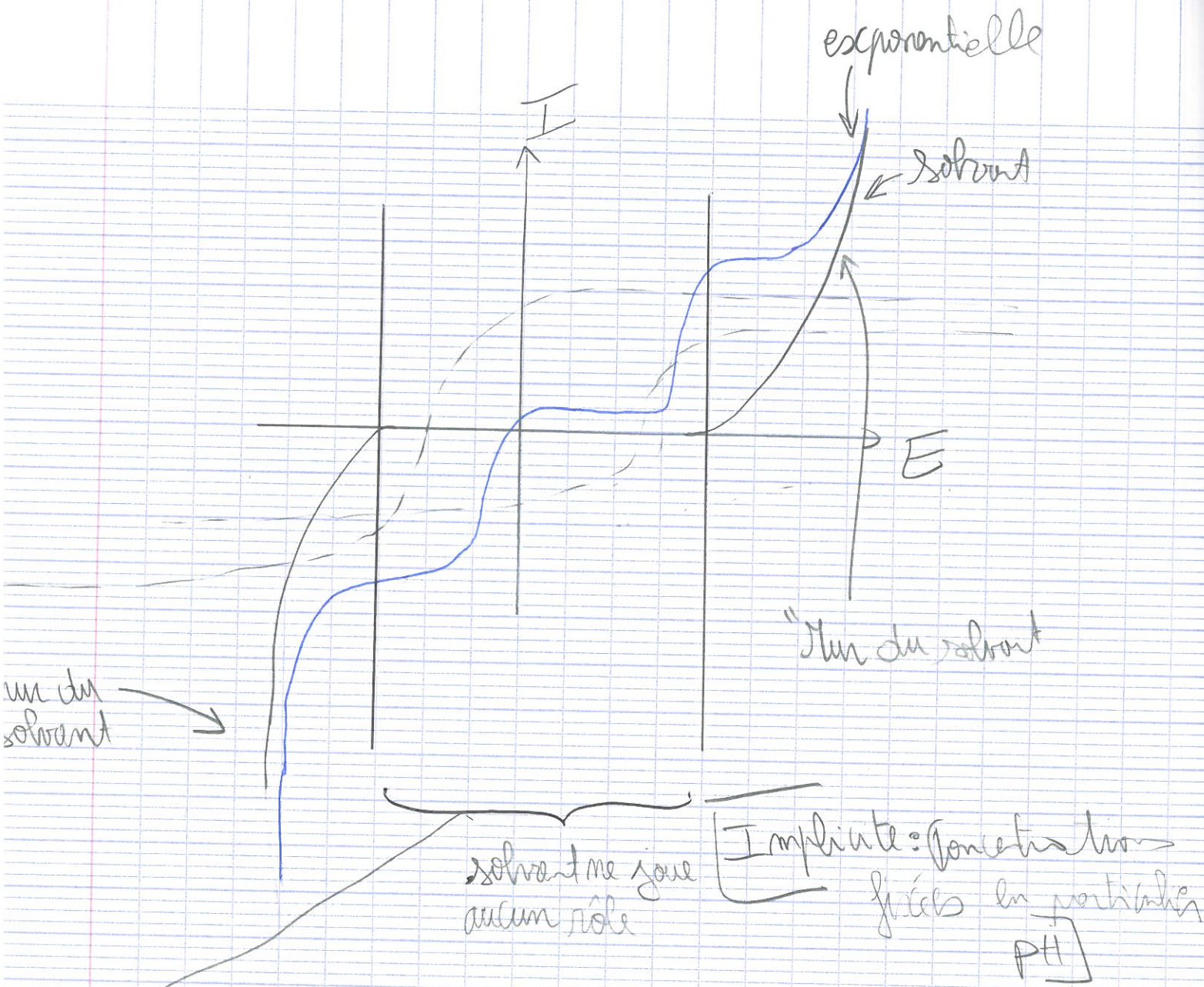




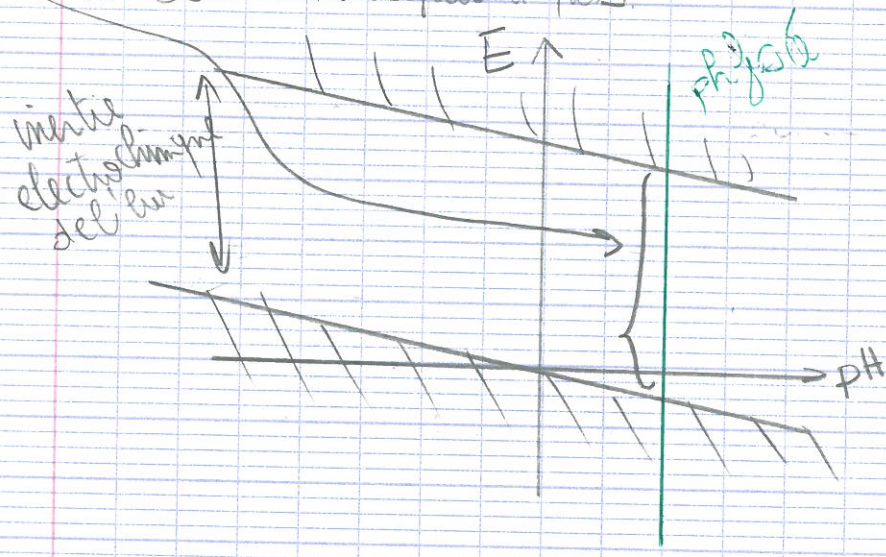
b) En tenant compte des couples du solvant (eau)



Maintenant : solvant + autre couple redox



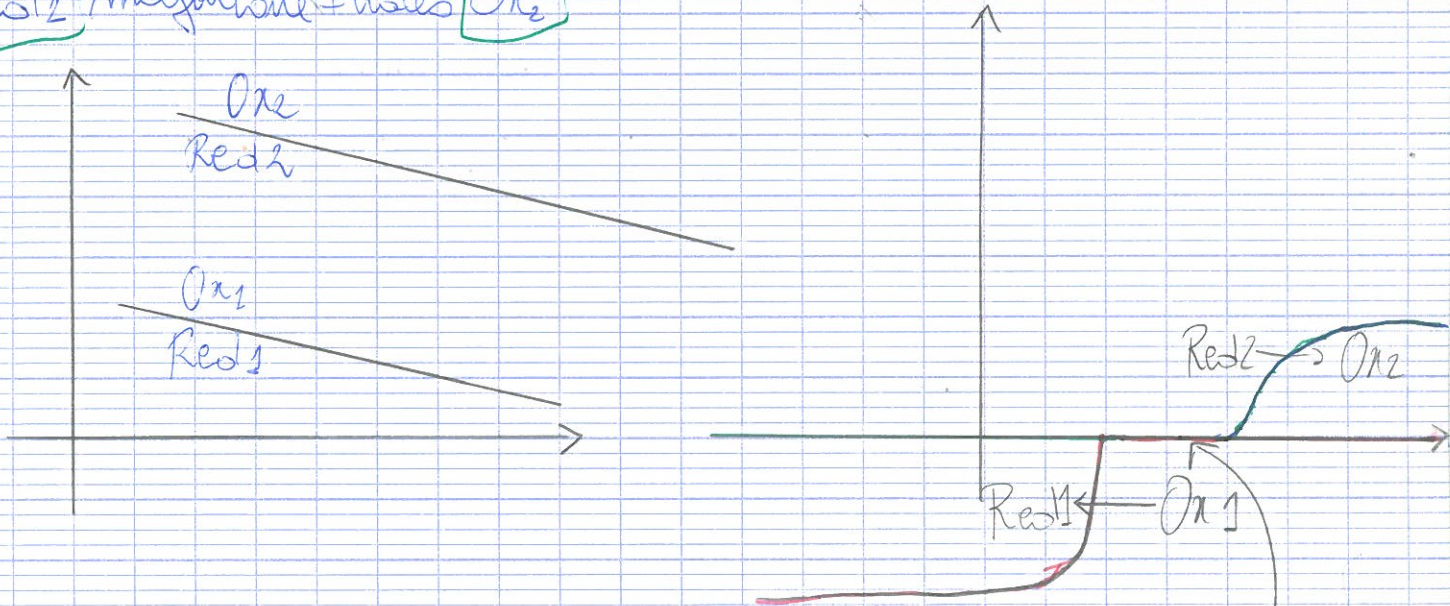
les seuls couples pour lesquels on peut observer qq chose d'intéressant = ceux dont E_N est dans la zone où les O_2 du solvant n'explosent pas.



II Trois exemples d'utilisation

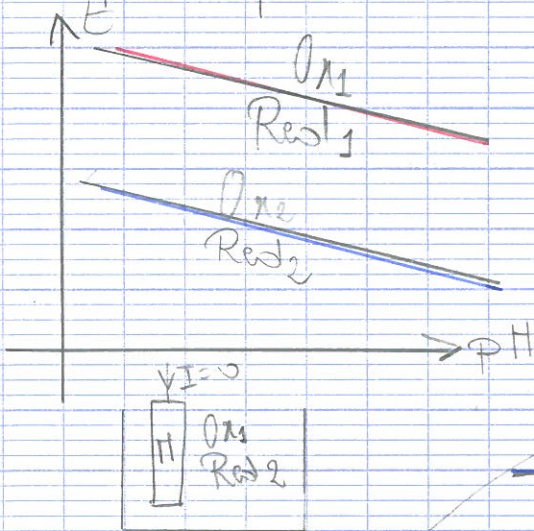
1) Utilisation pour un mélange Ox_1 et Red 2 tels que la réaction ne soit pas favorisée sur le plan thermodynamique

- ① Ox_1 majoritaire + traces Red 1
 Red 2 majoritaire + traces Ox_2

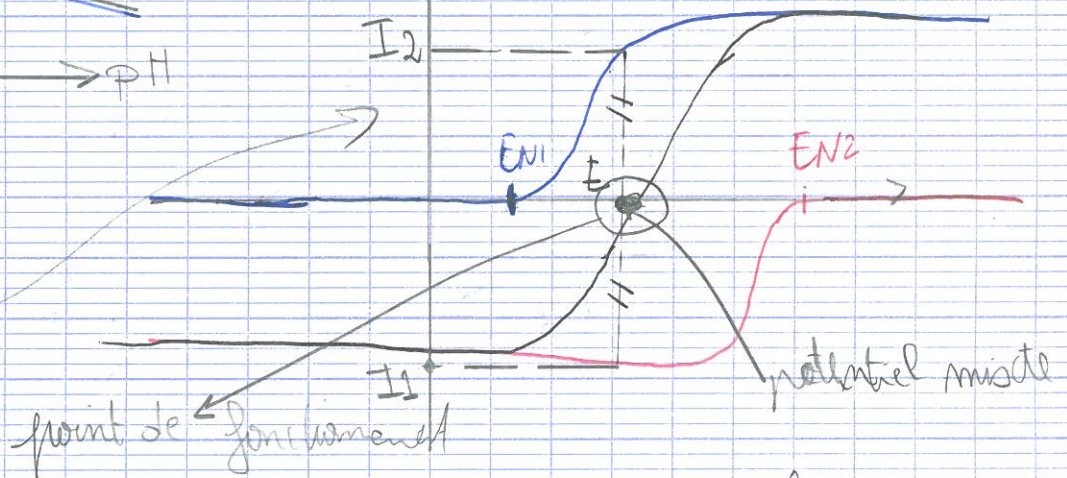


2) Utilisation pour un mélange Ox_1 + Red 2 tels que la réaction soit favorisée (sur le plan thermodynamique)

a) 2 couples rapides

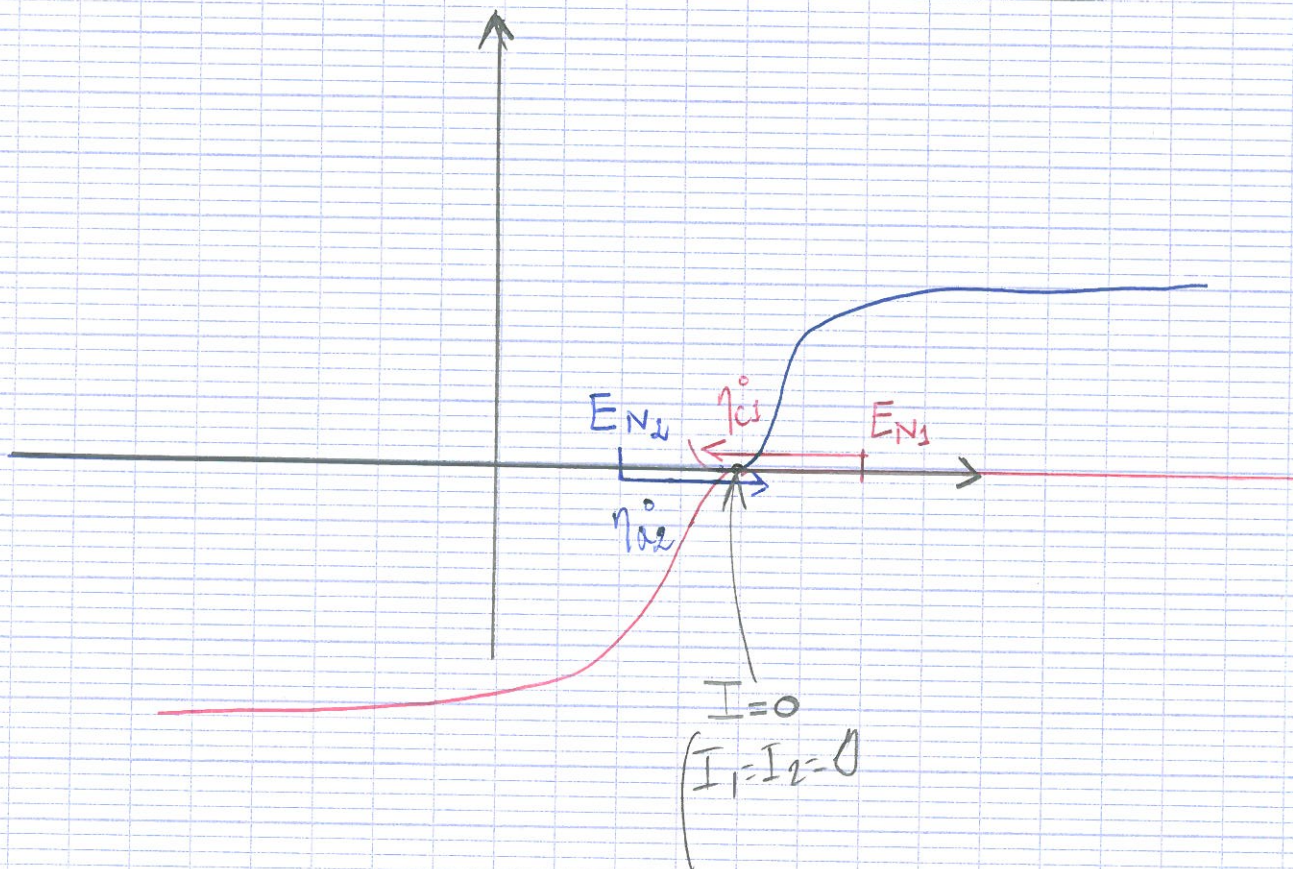


Sign Mélange Ox_1/Red_2
 one $I=0 \rightarrow$ on est dans
 cette zone



$I_1 = -I_2$: on trouve $I_2 = m_2 F \frac{dG_2}{dF}$

lecture graphique
 de I_2
 lecture graphique
 de $\frac{dG_2}{dF}$

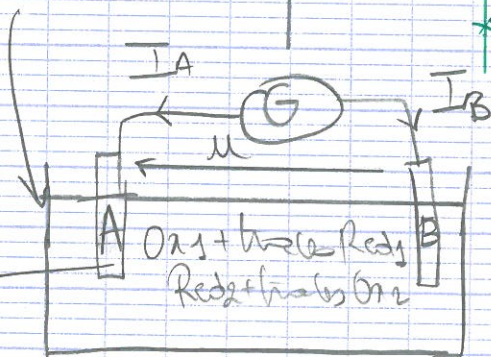
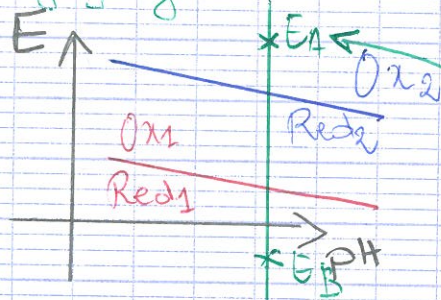
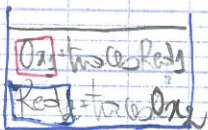


$$\eta_{a2}^{\circ} + |\eta_{c1}^{\circ}| > E_{N1} - E_{N2}$$

$$I_1 = n F \frac{d\mathcal{G}_1}{dt}, \quad \frac{d\mathcal{G}_1}{dt} = 0 = \frac{d\mathcal{G}_2}{dt}$$

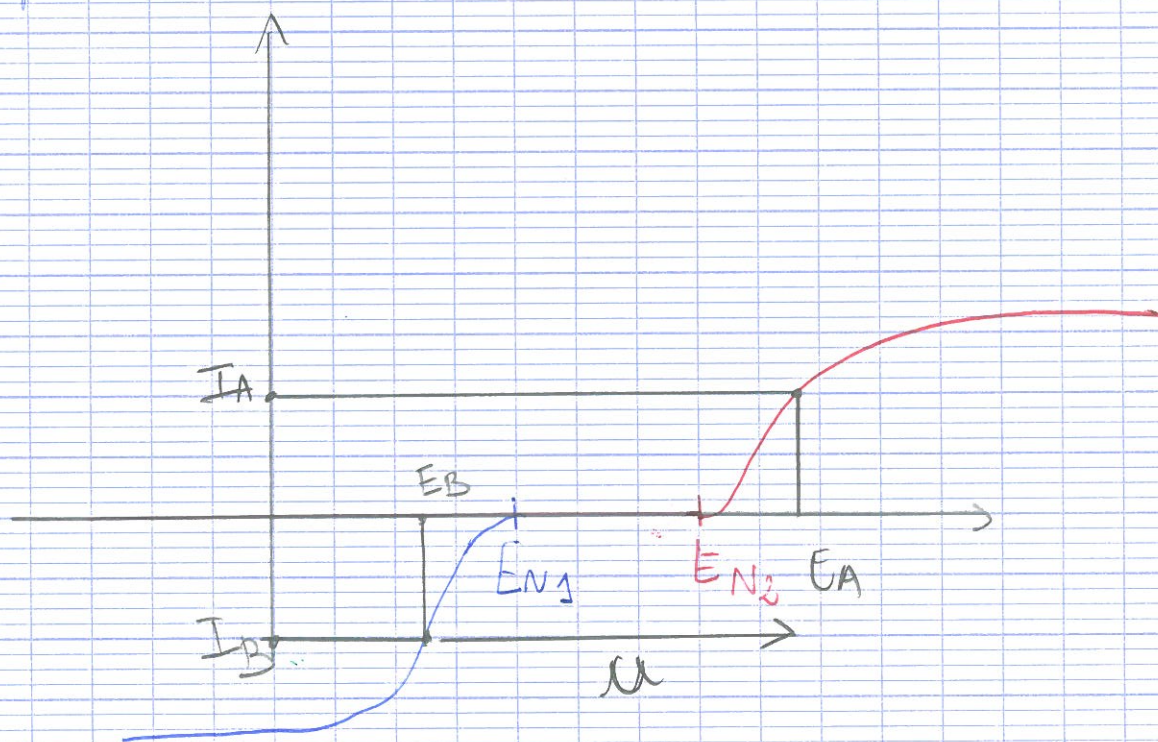
il ne se passe rien : blocage cinétique

3) Utilisation 3: forçage d'une réaction non spontanée
→ Electrolyse



impose le potentiel V entre électrodes entre électrodes A et B
 $V = E_A - E_B$

④ 2 électrodes identiques : courbe facile soluble aussi bien pour I_A que pour I_B



3) ~~allant~~ on impose $I_A = -I_B$, $U = E_A - E_B$

On cherche deux pts E_A, E_B tels que $E_A - E_B = U$, $I_A = -I_B$

→ On force $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Red_1 + Ox_2$

III Corrosion Humide des métaux (exemple, le fer)

1) Présentation:

Corrosion Humide : corrosion en présence d'eau

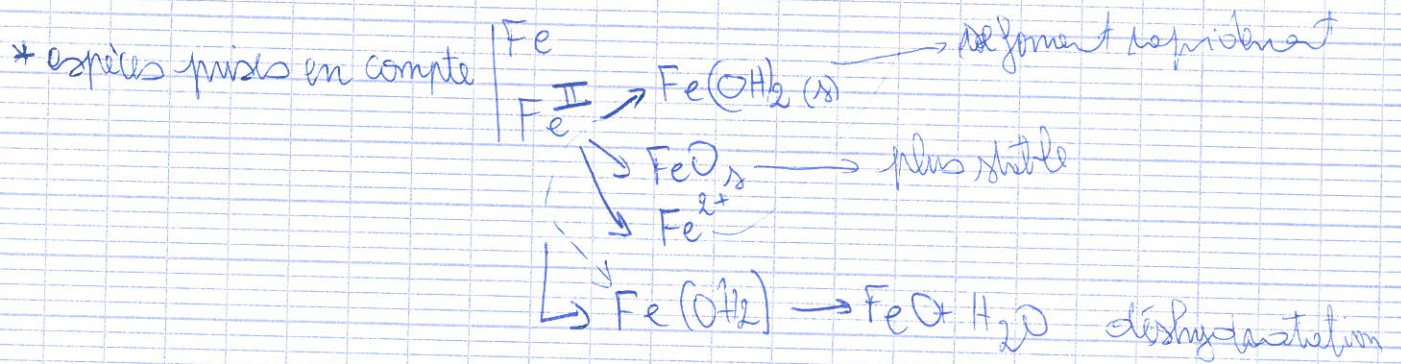
à température ordinaire (20°C)

en général acide

- * par H_2O elle-même
- * par O_2 dissout dans l'eau
- * par d'autres oxydants dans l'eau

2) Diagramme potentiel - pH de corrosion:

* Concentration de l'eau en ions (par exemple Fe^{2+}) $\approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$
concentration typique



P our s' intéresser aux réactions lentes donc sur le diagramme on s'intéresse à $\text{FeO}(n)$

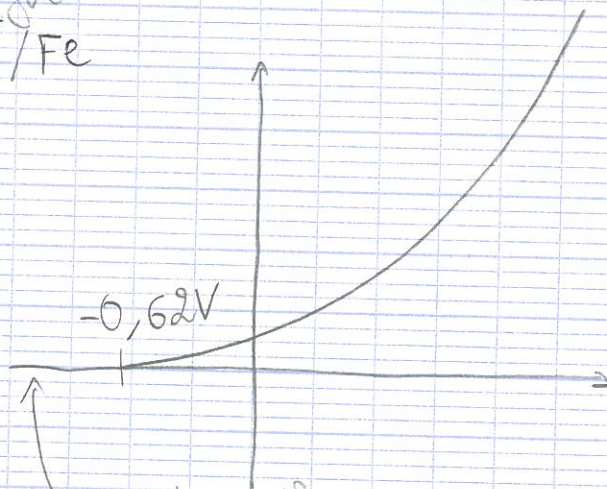
P our Cu Cu(OH)_2 ou Cu_2O ou CuO on les met dans les diag

Cu(OH)_2 ou CuO oxydes

Cu(OH)_2 ou Cu_2O hydroxydes

③ Aspect cinétique : diagrammes courant potentiel utiles pour la corrosion du fer

a) Couple Fe^{2+}/Fe



partie cathodique quasi-nulle car $[\text{Fe}^{2+}] \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

b) Couple $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_{2\text{gaz}}$

$$E^\circ = 0V, E_{\text{Nernst}} = -0,06 \text{ pH} + (1) \log_{10} \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0}$$

$$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad \text{Bulles } P_{\text{H}_2} \approx P_0 \rightarrow E_{\text{Nernst}} = -0,06 \text{ pH}$$

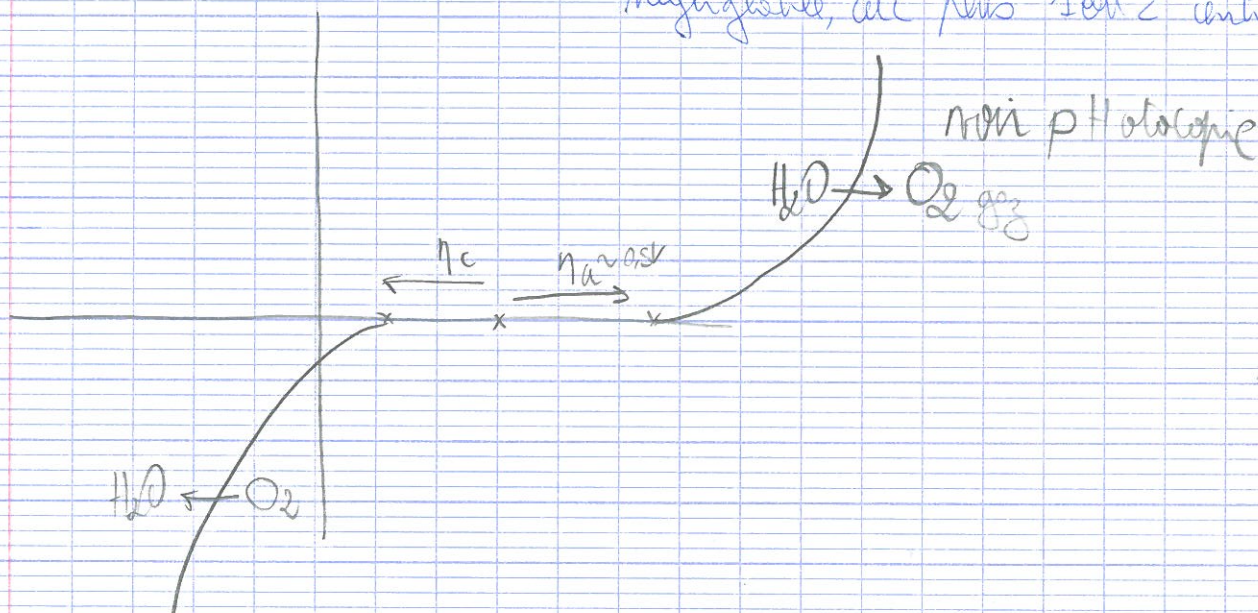
À on photocopie.

c) Couple $O_2(g)/H_2O$ sur electrode Fe

$$E^\circ = 1,23 V$$

$$E = 1,23 - 0,06 pH + \underbrace{\left(\frac{1}{4} \log_{10} \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \right)}_{\sim P^\circ}$$

negligeable, car plus 1 ou 2 centaines de volts



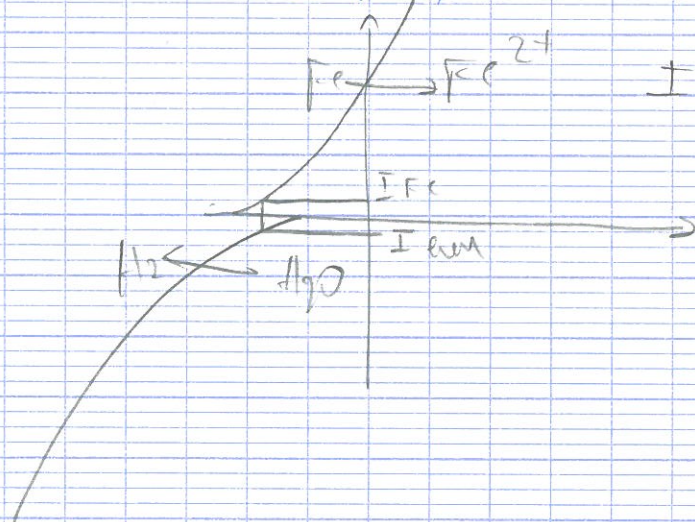
d) Corrosion humide du fer

@ Eau désaérée

* pH = 7

$I=0$: on regarde $I=0$ sur la volée : $I=0$ pour $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ et $I=0$ pour
 $H^+ \rightarrow H_2$
 $H_2O \rightarrow H_2$

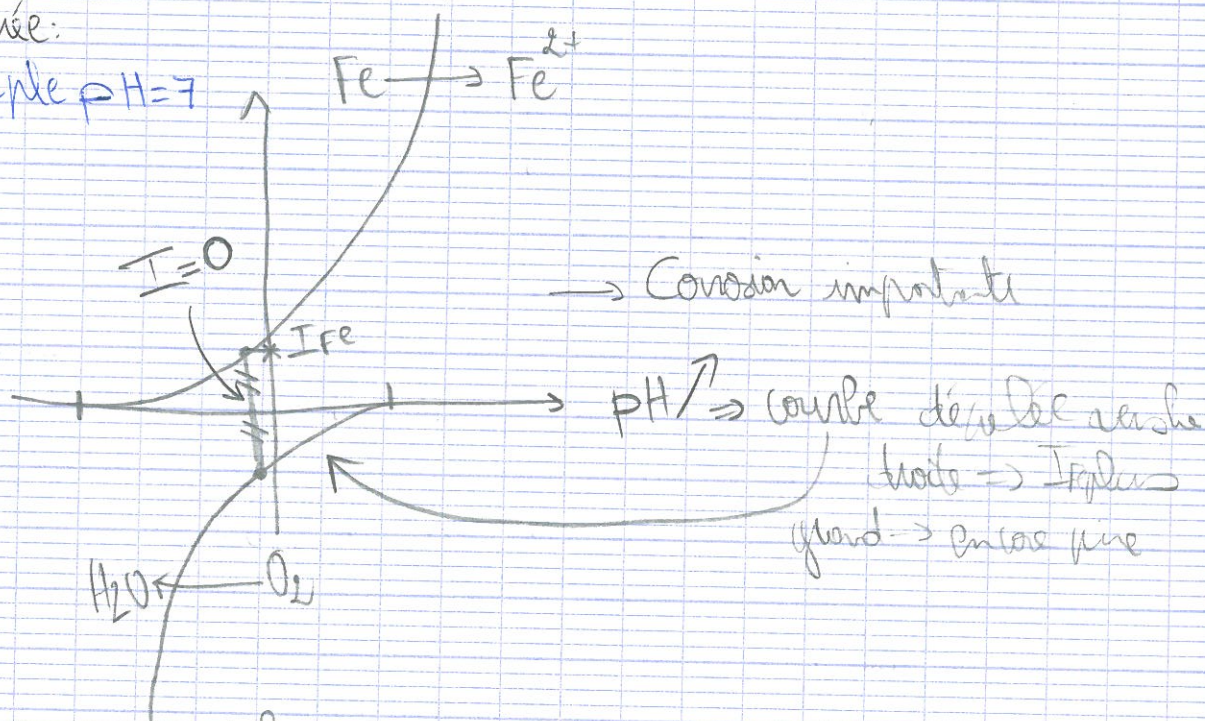
* pH acide $E_{Nernst}(H^+/H_2) = -0,06 pH$



$I=0$ avec $I_{Fe} > 0 \rightarrow$ corrosion
 $\hookrightarrow$ intensité de corrosion

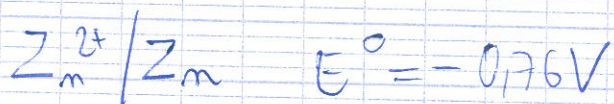
$E \sim -0,55$ potentiel de corrosion

b) Eau aérée:
par exemple $\text{pH}=7$



5) Facteur pouvant modifier la vitesse de corrosion : mise en contact de deux métaux

a) Exemple: $\text{Fe} + \text{Zn}$



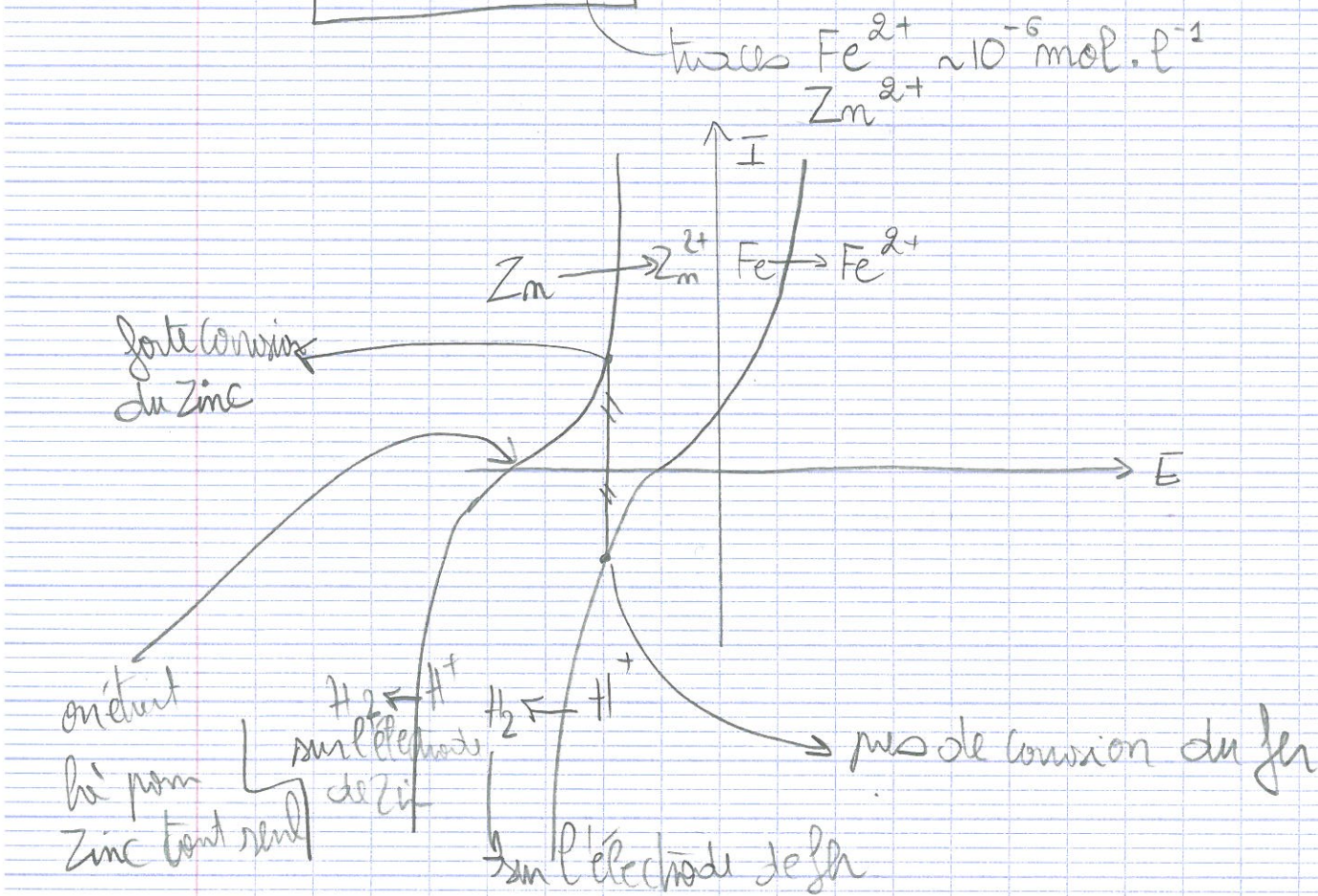
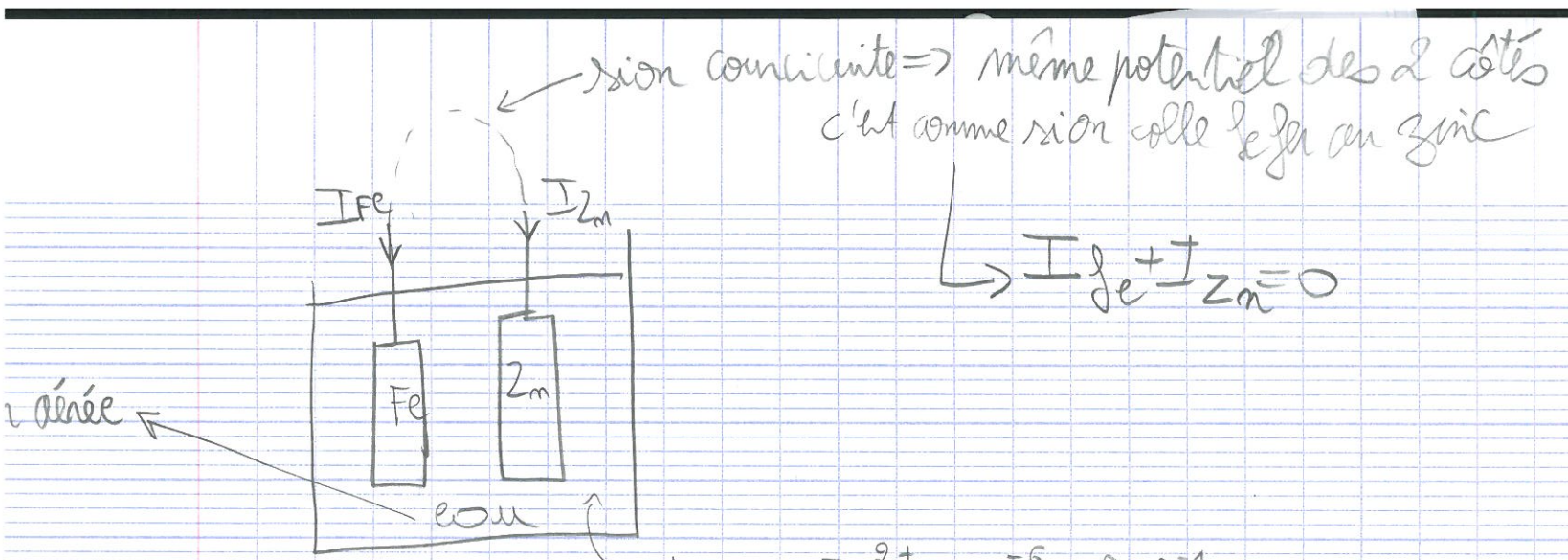
$$E_{\text{Nernst}} = 0,76 + \frac{0,06}{2} \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-2} \quad E_{\text{Nernst}} = -0,94\text{V} < E_{\text{Nernst}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

$$\text{car } -0,76 < -0,94$$

$$\text{car } E^\circ(\text{Zn}) < E^\circ(\text{Fe})$$

meilleure réduction
que le Fe
↪ c'est un métal moins noble
que le Fe



Fe tout seul : pas on per de corrosion $\Rightarrow$ Fe avec Zn

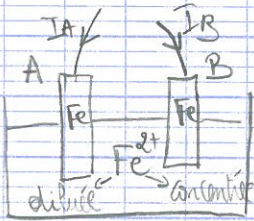
pas de corrosion de Fe, corrosion de Zn accélérée.

contact entre métaux $\Rightarrow$ corrosion du métal le moins noble

⑥ Formation de "micropile"

⑥ Modification de la vitesse de corrosion due à une solution inhomogène

① Solution non homogène par rapport à la forme oxydée du métal



* aspect thermodynamique

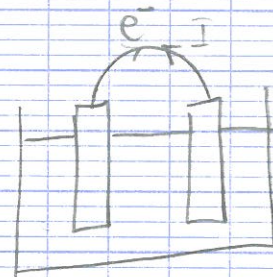
si on oublie les complexes redox du solvant



$$E_{\text{Nernst}} = E^{\circ} + 0,03 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{1}$$

$$E_{NB} > E_{NA}$$

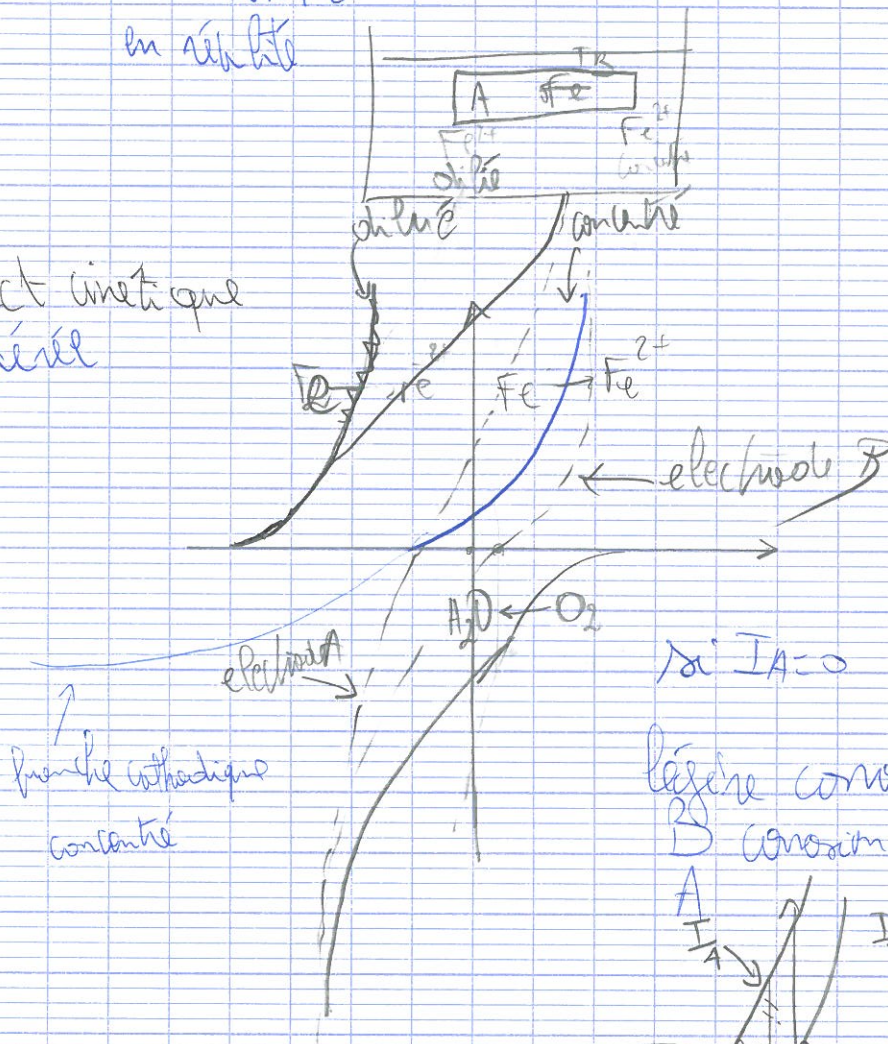
Contact entre A et B



oxydation de Fe en Fe^{2+} du côté le moins concentré
en Fe^{2+}

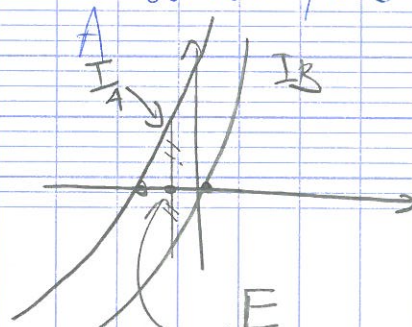
en réalité

* aspect cinétique
complexe



$$\text{si } I_A = 0 \text{ et } I_B = 0$$

légère corrosion sur l'électrode B
corrosion plus forte sur l'électrode A



qu'est-ce qui se passe si on fait un court circuit entre les deux?

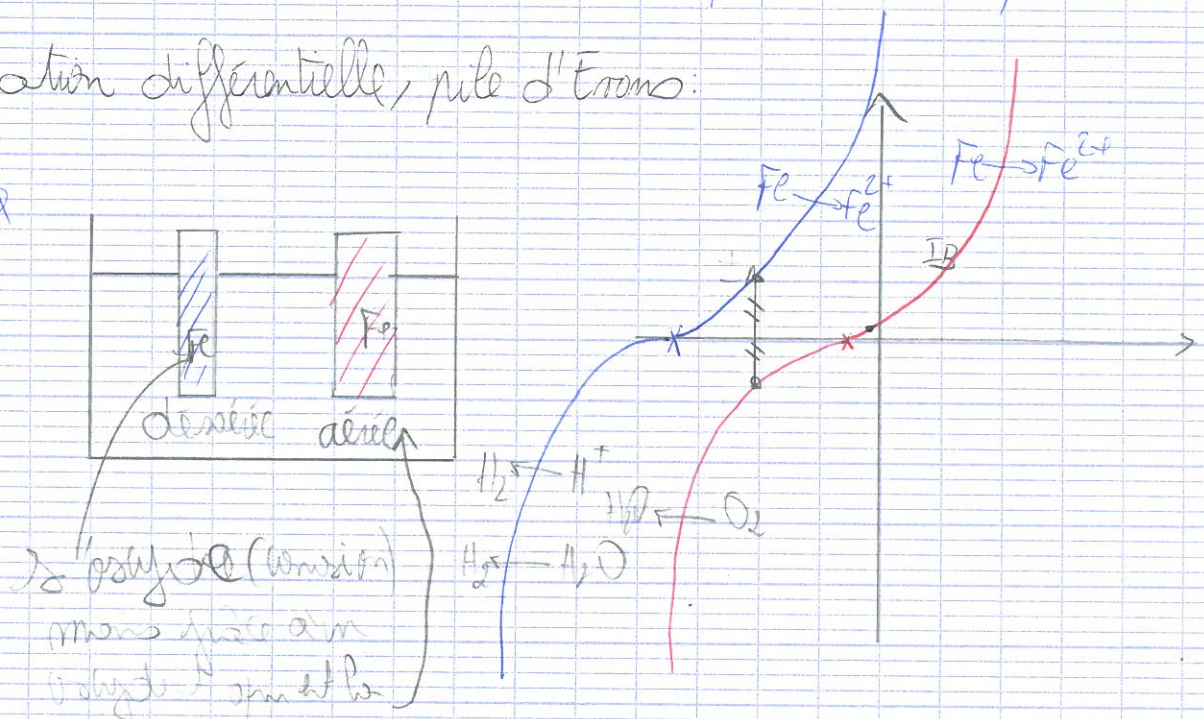
Est intermédiaire entre les électrodes non mises en contact

La corrosion est accentuée du côté dilué et elle est diminuée du côté concentré

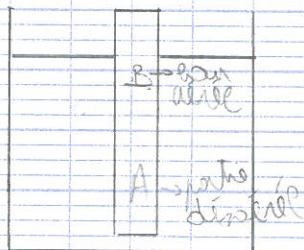
Comme si l'une des électrode était plus noble que l'autre

b) Aération différentielle, pile d'Erons:

modèle



Résolution Réalité



7) Protection contre la corrosion

méthode 1. empêcher le contact métal - eau

a) Recouvrir le métal avec peinture → épave
* P technique de protection

b) Passivation par une couche d'oxyde étanche:

mon
mon

Fe: oxydation possible, galvanochimie

← Al → Alumine Al_2O_3 → protection presque parfaite

Zn → oxyde passivant peu efficace

↓
min
noble que
le Fe
 $E^0(Zn^{2+}/Zn)$
= -0,76

$Zn(CO_3(OH))_2$ solide → couche passivante efficace
à base de Zn^{2+} , CO_3^{2-} , OH^-

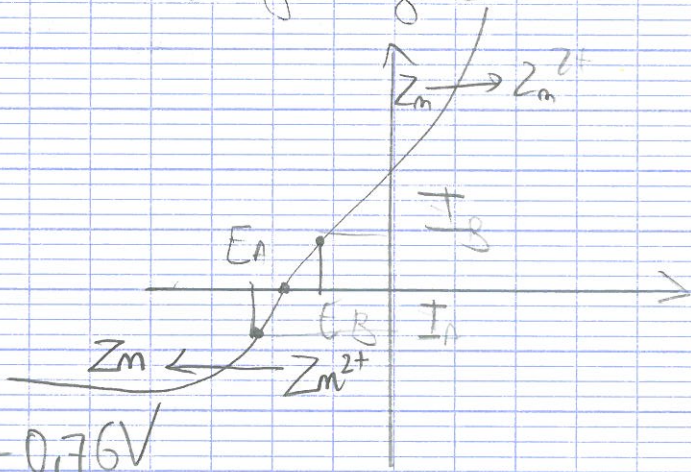
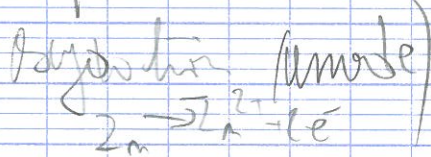
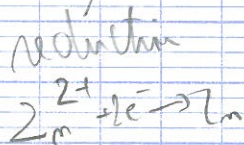
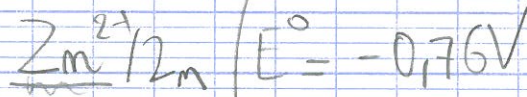
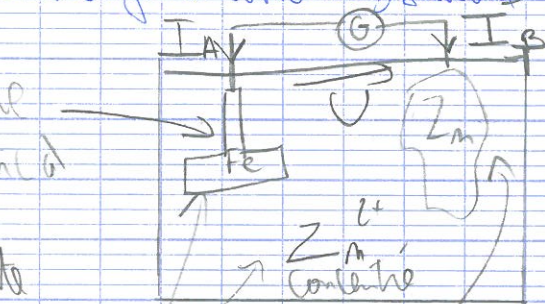
① Recouvrir le métal avec un autre métal peu oxydable

→ plus noble Zn Cu
→ moins noble Zn



② Une méthode utilisée pour recouvrir le Fe de zinc
électrolyse à anode soluble

très fine
couche de zinc à
la surface
de l'acier
comme une
électrode de zinc

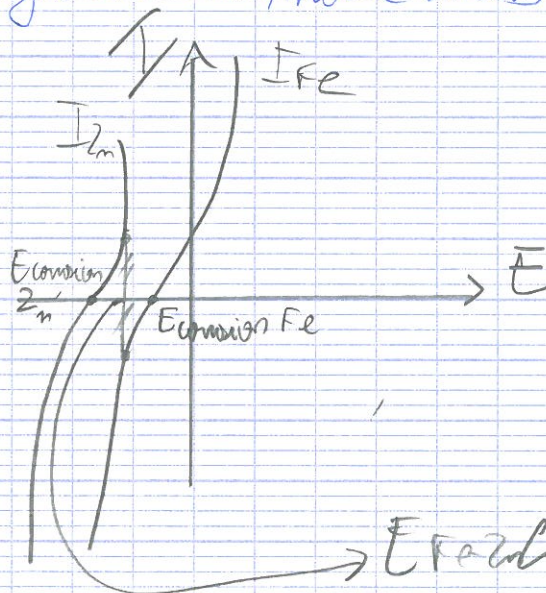
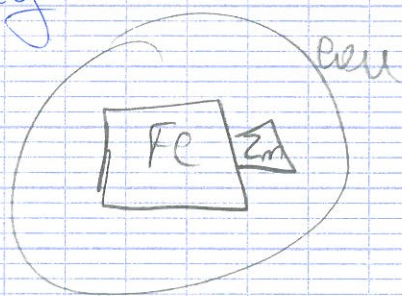


8) Méthodes électrochimiques de protection

Principe: amener le fer dans sa zone d'immunité

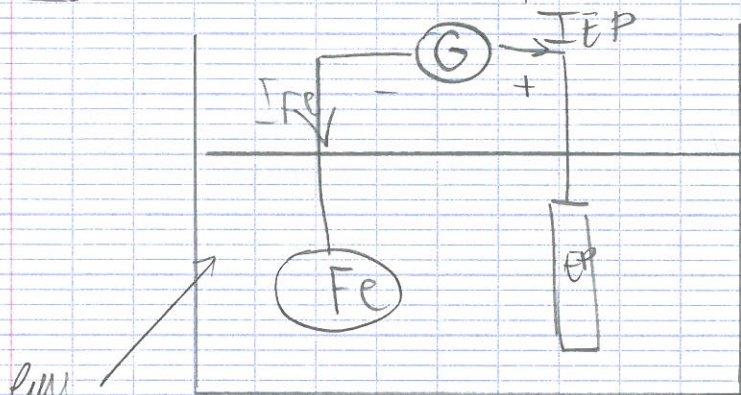
a) Anode sacrificielle

Mise en contact avec du fer avec un métal moins noble, par exemple Zn, Al, Mg

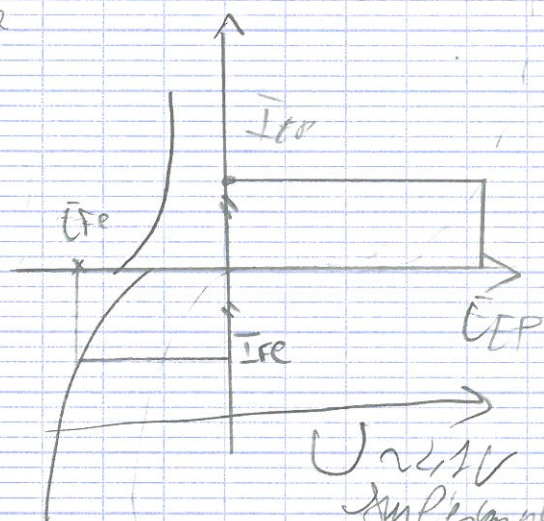


$I_{\text{corrosion Fe}}$
moins + $I_{\text{corrosion Zn}}$
augmentée.

b) Protection cathodique par courant imposé



eau
non aérée



Un petit
surpotentiel
de la protection