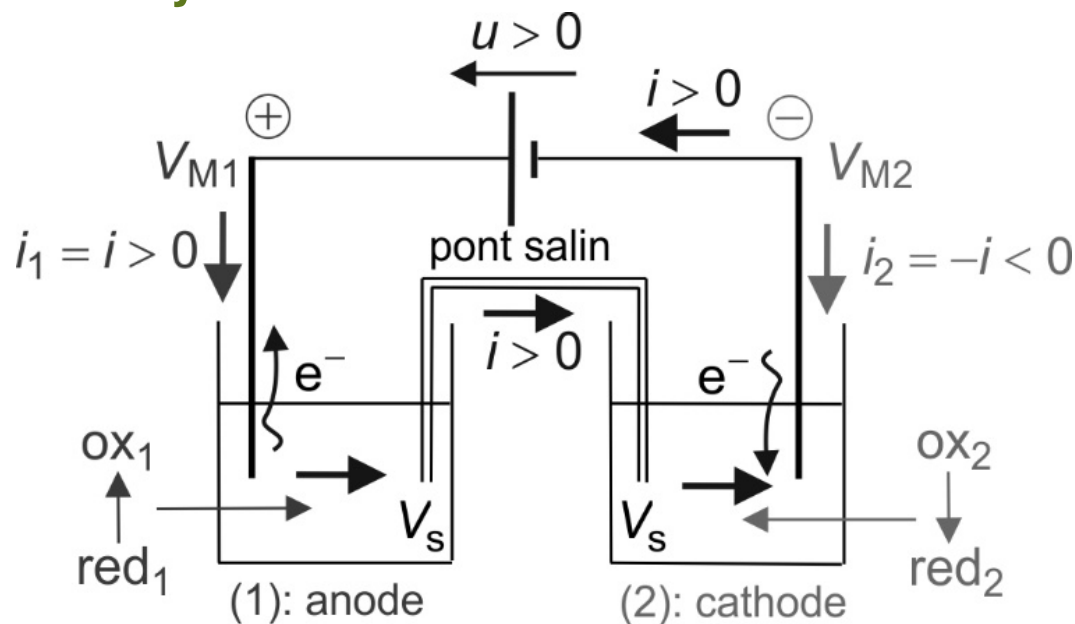


2. ÉLECTROLYSE

2.1 Condition de l'électrolyse



électrode (1) : ox_1 / red_1

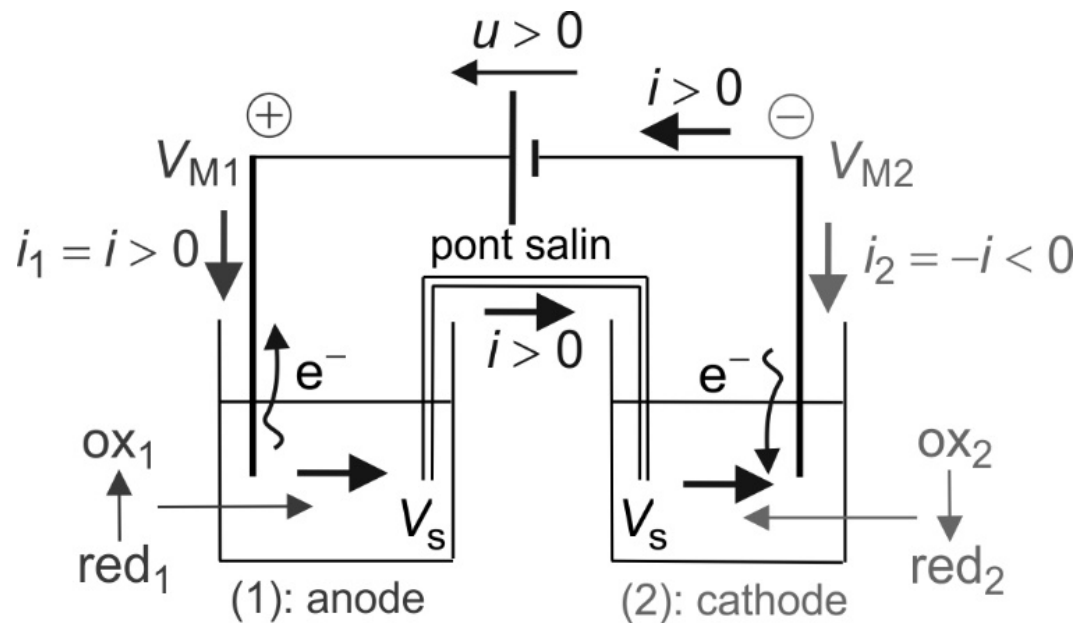
potentiel d'équilibre ($i = 0$) : E_1

électrode (2) : ox_2 / red_2

potentiel d'équilibre ($i = 0$) : E_2

$E_1 > E_2 \Rightarrow$ réaction spontanée : $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$

on veut la réaction INVERSE \Rightarrow on impose le sens du courant $i > 0$ avec un générateur de tension délivrant : $u = V_{M1} - V_{M2} > 0$



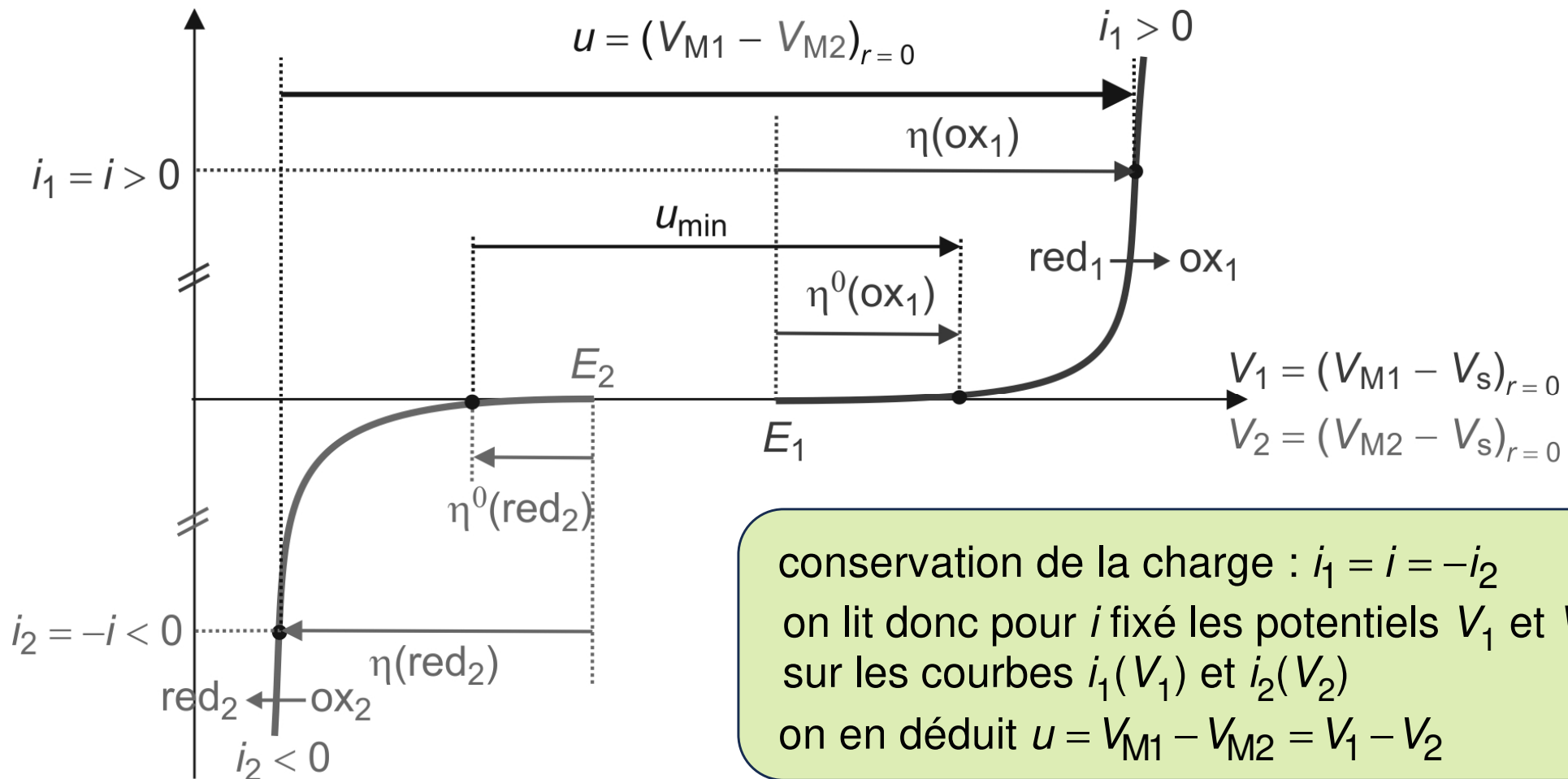
si $i > 0$, on a les réactions suivantes :

(1) **a**node (oxydation) $\text{red}_1 \rightarrow \text{ox}_1 + n_1 e^-$ $i_1 = i > 0$

(2) **c**athode (réduction) $\text{ox}_2 + n_2 e^- \rightarrow \text{red}_2$ $i_2 = -i < 0$

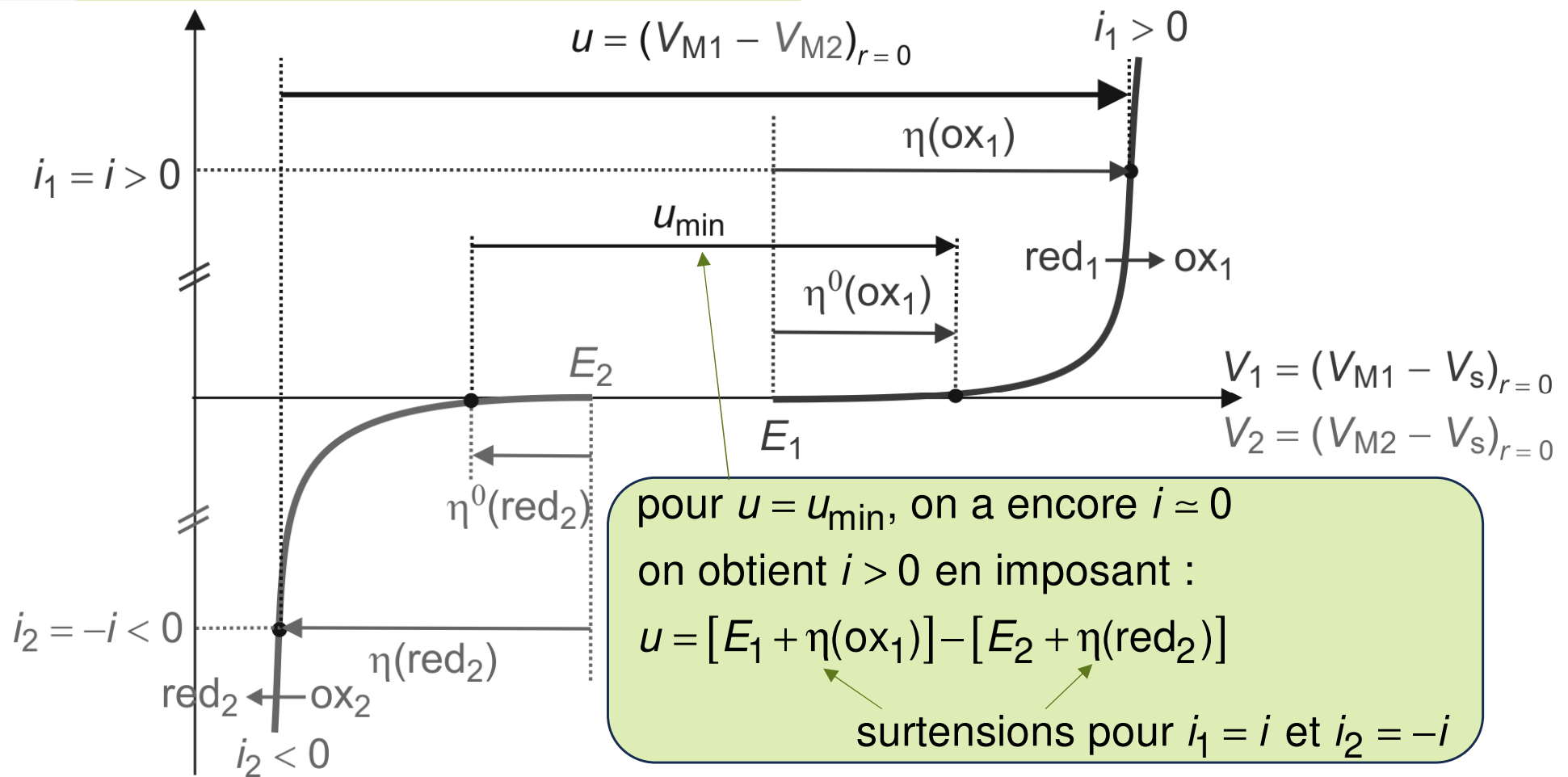
bilan : $n_2 \text{red}_1 + n_1 \text{ox}_2 \rightarrow n_2 \text{ox}_1 + n_1 \text{red}_2$

on obtient à l'aide des courbes intensité-potentiel la condition sur u pour que la réaction ait lieu, soit pour obtenir $i > 0$



conservation de la charge : $i_1 = i = -i_2$
on lit donc pour i fixé les potentiels V_1 et V_2
sur les courbes $i_1(V_1)$ et $i_2(V_2)$
on en déduit $u = V_{M1} - V_{M2} = V_1 - V_2$

\Rightarrow l'électrolyse n'a lieu que si $u > u_{\min} = [E_1 + \eta^0(\text{ox}_1)] - [E_2 + \eta^0(\text{red}_2)]$

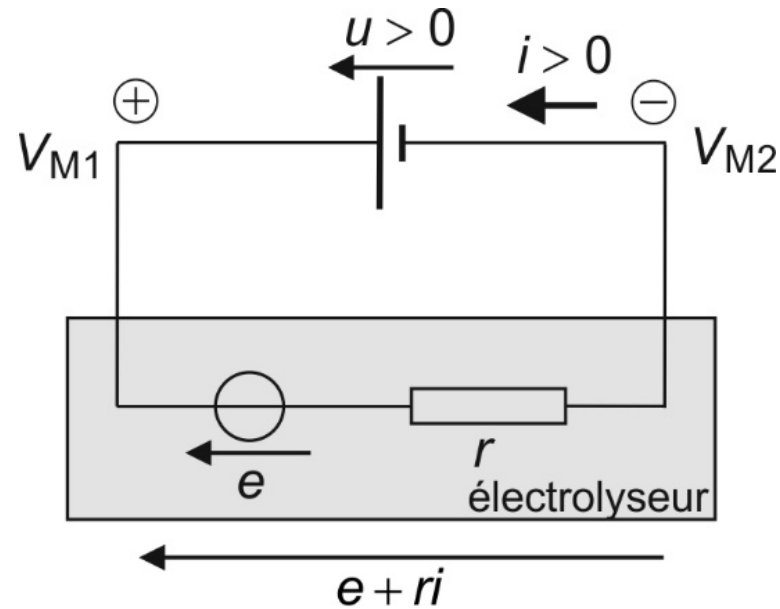


dans un contexte industriel, la résistance de la solution entre les électrodes peut ne pas être négligeable : il faut donc rajouter à la tension, lue sur le graphe, la chute de tension due à cette résistance (chute ohmique) :

$$u = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{ thermo}} + \underbrace{\eta(ox_1) - \eta(red_2)}_{>0, \text{ cinétique}} + \underbrace{ri}_{>0, \text{ loi d'Ohm}} = e + ri$$

$$u = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{ thermo}} + \underbrace{\eta(\text{ox}_1) - \eta(\text{red}_2)}_{>0, \text{ cinétique}} + \underbrace{ri}_{>0, \text{ loi d'Ohm}} = e + ri$$

montage équivalent :



la force *contre*-électromotrice e est positive et augmente avec i , mais peut souvent être considérée constante dans le domaine de travail

2.2 Application : élaboration électrochimique des métaux

hydrométallurgie : technique globale permettant d'obtenir les métaux par voie électrochimique

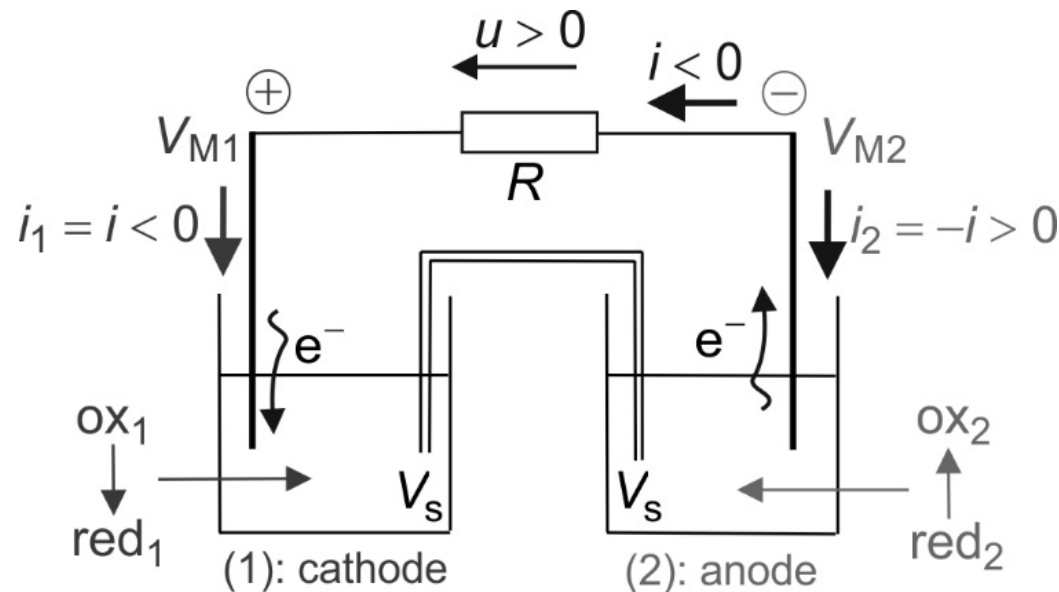
plusieurs phases :

- lixiviation ou mise en solution des oxydes métalliques, souvent par action d'un acide \Rightarrow solutions aqueuses contenant les ions métalliques
- purification qui permet de séparer les divers cations métalliques par précipitation, cémentation ou autres techniques
- électrolyse : obtention des métaux à partir de leurs cations

cf. exercices...

3. PILES

3.1 Tension de fonctionnement



mêmes électrodes que pour l'électrolyse (mêmes couples, mêmes activités) :

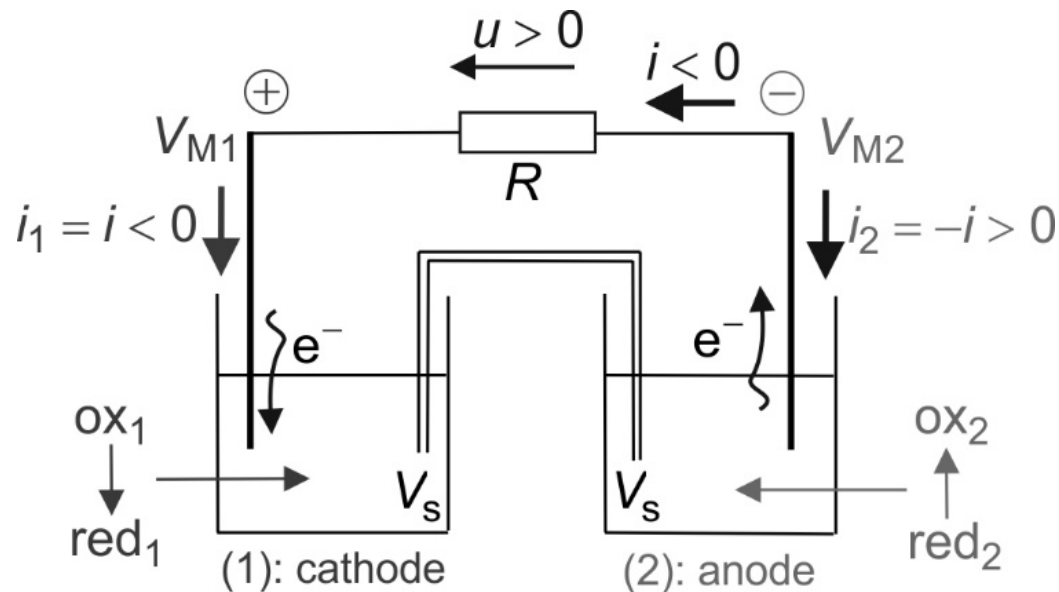
électrode (1) : ox_1 / red_1

potentiel d'équilibre ($i = 0$) : E_1

électrode (2) : ox_2 / red_2

potentiel d'équilibre ($i = 0$) : E_2

$E_1 > E_2 \Rightarrow$ réaction spontanée : $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$



si $i < 0$, on a les réactions suivantes :

(1) **cathode** (réduction) $ox_1 + n_1 e^- \rightarrow red_1$ $i_1 = i < 0$

(2) **anode** (oxydation) $red_2 \rightarrow ox_2 + n_2 e^-$ $i_2 = -i > 0$

bilan : $n_2 ox_1 + n_1 red_2 \rightarrow n_2 red_1 + n_1 ox_2$

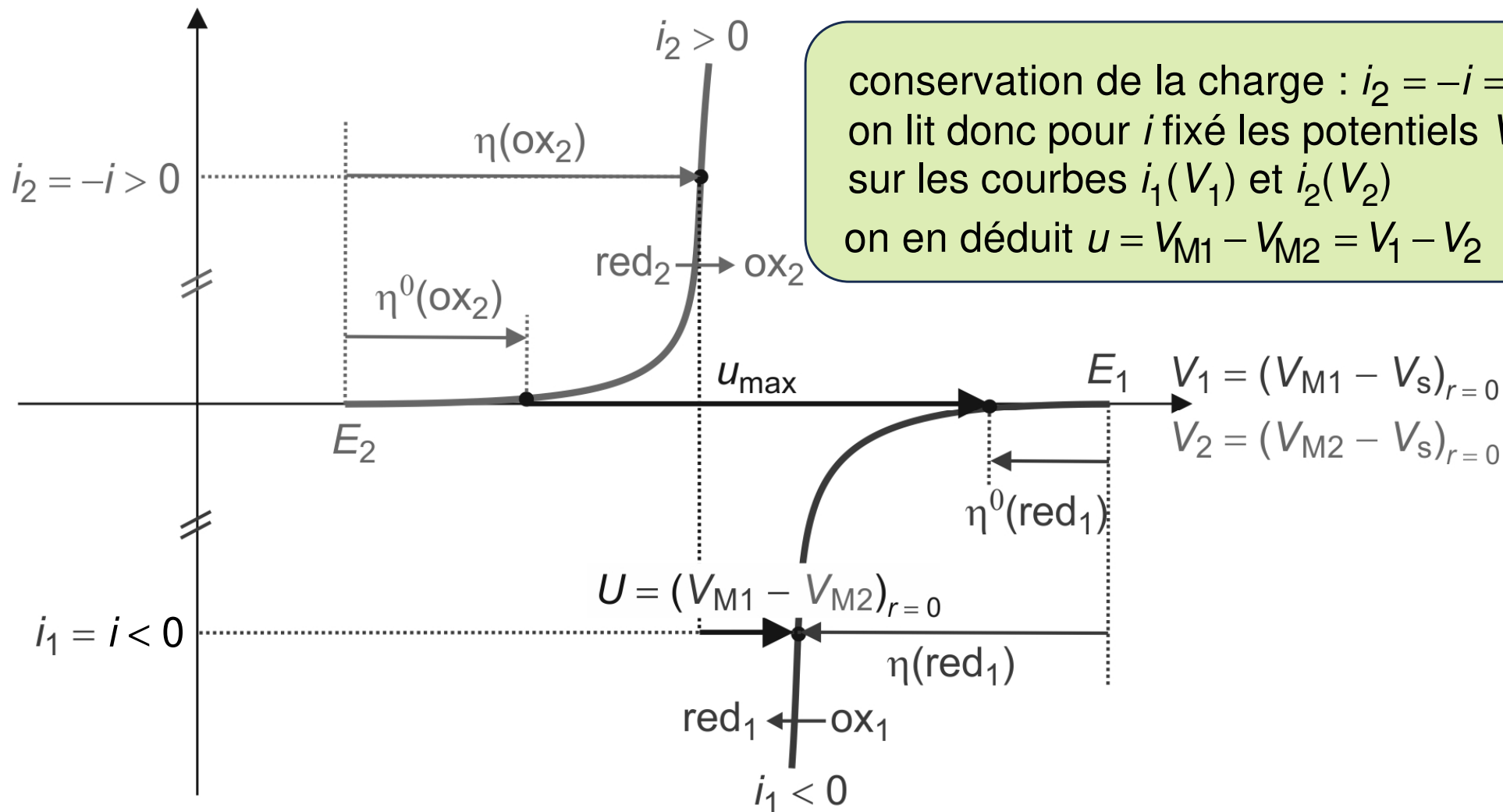
remarque :

électrolyseur : l'anode est la borne +, la cathode la borne –

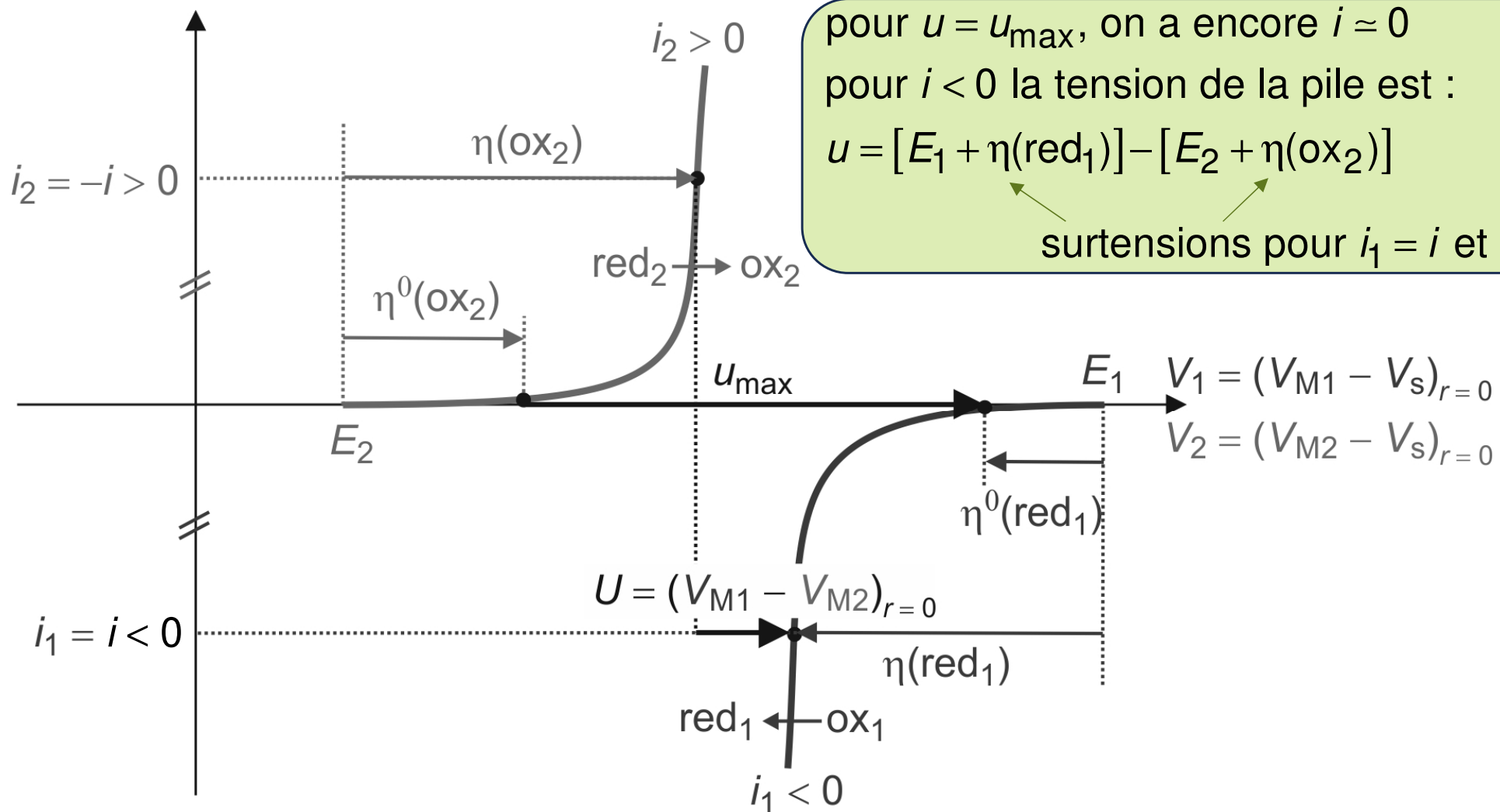
pile : la cathode est la borne +, l'anode la borne –

dans tous les cas : anode \Leftrightarrow oxydation ; cathode \Leftrightarrow réduction

on obtient à l'aide des courbes intensité-potentiel la valeur de la tension u aux bornes de la pile quand elle débite, soit $i < 0$



$$\Rightarrow u < u_{\max} = [E_1 + \eta^0(\text{red}_1)] - [E_2 + \eta^0(\text{ox}_2)] \text{ quand la pile débite}$$

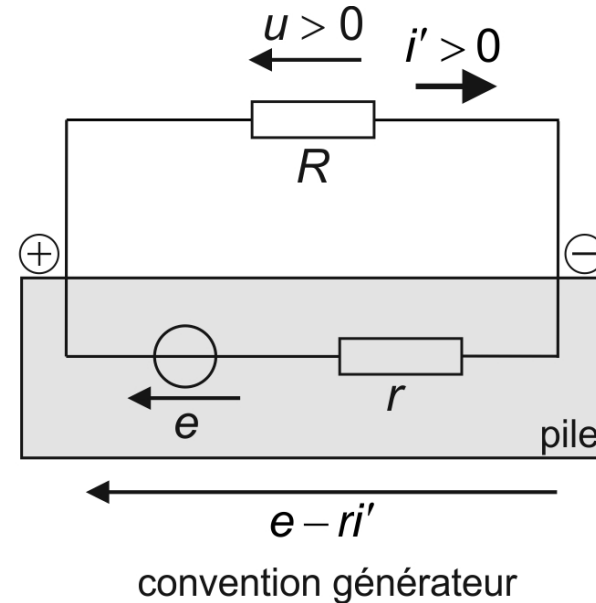
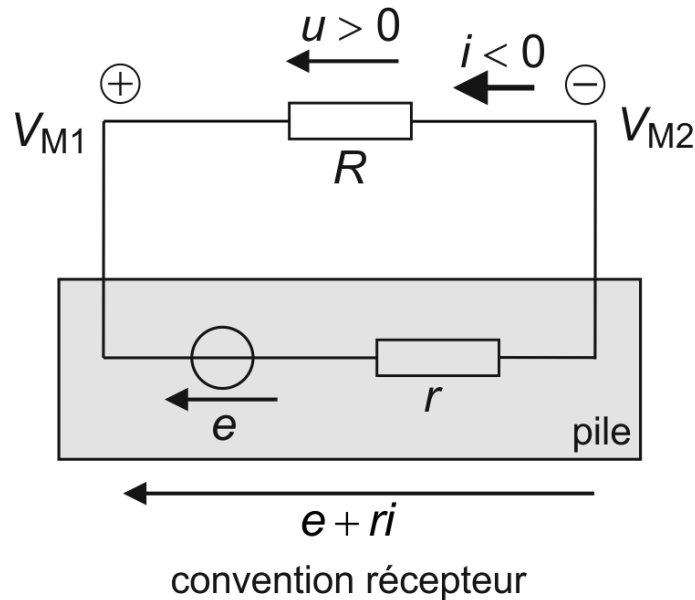


si la résistance de la solution entre les électrodes n'est pas négligeable : il faut rajouter à la tension, lue sur le graphe, la chute de tension due à cette résistance :

$$u = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{ thermo}} + \underbrace{\eta(\text{red}_1) - \eta(\text{ox}_2)}_{<0, \text{ cinétique}} + \underbrace{ri}_{<0, \text{ loi d'Ohm}} = e + ri$$

$$u = \underbrace{E_1 - E_2}_{>0, \text{thermo}} + \underbrace{\eta(\text{red}_1) - \eta(\text{ox}_2)}_{<0, \text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{<0, \text{loi d'Ohm}} = e + ri$$

montage équivalent :



la force électromotrice e est positive et diminue avec $|i|$, mais peut souvent être considérée constante dans le domaine de travail

3.2 Application : accumulateurs au plomb (cf.TD)

4. APPLICATIONS DES COURBES $i(V)$

4.1 Cimentation

cimentation :

réduction du cation métallique M^{n+} en $M(s)$ par action d'un autre métal $M'(s)$

exemple : réduction de Ag^+ en $Ag(s)$ par l'action de $Cu(s)$

- **aspect thermodynamique**

$$E^0_{Ag^+/Ag(s)} = E^0_1 = 0,80 \text{ V et } E^0_{Cu^{2+}/Cu(s)} = E^0_2 = 0,34 \text{ V}$$

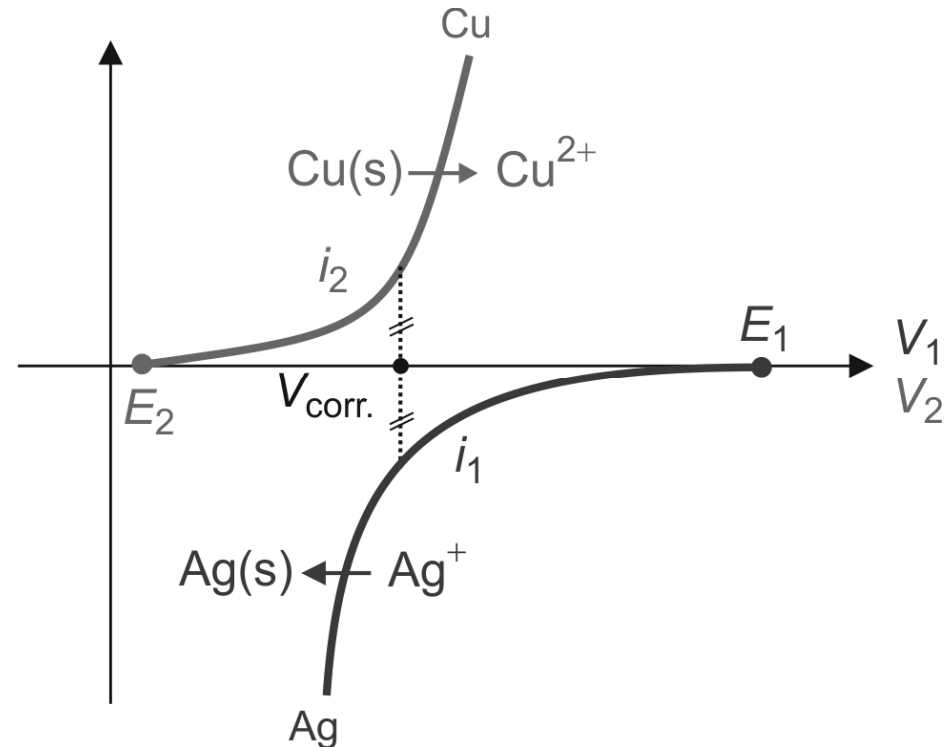
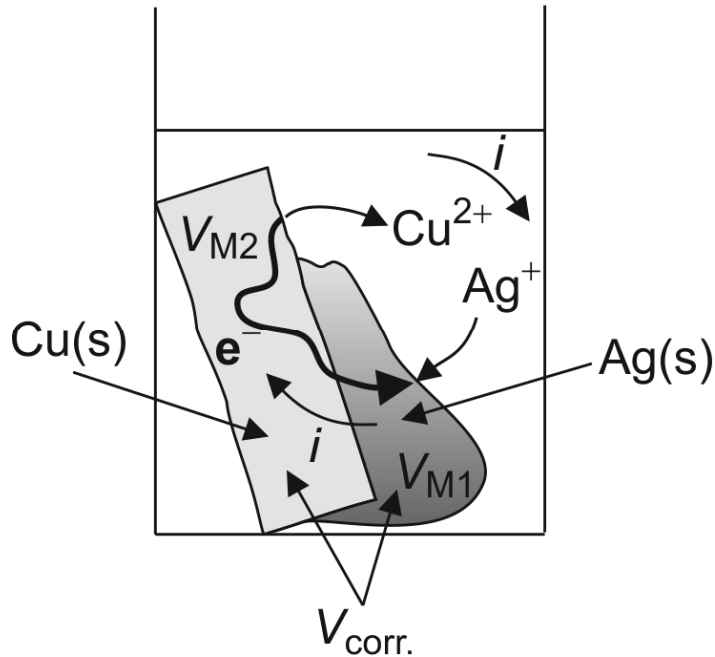
la constante de $2Ag^+ + Cu(s) = 2Ag(s) + Cu^{2+}$ est :

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2}{0,06}(E^0_1 - E^0_2)} = 10^{\frac{1 \times 2}{0,06}(0,80 - 0,34)} = 2,2 \cdot 10^{15} \gg 1$$

: réaction totale du fait de la grande différence de potentiels standard

• aspect cinétique

étude cinétique de la réaction précédente à l'aide des courbes intensité – potentiel tracées avec une électrode d'*argent* pour le couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}$ et une électrode de *cuivre* pour le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}$

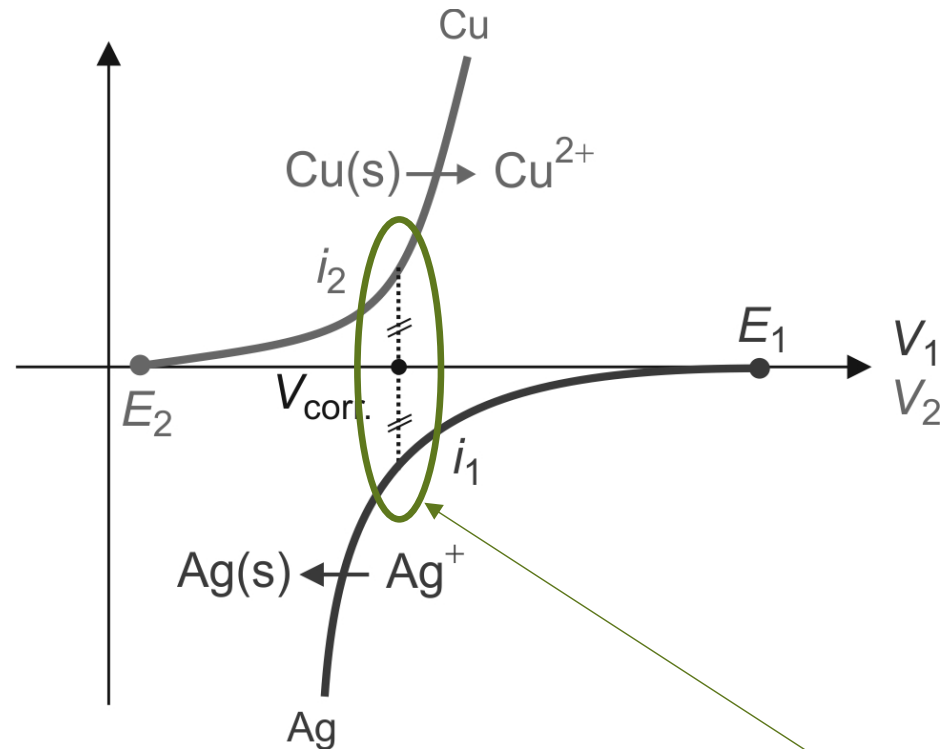


conservation de la charge : $i_1 = -i_2 = -i$

le système est une pile dont les électrodes se touchent : $V_1 = V_2 = V_{\text{corr.}}$ (potentiel de corrosion ou potentiel mixte)

le point de fonctionnement est tel que $i_2(V_{\text{corr.}}) = -i_1(V_{\text{corr.}})$

le caractère rapide ou lent de la réaction dépend de la valeur de $i_2(V_{\text{corr.}})$



la réaction $2\text{Ag}^+ + \text{Cu(s)} = 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}$ est rapide

4.2 Attaque acide des métaux

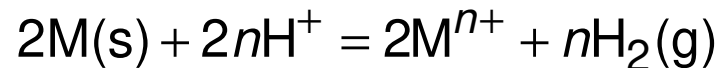
couples : $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ et $\text{M}^{n+} / \text{M}(\text{s})$

$$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} = E^0_1 = 0,00 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{M}^{n+}/\text{M}(\text{s})} = E^0_2$$

(potentiels d'électrode à l'équilibre $E_1 \neq E^0_1$ et $E_2 \neq E^0_2$ si les activités $\neq 1$)

- **aspect thermodynamique**



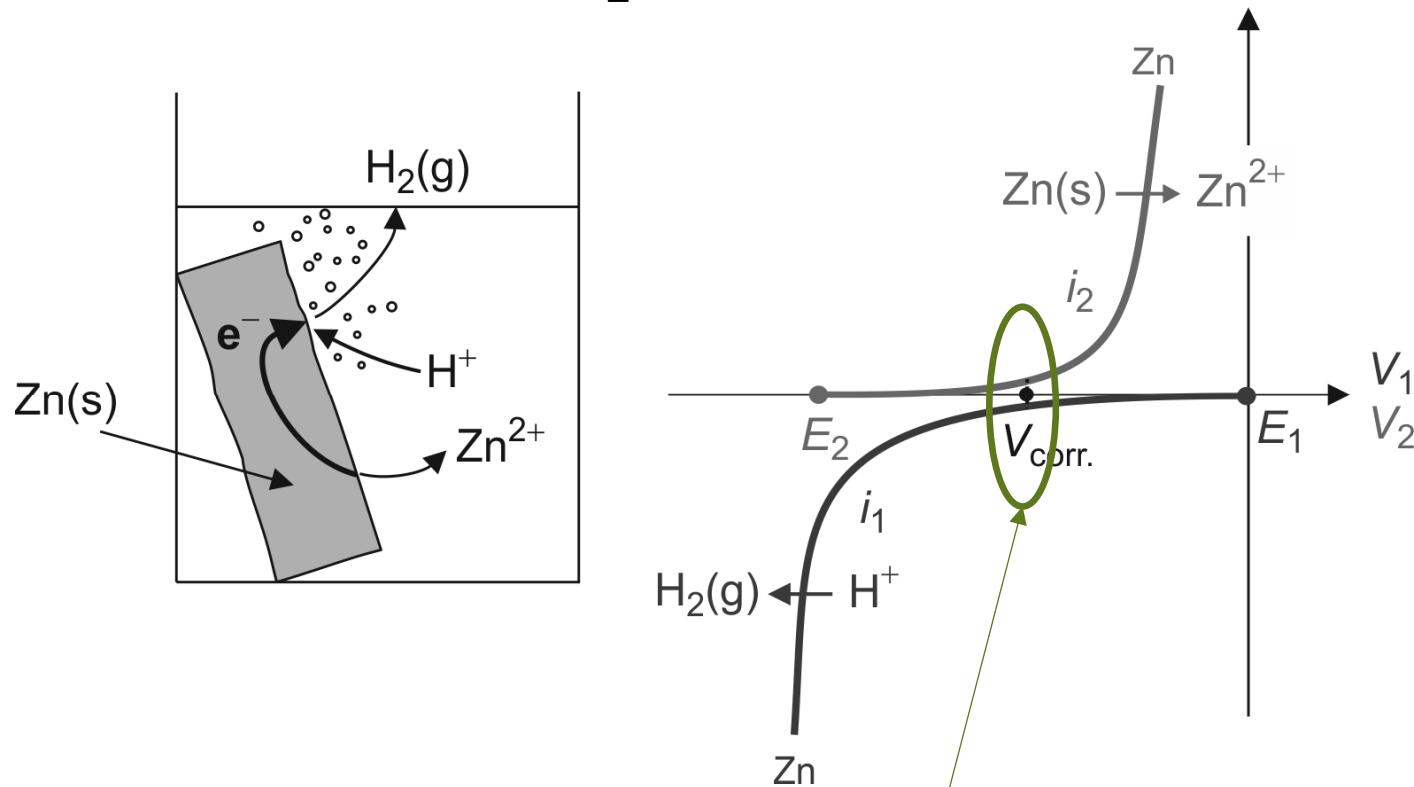
thermodynamique : attaque du métal $\text{M}(\text{s})$ avec dégagement de $\text{H}_2(\text{g})$ si ce métal est un réducteur plus fort que $\text{H}_2(\text{g})$ donc si $E_2 < E_1$

plaçons-nous dans l'état standard : **les métaux susceptibles d'être attaqués en milieu acide sont les métaux dont le potentiel standard est négatif**

- **aspect cinétique**

étude cinétique de la réaction précédente à l'aide des courbes intensité – potentiel tracées avec une électrode du métal M pour le couple $\text{M}^{n+} / \text{M}(\text{s})$ ET le couple $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$

exemple du zinc : $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn(s)} \quad E^0_2 = -0,76 \text{ V}$



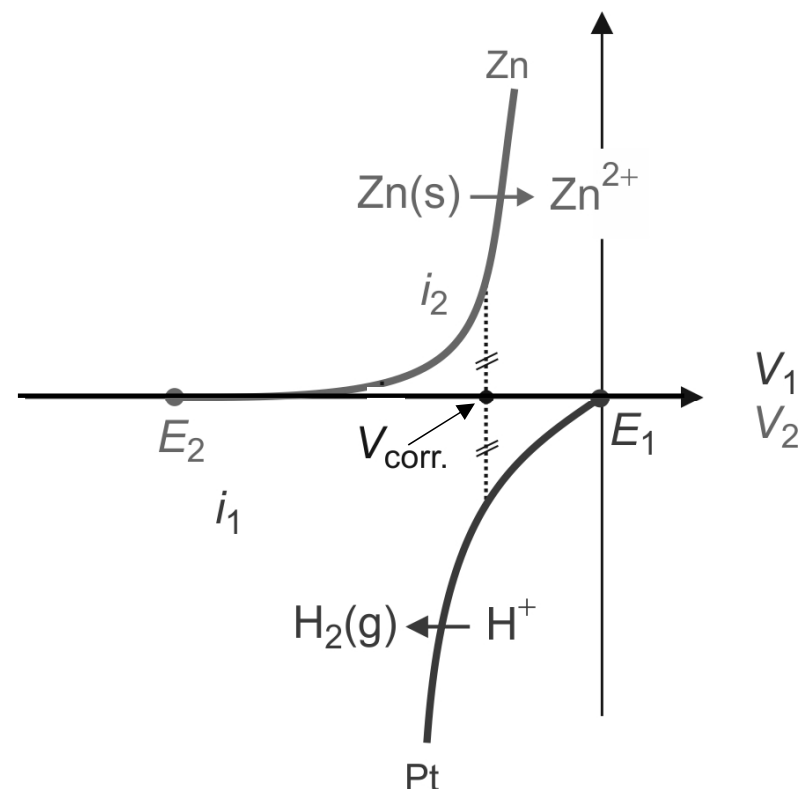
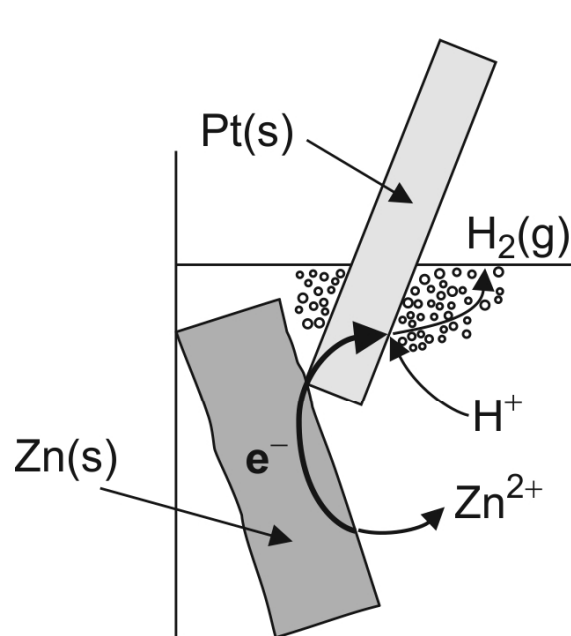
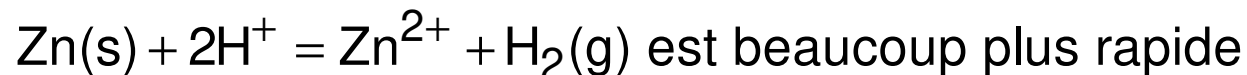
forte surtension cathodique $\eta^0 [\text{H}_2(\text{g})]$ sur électrode de Zn(s)

$\Rightarrow \text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$ est lente

c'est le cas pour beaucoup de métaux pourtant plus réducteurs que $\text{H}_2(\text{g})$, comme le plomb ou le fer

en revanche, les attaques acides du sodium Na et du magnésium Mg sont rapides

si on touche un morceau de Zn(s) placé dans une solution acide avec une tige en platine, on constate que la réaction :



les transferts électroniques entre H^+ et $\text{H}_2(\text{g})$ peuvent maintenant se faire également sur l'électrode de platine où ils sont beaucoup plus rapides que sur l'électrode de zinc

\Rightarrow surtension $\eta^0[\text{H}_2(\text{g})]$ beaucoup plus faible sur électrode Pt que Zn

5. CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

5.1 Corrosion / passivation

les métaux purs sont des réducteurs , par exemple : Zn(s)
selon le domaine de pH et de potentiel, les oxydants associés peuvent être :

- des cations métalliques (espèces dissoutes), par exemple : Zn^{2+}
- des complexes (espèces dissoutes), par exemple Zn(OH)_4^{2-}
- des oxydes (espèces solides), par exemple ZnO(s) .
- des hydroxydes (espèces solides), par exemple $\text{Zn(OH)}_2\text{(s)}$

pour le couple $\text{M}^{n+} / \text{M(s)}$, la 1/2 équation rédox est $\text{M}^{n+} + ne^- = \text{M(s)}$

le potentiel d'électrode à l'équilibre est donné par la loi de Nernst :

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M(s)}} = E^0_{\text{M}^{n+}/\text{M(s)}} + \frac{0,06}{n} \log [\text{M}^{n+}]$$

• cations métalliques

même s'il elle n'est pas attaquée, certains atomes d'une tige métallique placée dans de l'eau pure passent en solution sous forme ionique

⇒ excédent d'électrons à la surface du métal et couche mince d'ions positifs autour du métal

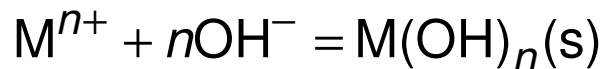
convention : métal non corrodé si $[M^{n+}] < c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

en conséquence, dans un diagramme potentiel - pH, le domaine dans lequel un métal n'est pas corrodé, appelé domaine d'**immunité**, est le domaine d'existence

de M(s) si on a choisi une concentration de travail $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

• hydroxydes et oxydes

à pH suffisamment élevé, $[OH^-]$ est suffisamment grande pour qu'apparaissent des hydroxydes $M(OH)_n(s)$, généralement très stables :



la réaction inverse a pour constante le produit de solubilité K_s , et si l'hydroxyde existe, la loi de Gulberg et Waage fournit :

$$K_s = [M^{n+}][OH^-]^n$$

les oxydes $M_{\alpha}O_{\frac{\alpha n}{2}}(s)$, encore plus stables, peuvent se former mais sont longs

à obtenir (blocages cinétiques) : $\alpha M^{n+} + \alpha n OH^{-} = M_{\alpha}O_{\frac{\alpha n}{2}}(s) + \frac{\alpha n}{2} H_2O$

la réaction inverse a pour constante le produit de solubilité K'_s , et si l'hydroxyde existe, la loi de Gulberg et Waage fournit :

$$K'_s = [M^{n+}]^{\alpha} [OH^{-}]^{\alpha n}$$

exemple de formation d'un oxyde à partir d'un hydroxyde : $Zn(OH)_2(s) = ZnO(s) + H_2O$

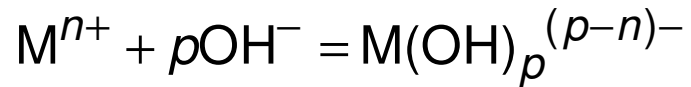
la couche d'hydroxyde ou d'oxyde protège plus ou moins le métal d'une oxydation en profondeur (phénomène de **passivation**, très complexe et qui dépend beaucoup des conditions expérimentales, du pH notamment).

la qualité passivante de cette couche est liée au fait qu'elle recouvre uniformément le métal, à sa résistance mécanique...

par défaut on appelle domaine de **passivation** le domaine d'existence des hydroxydes et oxydes (espèces solides) dans un diagramme potentiel-pH

- **complexes**

à pH suffisamment élevé les complexes du métal prédominent :



la constante de formation à partir du cation métallique et de p ligands est notée β_p

la loi de Guldberg et Waage fournit :
$$\beta_p = \frac{[M(OH)_p^{(p-n)-}]}{[M^{n+}][OH^{-}]^p}$$

pas plus que les cations métalliques, ces espèces dissoutes ne peuvent protéger le métal de la corrosion
leurs domaines de prédominance sont des domaines de **corrosion**

exemple du zinc :

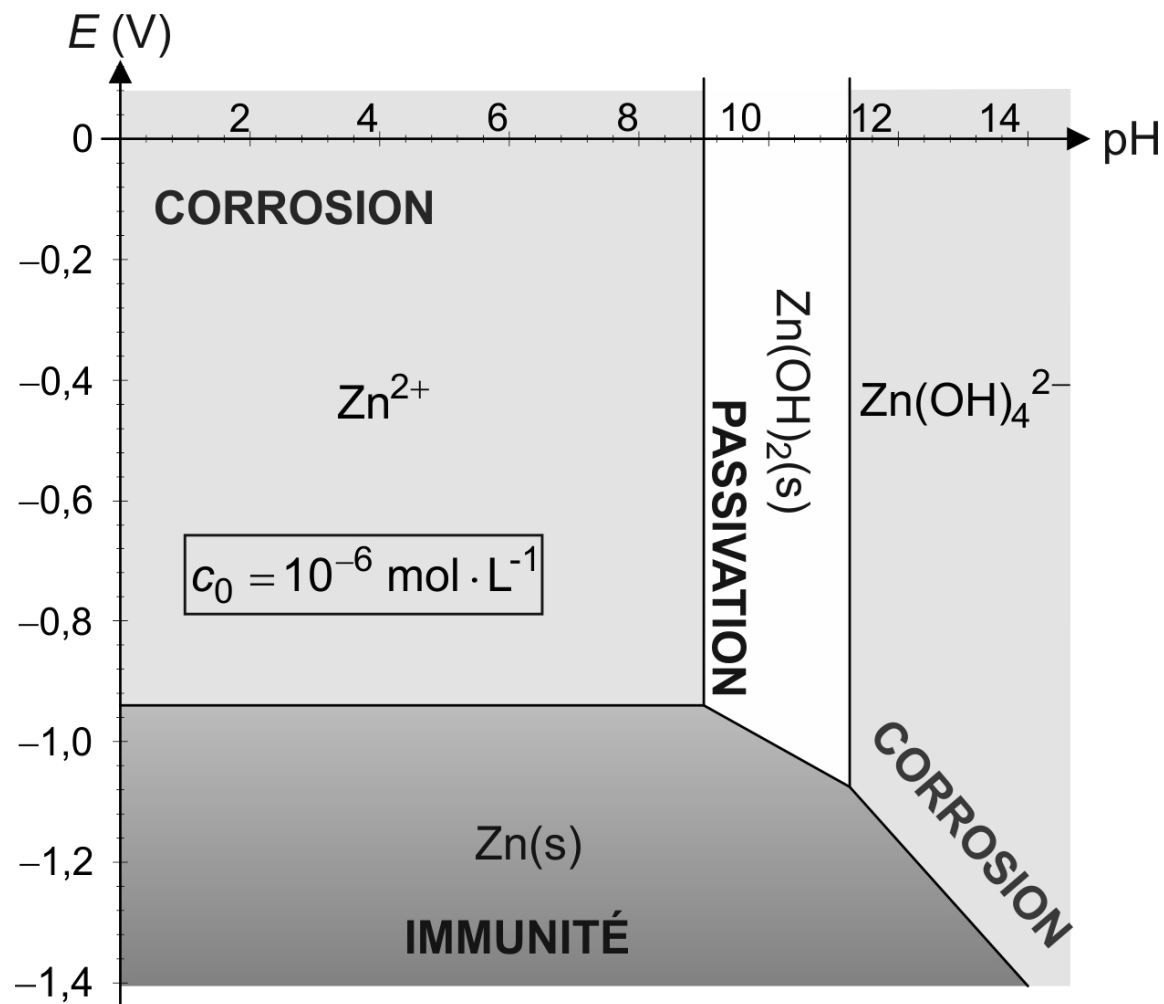


diagramme potentiel-pH du zinc

5.2 Corrosion humide

• aspect thermodynamique

il suffit de superposer au diagramme E - pH du métal celui de l'eau pour conclure sur la stabilité du métal dans l'eau

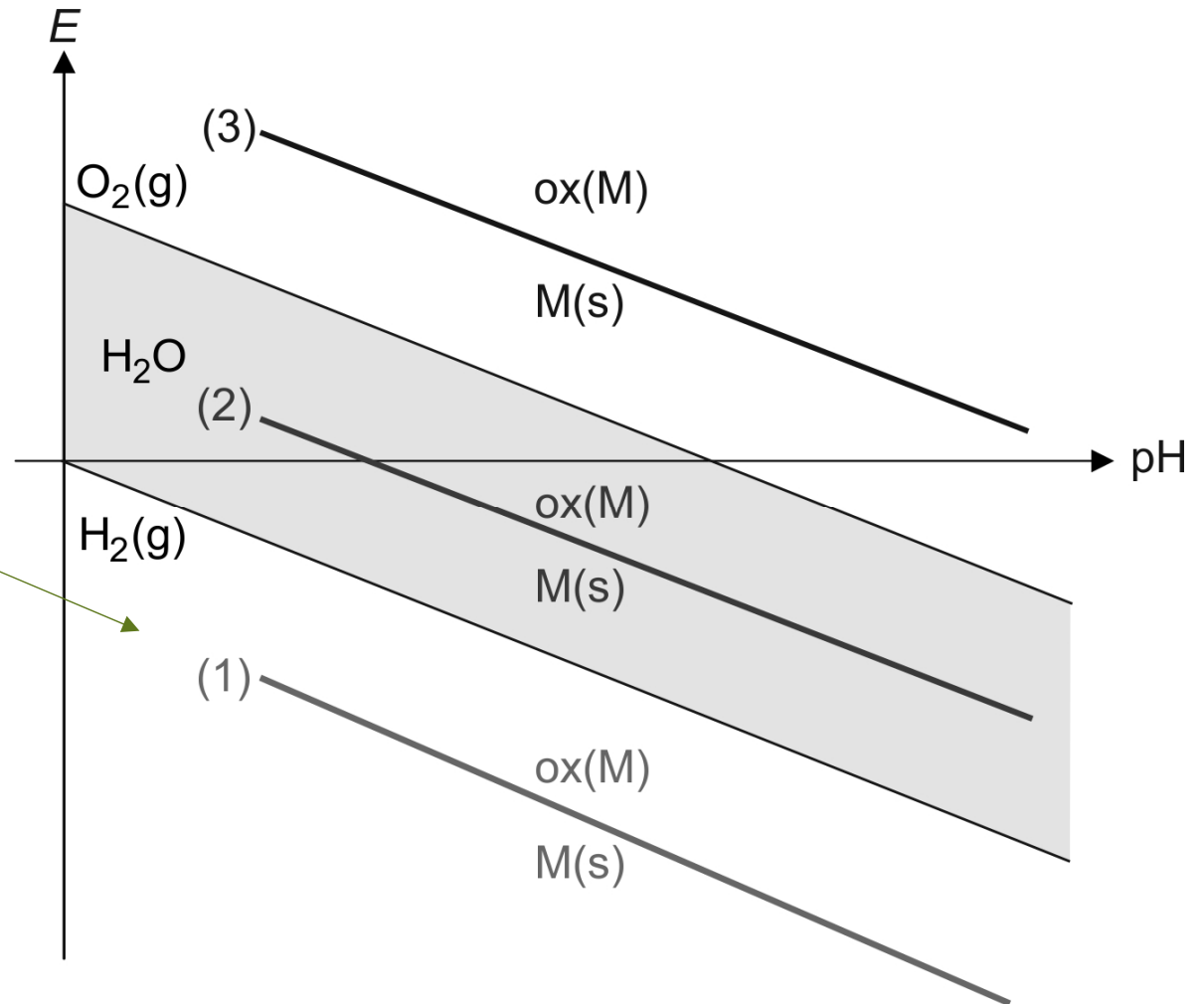
considérons pour simplifier un seul oxydant $\text{ox}(\text{M})$ associé à $\text{M}(\text{s})$

plusieurs cas :

cas (1) : le domaine d'existence de $\text{M}(\text{s})$ n'a pas de partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau

⇒ $\text{M}(\text{s})$ est corrodé par de l'eau désaérée, et à plus forte raison par de l'eau aérée (qui contient O_2 dissout)

exemple : $\text{Na}(\text{s})$

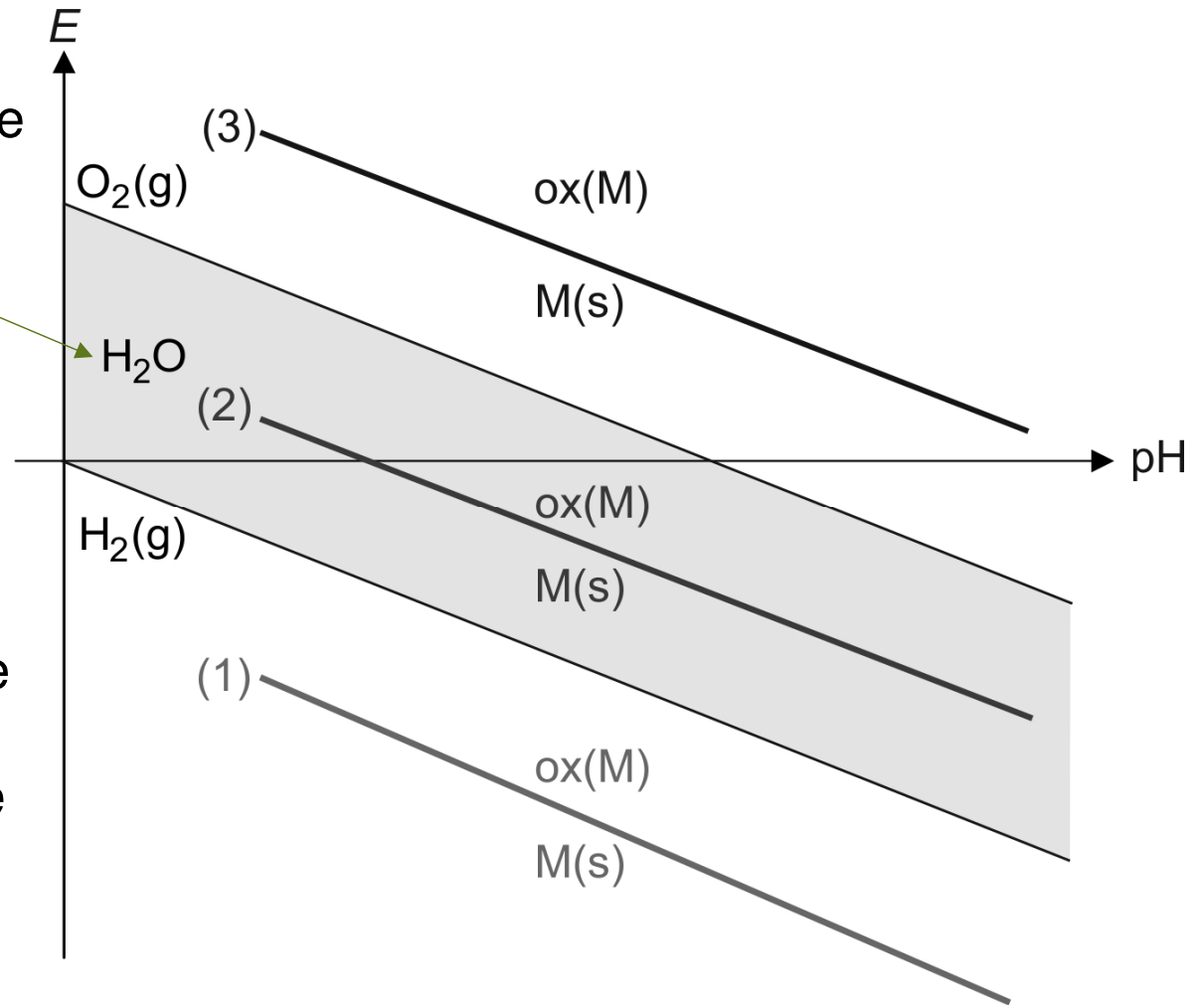


cas (2) : $M(s)$ possède un domaine commun avec l'eau mais pas avec O_2

⇒ il n'est pas oxydé par de l'eau désaérée, mais par de l'eau en contact prolongé avec de l'air

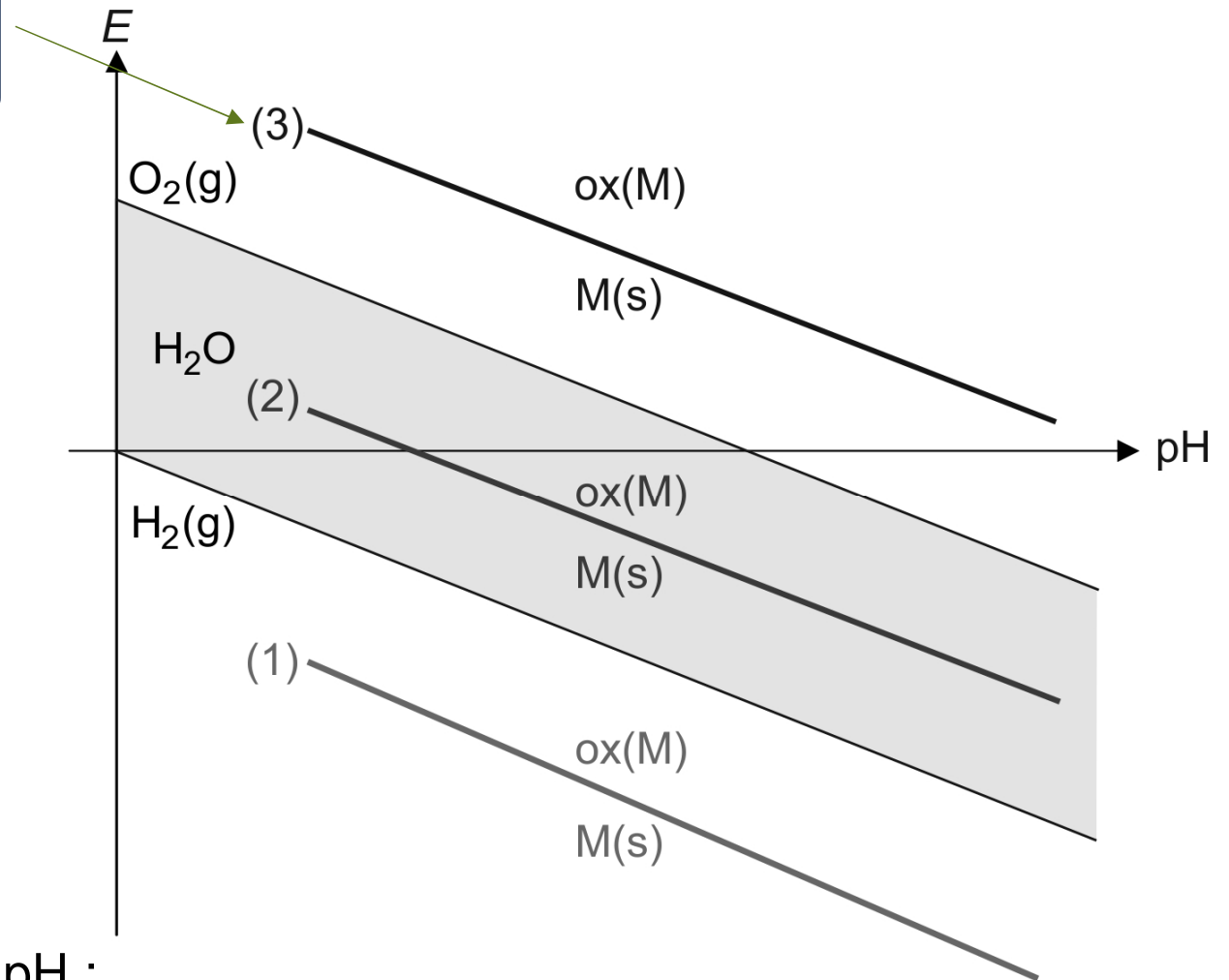
on empêche ce phénomène en déposant à la surface de l'eau une couche de paraffine imperméable à O_2 ou au contraire on le favorise en agitant la solution

exemple : métaux *nobles* comme Ag ou Cu



cas (3) : $M(s)$ n'est pas oxydé même par de l'eau aérée

exemple : l'or (Au)



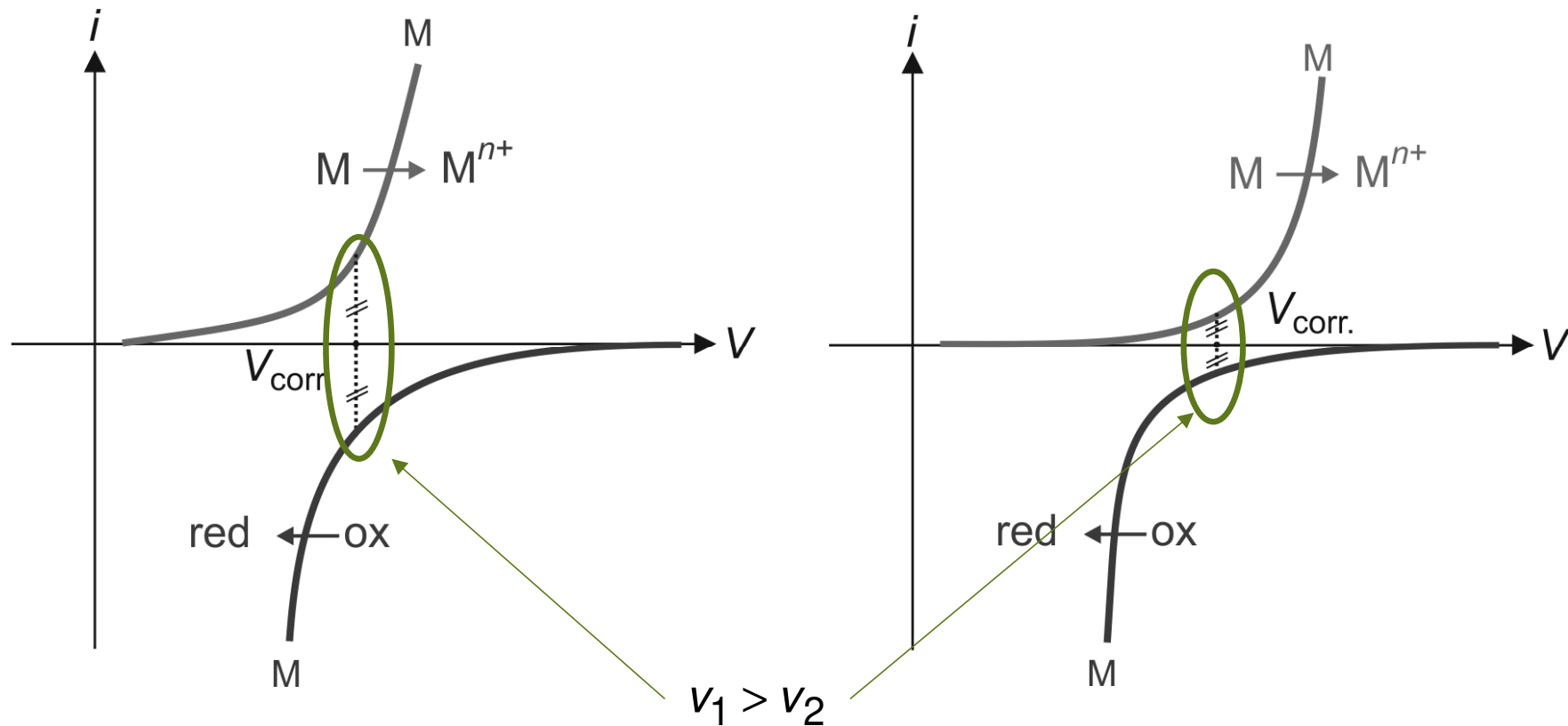
ces conclusions dépendent du pH :

- le domaine d'existence de $M(s)$ et le domaine stabilité de l'eau peuvent être communs à certains pH, et disjoints à d'autres si les frontières se coupent
- d'autres oxydants de $M(s)$ peuvent apparaître selon le pH, et notamment des solides (hydroxydes ou oxydes) qui peuvent passiver le métal

• aspect cinétique

bien que thermodynamiquement instable, le métal peut ne se corroder que très lentement

la vitesse de la réaction de corrosion peut être discutée à l'aide de courbes $i(V)$ où les électrodes sont constituées du métal M (ox est H_2O ou O_2 en milieu aéré)



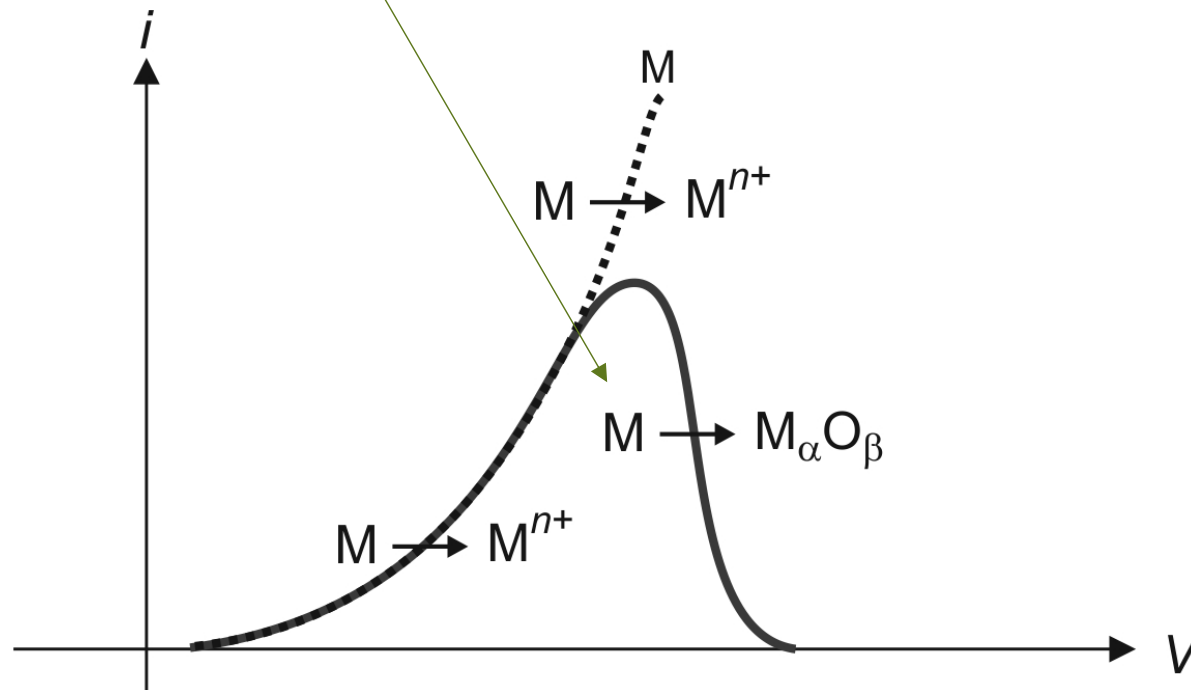
la vitesse de réaction est plus faible dans le cas où les surtensions sont plus grandes

un autre blocage cinétique peut se produire : la passivation

exemple : on atteint des potentiels tels qu'un oxyde métallique se forme et recouvre l'électrode métallique

dans ce cas, la couche d'oxyde formée peut :

- empêcher les atomes du métal de réagir donc l'oxydation de $M(s)$
- empêcher également d'autres oxydations, comme celle de H_2O en O_2 si elle est peu conductrice (les transferts électroniques sont alors très lents)



5.3 Corrosion différentielle

soit une pile constituée par deux tiges métalliques formées de métaux distincts, par exemple Fe(s) et Cu(s), plongeant dans de l'eau, à pH = 7

couples intervenant : $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ○ : espèces introduites

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V} \quad E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ V}$$

autres couples : ceux de l'eau : $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2(\text{g})$

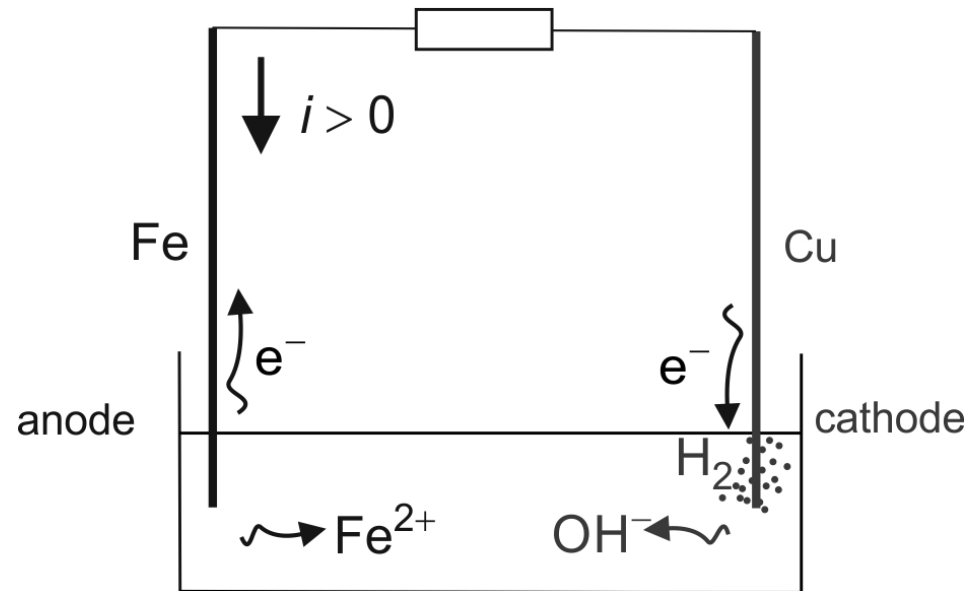
$$E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V} \quad E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,84 \text{ V}$$

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + 0,03 \log \left(\frac{1}{p_{\text{H}_2} / p^0 \cdot [\text{OH}^-]^2} \right) = E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} / p^0 \cdot K_e^2} \right)$$

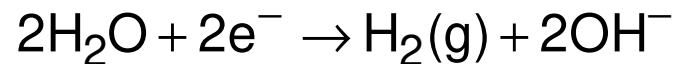
$$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$$

$$\text{aussi } E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2} / p^0} \right) \Rightarrow E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0,06 \text{p}K_e = -0,84 \text{ V}$$

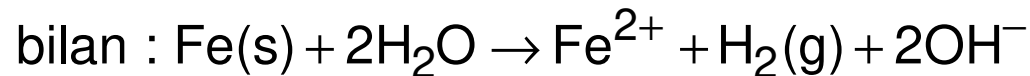
$$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(\text{g})$$



le seul oxydant introduit est H_2O donc la seule réaction possible à la cathode est :



on a compétition à l'anode, mais la réaction prépondérante est celle entre l'oxydant le plus fort (H_2O) et le réducteur le plus fort (Fe) donc la réaction à l'anode est :



le cuivre constitue donc la cathode : il n'est pas oxydé ; l'anode est en fer qui est oxydé

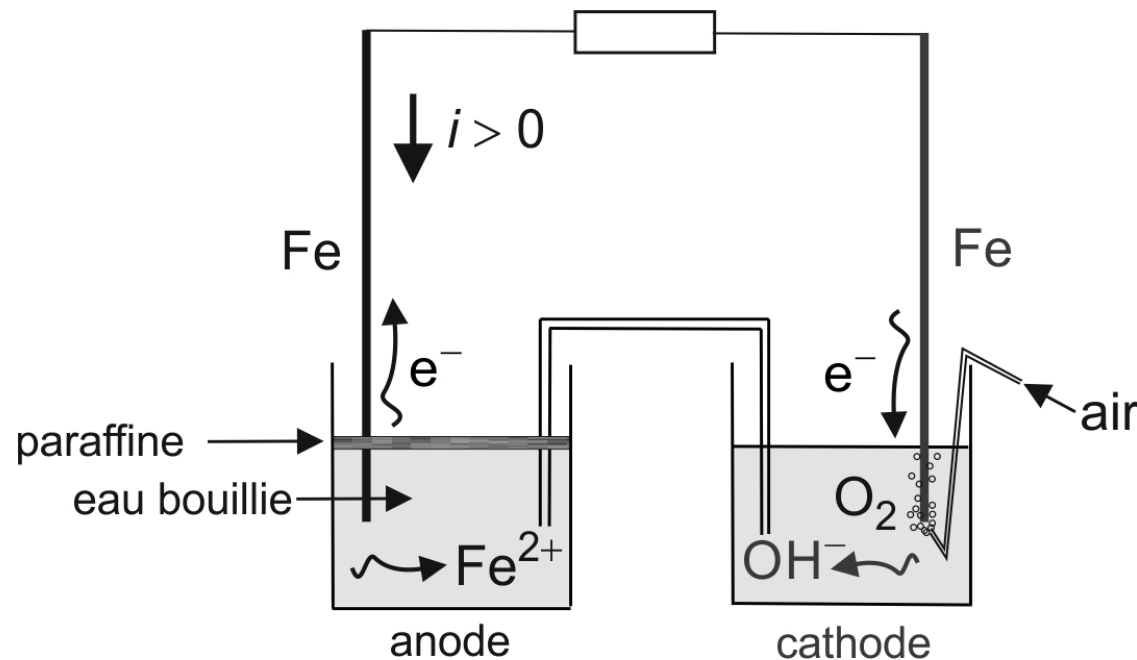
c'est le métal le plus réducteur qui est oxydé

5.4 Oxygénation différentielle

soit une pile avec deux électrodes du même métal

exemple : deux tiges en fer plongeant dans une solution d'eau de pH neutre :

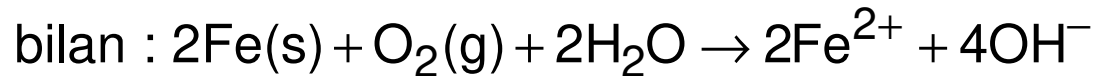
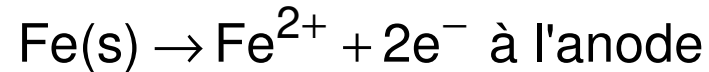
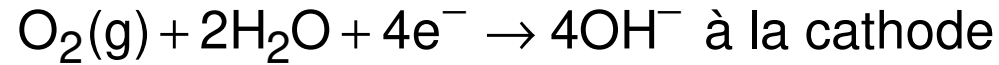
- d'un côté, l'eau est bouillie afin d'éliminer O_2 dissout, et une couche de paraffine empêche le dioxygène de l'air de diffuser dans la solution
- de l'autre côté, on fait barboter de l'air autour de l'électrode



l'espèce la plus oxydante est $O_2(g)$: elle est réduite en H_2O et la cathode est nécessairement du côté où $O_2(g)$ est introduit

l'autre électrode est donc une anode, et c'est là que le fer, espèce la plus réductrice, est corrodé

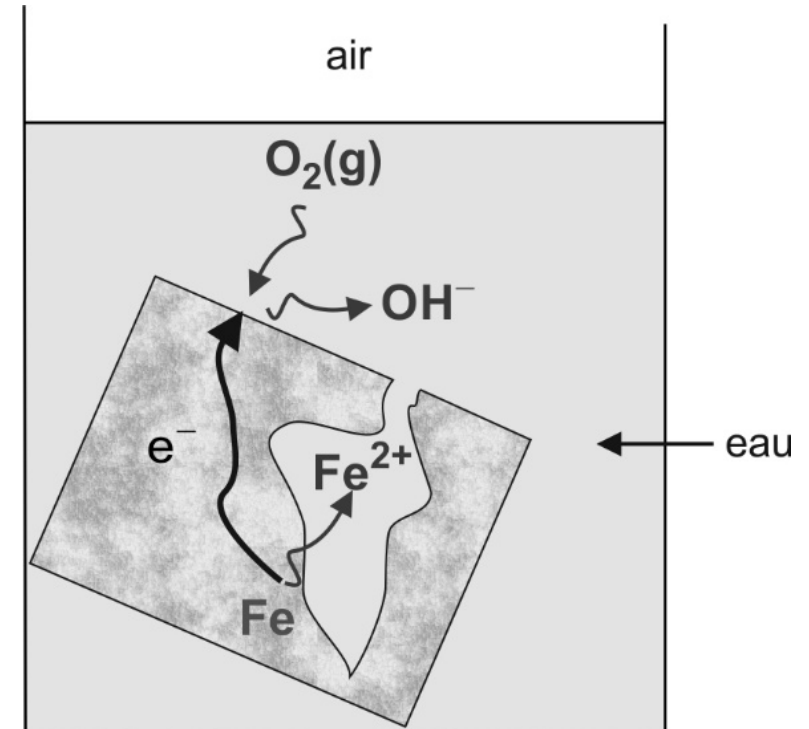
on a donc :



le métal est donc oxydé dans les zones les moins oxygénées

lorsqu'un objet en fer présente une fissure dans laquelle le dioxygène diffuse très lentement, la corrosion se produit dans la fissure et dégrade l'objet

une *micro-pile* s'est constituée



5.5 Protection du fer contre la corrosion

l'environnement terrestre est oxydant ($O_2(g)$ de l'air, eau liquide) : à part quelques métaux qu'on peut trouver purs dans le sol, dont l'or, c'est sous forme d'oxydes qu'on les trouve

on élabore les métaux en réduisant leurs oxydes dans les hauts-fourneaux, ou leurs cations métalliques par électrolyse

sans protection particulière, les métaux sont de nouveau oxydés par l'air (corrosion sèche) ou l'eau (corrosion humide), et le coût économique de cette corrosion est énorme

⇒ nombreuses techniques pour protéger les métaux

on prend l'exemple du **fer** : fer et acier (alliage Fe / C en faible proportion) n'ont pas de passivation notable dans les conditions usuelles



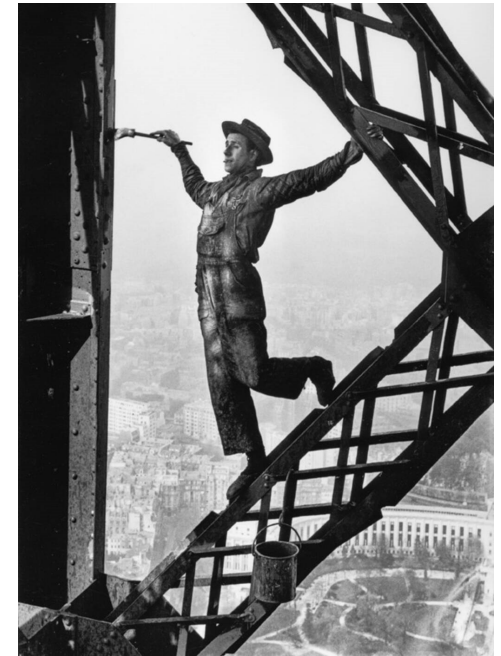
*Sisu, de l'or et du sang (Finlande, 2022)
de l'or pour le moment*

• dépôts minces

dépôts *minces* : couche protectrice (peinture, laque, vernis) d'épaisseur **inférieure à 200 μm**

méthode souvent utilisée pour protéger les constructions métalliques, mais à renouveler régulièrement, et ne protège pas en cas de rayures

la tour Eiffel est repeinte en moyenne tous les 7 ans avec 60 tonnes de peinture...



Zazou, Marc Riboud 1953

• dépôts épais, métallisation

dépôt **métallique** sur Fe, **200 μm < épaisseur < 5 mm**, avec 2 cas :

— métal *moins* réducteur que le fer (nickel Ni), donc plus résistant à la corrosion :
Fe est protégé, mais une micro-pile apparaît en cas de rayure profonde, dont Ni est la cathode et Fe l'anode, qui peut rapidement s'oxyder

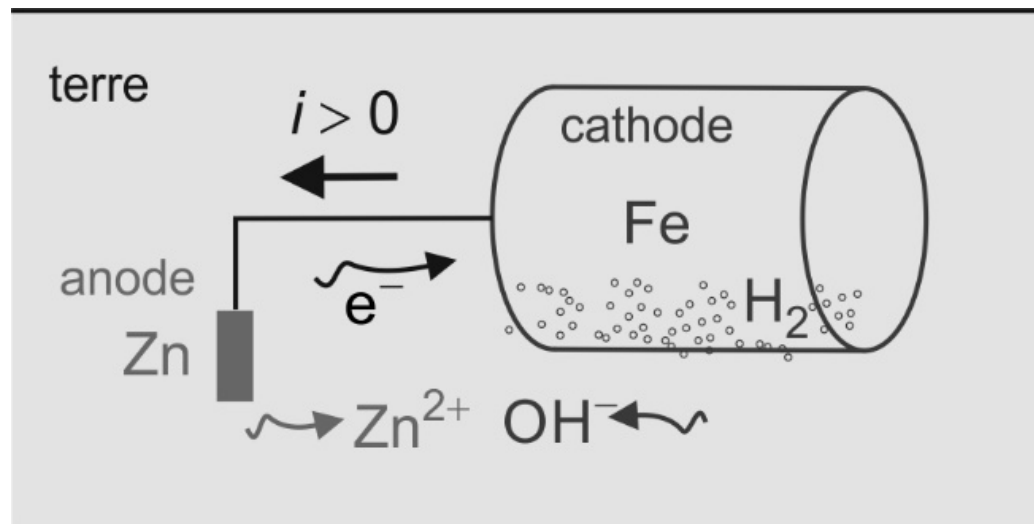
— métal *plus* réducteur que le fer, mais qui se passive à l'air comme le zinc (couche passivante de carbonate de zinc), il assure son rôle de protecteur et en cas de rayure profonde, Fe est la cathode, Zn l'anode, et Fe est toujours protégé

méthode coûteuse : trempe de Fe dans Zn fusion (galvanisation) ou dépôt électrolytique de Zn sur Fe (électro zingage)

• anodes sacrificielles

on utilise la corrosion différentielle par exemple pour protéger une cuve en acier enterrée, en la reliant électriquement à une électrode de zinc

Zn, plus réducteur que Fe, est corrodé par l'eau que contient la terre, et pas Fe : l'électrode de Zn est donc une anode sacrificielle qu'il faut penser à renouveler avant sa destruction totale



• protection électrochimique

on peut imposer le sens du courant à l'aide d'un générateur pour protéger une structure en fer en lui donnant le rôle de cathode (protection cathodique)

pour ne pas réaliser l'électrolyse de l'eau et dépenser peu d'énergie, la tension appliquée est telle que le courant soit quasi-nul (on profite ainsi des surtensions à vide)

