

Electrochimie des solutions

Applications de l'ampérométrie stationnaire:
électrodes conductrices

Introduction

⇒ L'étude des systèmes électrochimiques en solution requière la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques du transfert électronique.

⇒ Le principal paramètre thermodynamique du transfert électronique est le potentiel formel du couple redox étudié. La détermination de ce dernier peut se faire:

▶ par mesure du potentiel d'équilibre dans des conditions de Nernst, c'est-à-dire en présence d'un oxydant et de son réducteur en concentrations connues.

▶ par détermination de $E_{1/2}$ en RDE dans le cas d'un transfert électronique réversible.

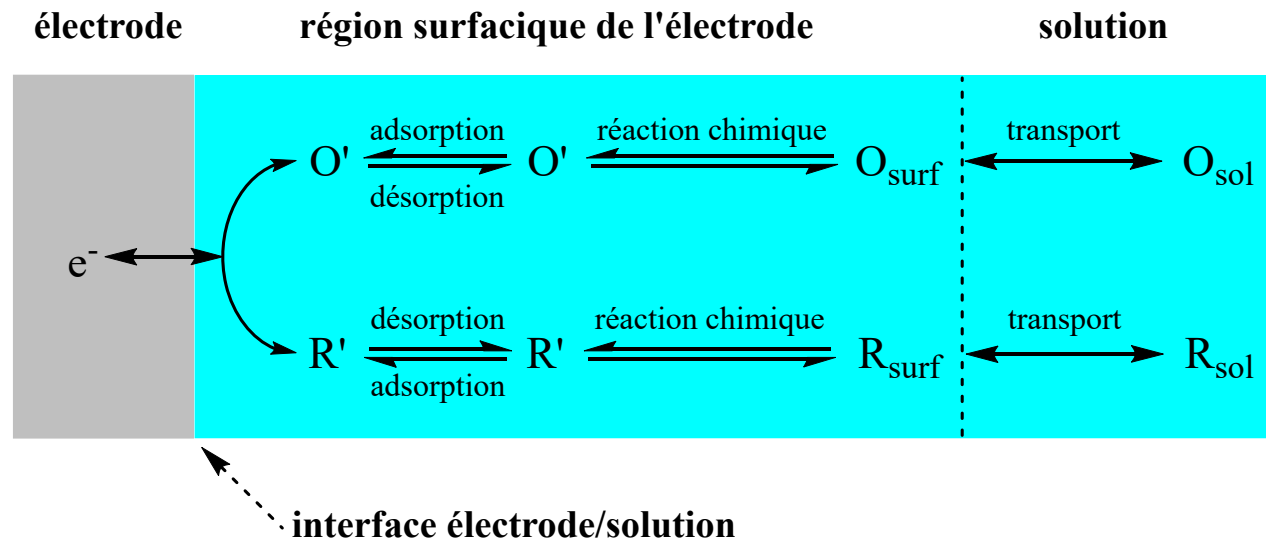
⇒ L'étude cinétique du transfert électronique est réalisée en ampérométrie stationnaire:

▶ par analyse du courant en RDE à vitesse de balayage en potentiel fixe mais à différentes vitesses de rotation

▶ par la méthode de Tafel en RDE ou sous agitation mécanique à l'aide d'un barreau aimanté à vitesse de balayage en potentiel fixe

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Lorsque l'on réalise des mesures cinétiques, on doit garder à l'esprit les phénomènes qui se déroulent à l'électrode:



⇒ Dans tous les cas de figure, nous nous intéresserons aux systèmes électrochimiques contrôlés par la diffusion et nous n'aborderons pas le cas des systèmes électrochimiques contrôlés par l'adsorption.

Etude des systèmes électrochimiques simples

Introduction

- ⇒ Un système électrochimique simple est un système pour lequel le transfert d'électron(s) n'est ni antérieur ni postérieur à une réaction chimique.
- ⇒ Il s'agit d'un simple transfert d'électron(s) sans réarrangement ni de l'oxydant ni du réducteur.
- ⇒ Le principal but de ce genre d'étude réside en la détermination des paramètres cinétiques du transfert électronique.

Aspects thermodynamiques du transfert électronique

- ⇒ Les aspects thermodynamiques du transfert électronique sont basés sur la détermination du potentiel formel du couple redox étudié.
- ⇒ Le potentiel formel peut être déterminé à partir de:
 - ▶ la mesure du potentiel d'équilibre lorsque l'oxydant et le réducteur sont présents en solution et en concentrations connues
 - ▶ la mesure du $E_{1/2}$ par pour un transfert électronique réversible

► la simulation des courbes $I = f(E)$ en ampérométrie stationnaire pour des système quasi-réversibles et irréversibles car dans ces cas $E^{0'}$ et k^0 sont liés et ne peuvent être déterminés séparément.

Aspects cinétiques du transfert électronique

⇒ Les aspects cinétiques du transfert électronique sont liés au courant.

⇒ Pour ce faire, on doit considérer le cas général où le courant de la WE est gouverné par la cinétique du transfert électronique et par la diffusion-convection.

⇒ On aura à considérer les équations de transfert de masse suivantes lorsque η sera très grand et pour $I = I_F$:

$$I = I_{tmc} = -nFAm_O (C_O^\infty - C_O^0) \quad \text{et} \quad I = I_{tma} = nFAm_R (C_R^\infty - C_R^0)$$

⇒ On aura à considérer l'équation cinétique combinée avec les équations de transfert de masse pour prendre en compte la contribution des deux phénomènes pour $I = I_F$:

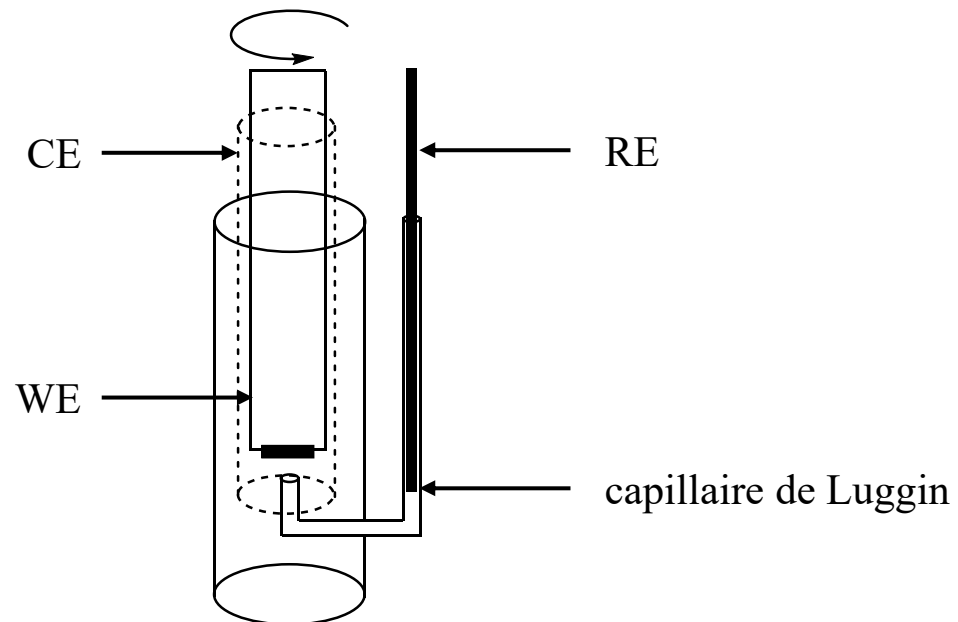
$$I = nFA(k_{tca}C_R^0 - k_{tcc}C_O^0) \Rightarrow I = nFA\left(k_{tca}\left(-\frac{I}{nFAm_R} + C_R^\infty\right) - k_{tcc}\left(\frac{I}{nFAm_O} + C_O^\infty\right)\right)$$

⇒ L'expression du courant générale est la suivante:

$$I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}}$$

Détermination des paramètres d'un système électrochimique

Aspects pratiques

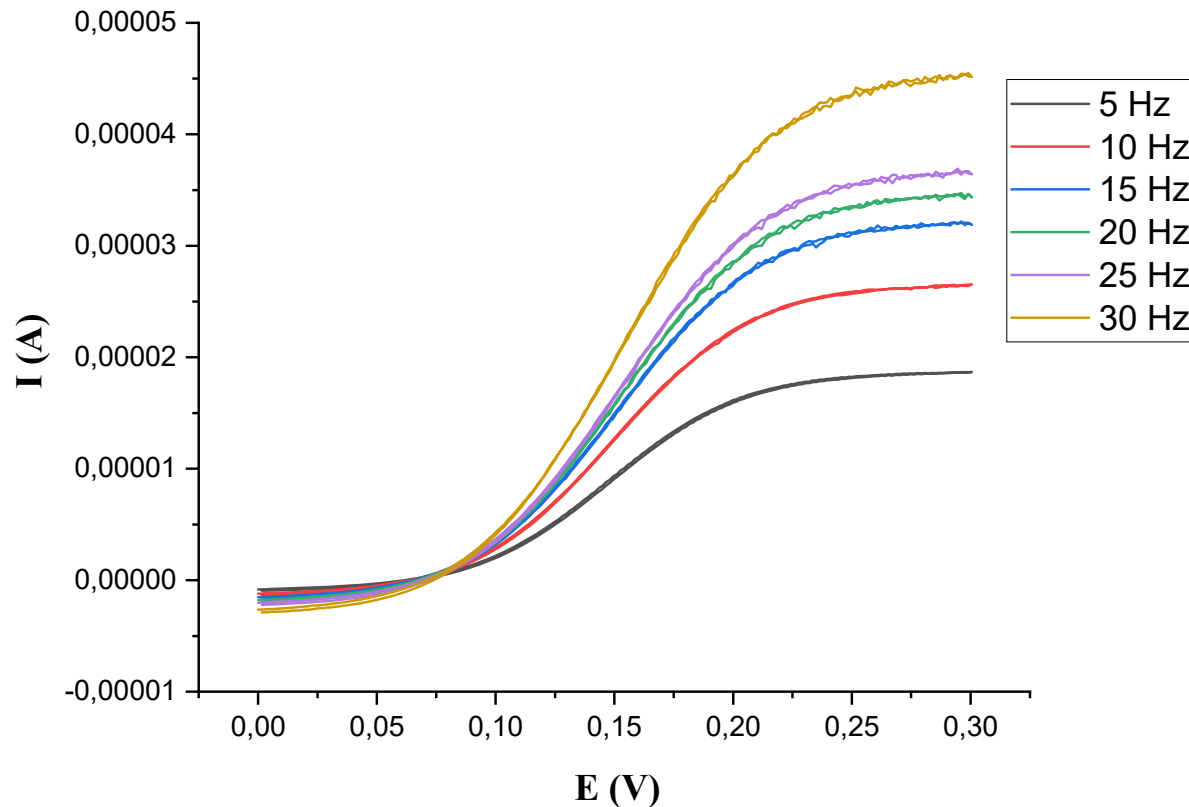


⇒ La détermination des paramètres d'un système électrochimique simple peut être réalisée intégralement avec une RDE comme WE.

⇒ Ce montage permet d'effectuer des études en mode non-stationnaire ($\omega = 0 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$), voir chapitre suivant, ou en mode stationnaire ($\omega \neq 0 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$).

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Ci-dessous le signal du ferrocène-méthanol ($E^{0'} = 0,200 \text{ V (vs Ag/AgCl)}$) à 1mM dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M sur une WE en carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre. Les voltammogrammes sont enregistrés à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à l'aide d'une RE Ag(s)/AgCl(s).

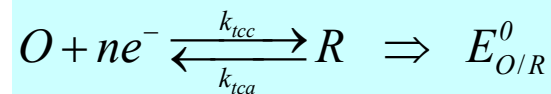


↪ La fréquence (Hz) correspond à $\omega/2\pi$.

↪ L'utilisation du capillaire de Luggin permet de diminuer drastiquement l'influence de la résistance de la solution sur les mesures cinétiques.

Analyse cinétique du système électrochimique

- ⇒ Sachant qu'en augmentant la vitesse de balayage, on augmente l'intensité de façon importante, on ne pourra pas se placer dans des conditions où la résistance de la solution sera négligeable et l'on aura souvent à compenser l'IR drop.
- ⇒ On préférera donc une méthode d'analyse à faible vitesse de balayage comme la RDE.
- ⇒ L'utilisation d'un montage avec un capillaire de Luggin permet de diminuer drastiquement l'influence de la résistance de la solution sur les mesures cinétiques.
- ⇒ L'équation cinétique générique à considérer est la suivante:

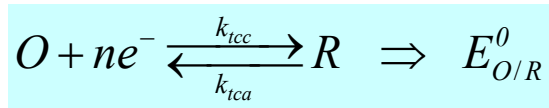


$$I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}} \quad \text{et} \quad m = 0,62D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$$

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Cas d'un système réversible E_r :

► comme k_{tca}/m_R et k_{tcc}/m_O sont tous deux très supérieurs à 1 on peut écrire:



$$I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}} \Rightarrow I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{\frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}}$$

► En exprimant k_{tca} et k_{tcc} en fonction de k^0 et en réarrangeant l'expression on obtient:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{tma}^{lim} + \frac{m_R}{m_O} I_{tmc}^{lim} e^{-nF(E-E_{O/R}^{0'})/RT}} + \frac{1}{I_{tmc}^{lim} + \frac{m_O}{m_R} I_{tma}^{lim} e^{nF(E-E_{O/R}^{0'})/RT}}$$

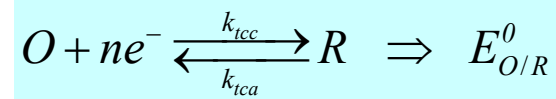
$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{tma}^{lim} + \left(\frac{D_R}{D_O}\right)^{2/3} I_{tmc}^{lim} e^{-nF(E-E_{O/R}^{0'})/RT}} + \frac{1}{I_{tmc}^{lim} + \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{2/3} I_{tma}^{lim} e^{nF(E-E_{O/R}^{0'})/RT}}$$

► Pour ce type de système, on ne peut pas obtenir d'information cinétique car ni k_{tca} , ni k_{tcc} ni k^0 n'apparaissent dans l'expression du courant.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Cas d'un système quasi-réversible E_q :

► comme k_{tca}/m_R et k_{tcc}/m_O sont du même ordre de grandeur on peut écrire:



$$I = \frac{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R} + \frac{k_{tcc}}{m_O}}$$

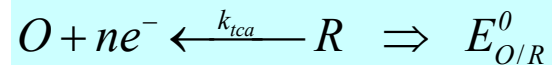
► l'expression devient:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)} + \frac{k_{tca}(m_R)^{-1} + k_{tcc}(m_O)^{-1}}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)} + \frac{(0,62\omega^{1/2}\nu^{-1/6})^{-1} (k_{tca}(D_R)^{-2/3} + k_{tcc}(D_O)^{-2/3})}{nFA(k_{tca}C_R^\infty - k_{tcc}C_O^\infty)}$$

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

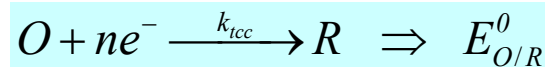
► Pour ce type de système, on peut obtenir des informations cinétiques car il est possible de déterminer k_{tca} en polarisant l'électrode dans le domaine anodique pour en déduire k^0 :



$$I = \frac{nFA(k_{tca} C_R^\infty)}{1 + \frac{k_{tca}}{m_R}}$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{tca} C_R^\infty)} + \frac{1}{0,62nFAD_R^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_R^\infty} \quad \text{avec } k_{tca} = k^0 e^{\alpha nF(E - E_{O/R}^0)/RT}$$

► Il est aussi possible de déterminer k_{tcc} en polarisant l'électrode dans le domaine cathodique pour en déduire k^0 .



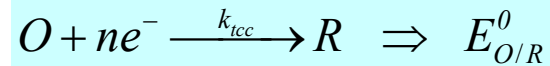
$$I = \frac{-nFA(k_{tcc} C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tcc}}{m_O}}$$

$$\frac{1}{I} = -\frac{1}{nFA(k_{tcc} C_O^\infty)} + \frac{1}{0,62nFAD_O^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_O^\infty} \quad \text{avec } k_{tcc} = k^0 e^{-(1-\alpha)nF(E - E_{O/R}^0)/RT}$$

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

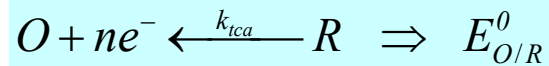
↪ Cas d'un système irréversible E_i :

► Le système E_i se traite comme le système E_q avec une légère différence, les réactions d'oxydation et de réduction ne coexistent pas simultanément. On doit considérer soit l'oxydation soit la réduction:



$$I = \frac{-nFA(k_{tc}C_O^\infty)}{1 + \frac{k_{tc}}{m_O}}$$

$$\frac{1}{I} = -\frac{1}{nFA(k_{tc}C_O^\infty)} + \frac{1}{0,62nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_O^\infty} \quad \text{avec } k_{tc} = k^0 e^{-(1-\alpha)nF(E-E_{O/R}^0)/RT}$$



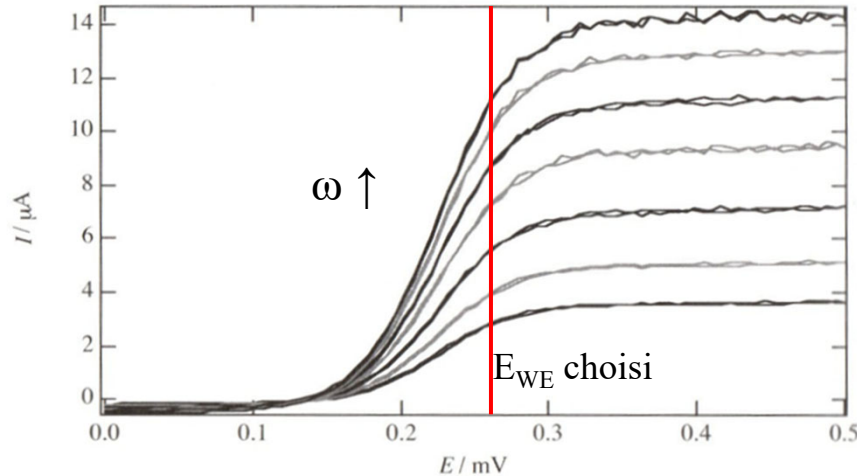
$$I = \frac{nFA(k_{ta}C_R^\infty)}{1 + \frac{k_{ta}}{m_R}}$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{ta}C_R^\infty)} + \frac{1}{0,62nFAD_R^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_R^\infty} \quad \text{avec } k_{ta} = k^0 e^{\alpha nF(E-E_{O/R}^0)/RT}$$

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ Graphe de Koutecky-Levich:

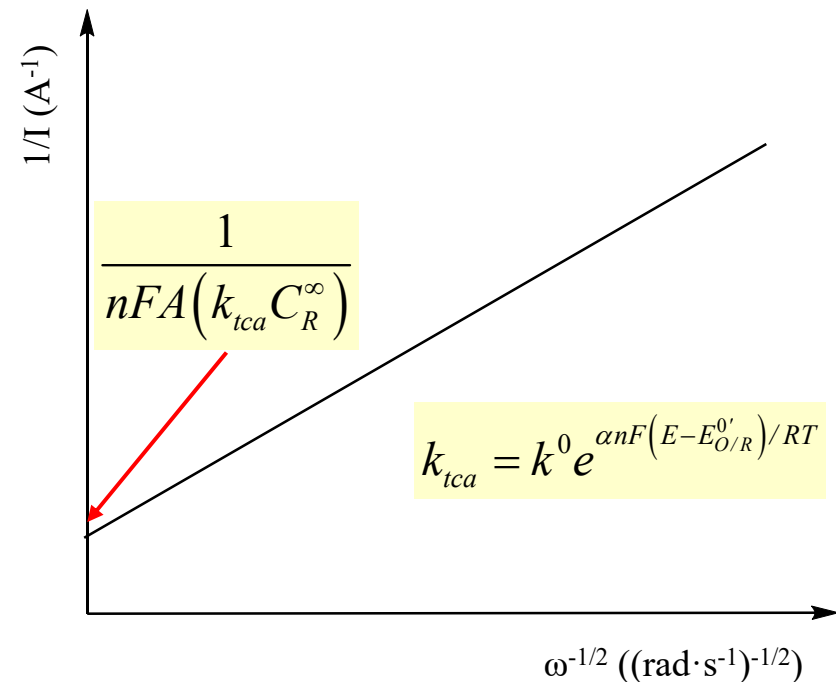
► Pour déterminer la constante de vitesse standard k^0 d'un système E_q ou E_i , on trace l'inverse du courant ($1/I$) en fonction $\omega^{-1/2}$ (ω est la vitesse de rotation de la RDE) pour une valeur de potentiel à la WE choisie :



$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_{tca} C_R^\infty)} + \frac{1}{0,62nFAD_R^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_R^\infty}$$

► Cette méthode ne permet pas de déterminer des constante $k^0 > 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

► Ci-dessous, le graphe de Koutecky-Levich au potentiel E_{WE} choisi dans le domaine anodique du voltammogramme ci-contre:



Etude de la corrosion des métaux

Introduction

⇒ Nous allons appliquer les méthodes de potentiostatiques et potentiodynamiques pour déterminer les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions liées à la corrosion des métaux.

⇒ L'étude de la corrosion s'effectue sous agitation mécanique (rarement la RDE) pour que le transfert de masse n'interfère pas dans les mesures.

⇒ Les méthodes potentiostatiques utilisées sont:

▶ La mesure du potentiel de la WE (matériau à étudier) à courant nul en conditions stationnaires: mesure de E_{eq} encore appelé $E_{I=0}$

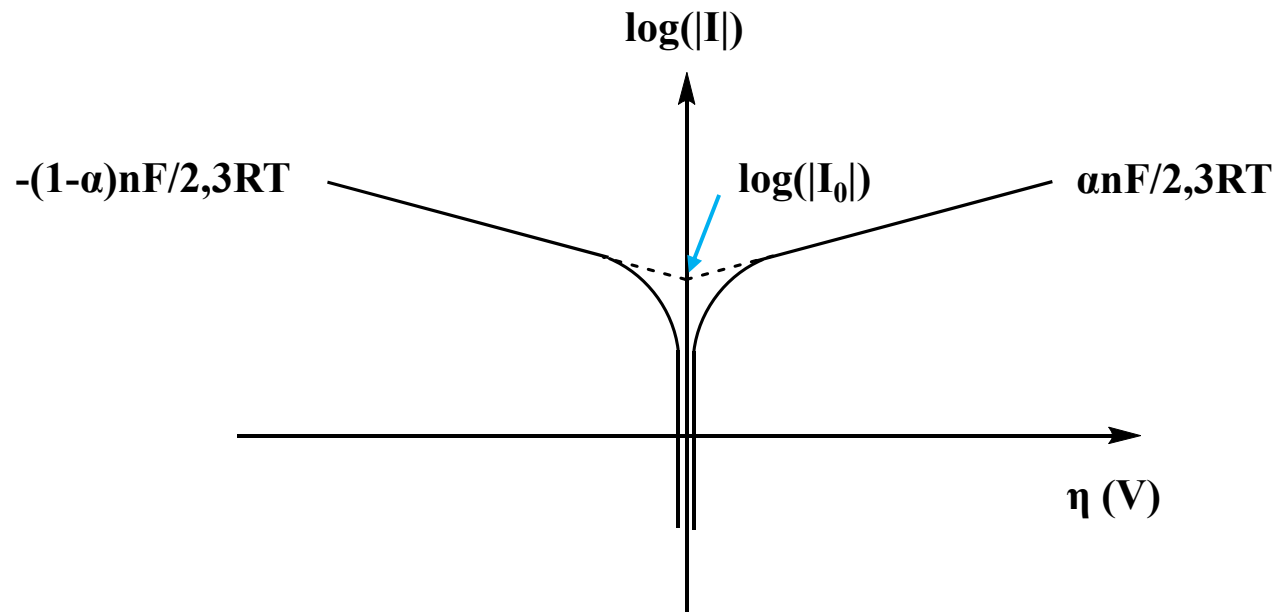
▶ La mesure des paramètres de l'interface électrode/solution (C_d , R_{tc} , R_s , W) par spectroscopie d'impédance complexe ESI à différents potentiels ($E_{I=0}...$)

⇒ La méthode potentiodynamique la plus utilisée est:

▶ La LSV en mode stationnaire à très faible vitesse de balayage pour ne pas être obligé de corriger l'IR drop dû à la résistance de la solution lorsqu'elle est non-négligeable.

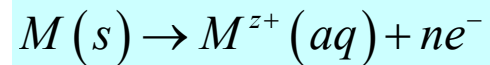
Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

- ↪ Les études thermodynamiques sont basées sur l'établissement de la stabilité du métal étudié en solution en présence de $H^+(aq)$ et de $O_2(g)$ dissout à travers l'établissement d'un diagramme de Pourbaix.
- ↪ La mesure du potentiel d'équilibre E_{eq} aussi dénommé $E_{I=0}$ (Open Circuit Potentiel OCP). $E_{I=0}$ représente, lorsque plusieurs couples redox sont en présence, le potentiel de corrosion E_{corr} .
- ↪ Les études cinétiques sont basées sur l'établissement de graphes de Tafel:



Métaux au contact d'une solution

⇒ La corrosion est une réaction redox qui se produit entre un métal et son environnement lorsque ce dernier est constitué d'espèces oxydantes:



⇒ On distingue deux type de corrosion:

- ▶ la corrosion sèche: les agents oxydants sont en phase gazeuse (*e.g.* oxygène de l'air)
- ▶ la corrosion humide: les agents oxydant sont en solution aqueuse (*e.g.* corrosion marine)

⇒ Dans le cadre de la corrosion humide, ce sont les protons et l'oxygène dissout qui sont les principaux agents oxydants.

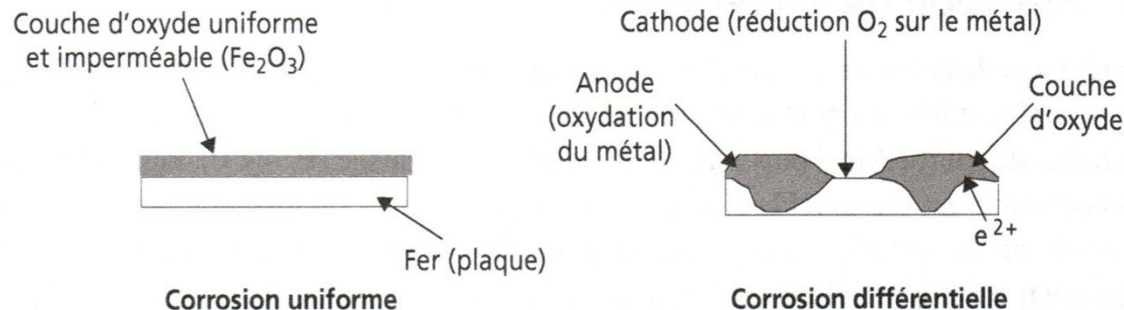
⇒ Pour qu'il y aie corrosion humide, il faut que l'on soit en présence simultanée d'oxygène et d'eau. Il s'agit d'oxygène dissout dans l'eau.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ Une solution corrosive contient:

- ▶ de l'eau
- ▶ du dioxygène dissout
- ▶ de grandes quantités d'ions $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$...
- ▶ éventuellement des éléments physiologiques dans le cas de la corrosion d'implants médicaux: protéines, liquides, sucres...
- ▶ éventuellement des micro-organismes dans le cas de la corrosion environnementale: algues, bactéries...
- ▶ D'autres agents oxydants que l'oxygène: $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ dissout...

⇒ On distingue deux types de corrosion humide: corrosion uniforme et différentielle [1]:

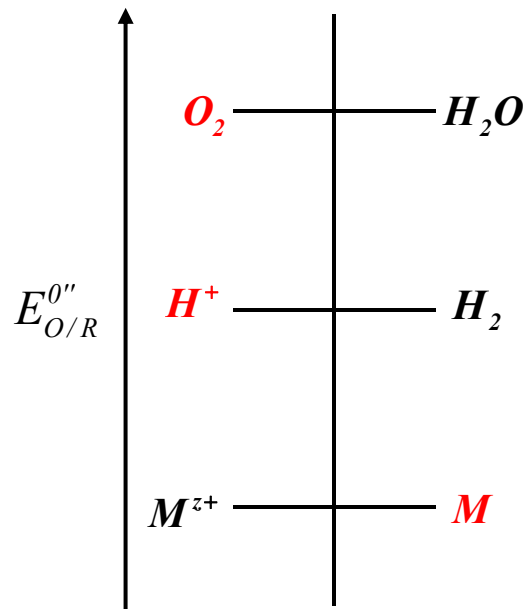


⇒ La corrosion différentielle représente la majorité des cas.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

⇒ La prévision de la corrosion d'un métal repose sur la valeur du potentiel standard apparent de son couple redox par rapport à: $O_2(g)$ dissout/ $H_2O(l)$ et $H^+(aq)/H_2(g)$.

⇒ Si le potentiel standard apparent du couple $M^{z+}(aq)/M(s)$ est plus bas que les potentiels standards apparents de $O_2(g)$ dissout/ $H_2O(l)$ et de $H^+(aq)/H_2(g)$, alors $O_2(g)$ dissout et $H^+(aq)$ réagissent avec M pour générer $H_2O(l)$, $H_2(g)$ et M^{z+} :



⇒ Les espèces en rouges sont celles qui interagissent.

⇒ L'aptitude à la corrosion des métaux est gouvernée par leur potentiel standard:

▶ $E^{0''} \gg 0$, les métaux ne se corrodent qu'exceptionnellement (Pt, Au...)

▶ $E^{0''} \ll 0$, les métaux se corrodent facilement (Zn, Fe...)

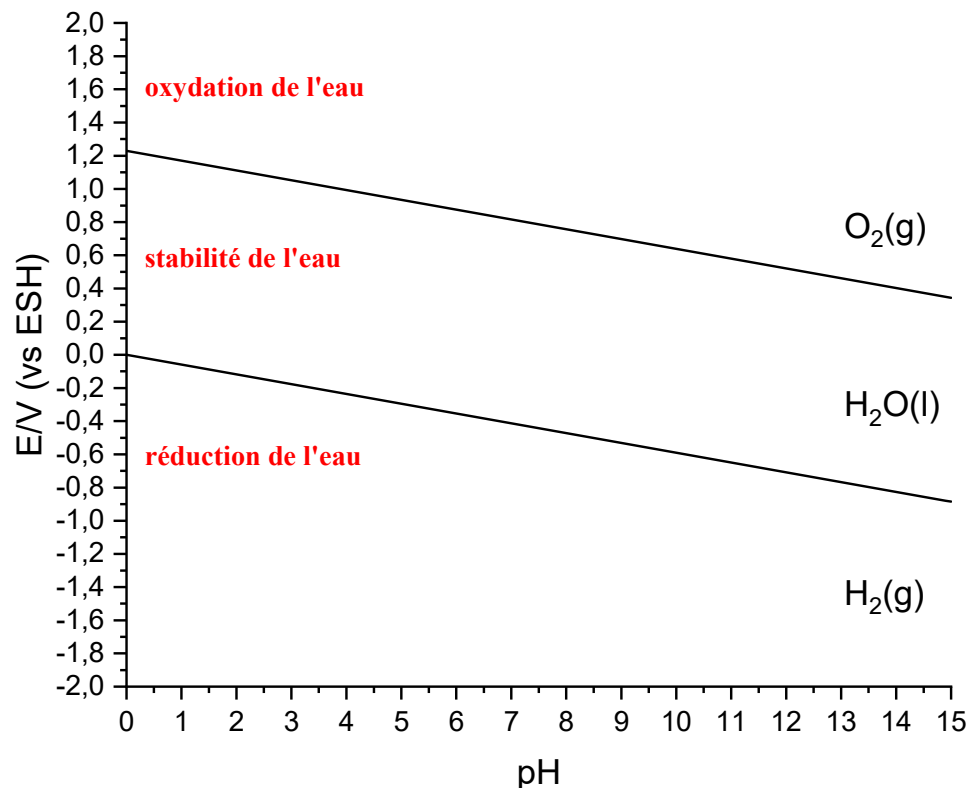
Stabilité des métaux en solution

Introduction

- ⇒ La stabilité d'un métal en solution peut être appréhendée à travers les réactions redox que peut subir ce dernier en fonction des oxydants présents en solution aqueuse, principalement: $H^+(aq)$ et $O_2(g)$ dissout.
- ⇒ L'étude de la stabilité d'un métal en solution est basée sur l'établissement du diagramme de Pourbaix ($E_{eq} = f(pH)$) de ce métal et de sa superposition avec le diagramme de Pourbaix de l'eau.
- ⇒ Les diagrammes de Pourbaix sont établis en général à 298,15 K (sinon la température est précisée), en solution diluée (les activités sont prises égales aux concentrations) et à concentration en soluté donnée.
- ⇒ Pour établir le diagramme de Pourbaix d'un métal il faut:
 - ▶ faire un bilan des espèces présentes en solution en fonction du pH de cette dernière
 - ▶ déterminer l'équation $E_{eq} = f(pH)$ pour chaque couple redox
 - ▶ Prendre en compte les réactions acido-basique en fonction du pH de la solution

Diagramme de Pourbaix de l'eau

⇒ Dans le cas de l'eau, les espèces à considérer sont: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ dissout. Sachant que $\text{H}^+(\text{aq})$ et $\text{OH}^-(\text{aq})$ sont liés à travers l'autoprotolyse de l'eau, on ne considéra que la réaction redox $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$. Le diagramme de Pourbaix de l'eau a été déjà discuté dans le chapitre "stabilité des espèces redox", il est présenté ci-dessous:

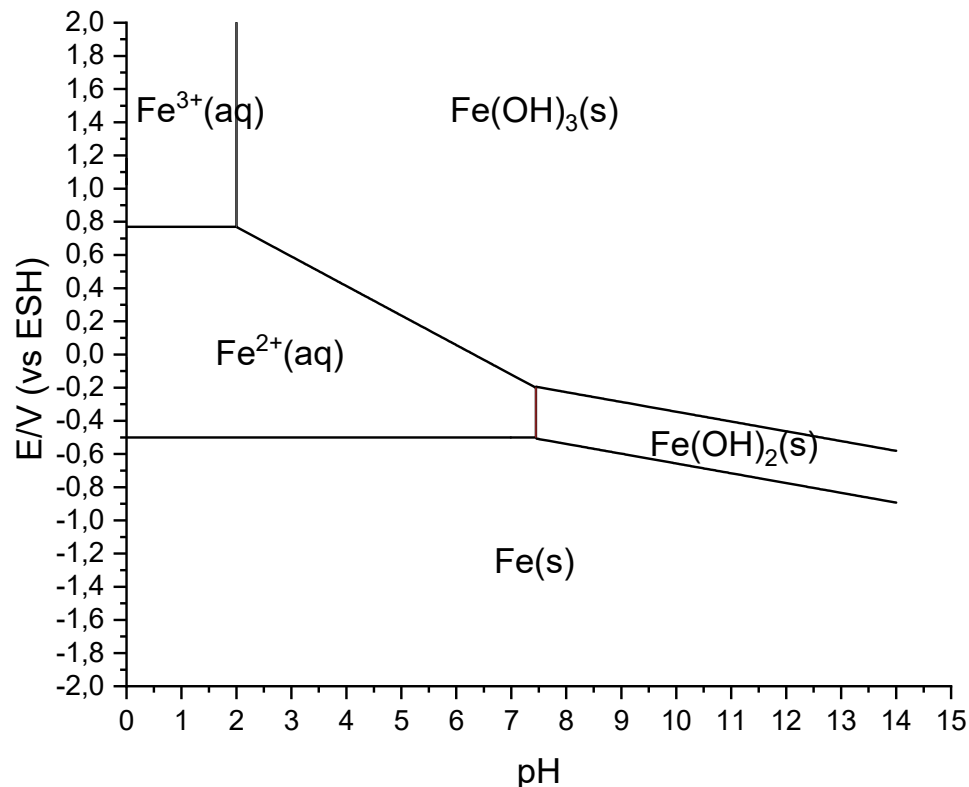


⇒ Le diagramme de Pourbaix présenté a été réalisé à 25°C pour une pression de H_2 et de O_2 de 1 Bar.

⇒ Le domaine situé entre les deux droites est le domaine où l'eau est stable.

Diagramme de Pourbaix d'un métal corrodable: le fer

⇒ Le fer est un exemple de métal qui se corrode facilement par voie humide. Pour établir le diagramme de Pourbaix du fer, on doit considérer les espèces suivantes: Fe(s) , $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$. Le diagramme de Pourbaix du fer a été déjà discuté dans une série d'exercices "Série_3", il est présenté ci-dessous:

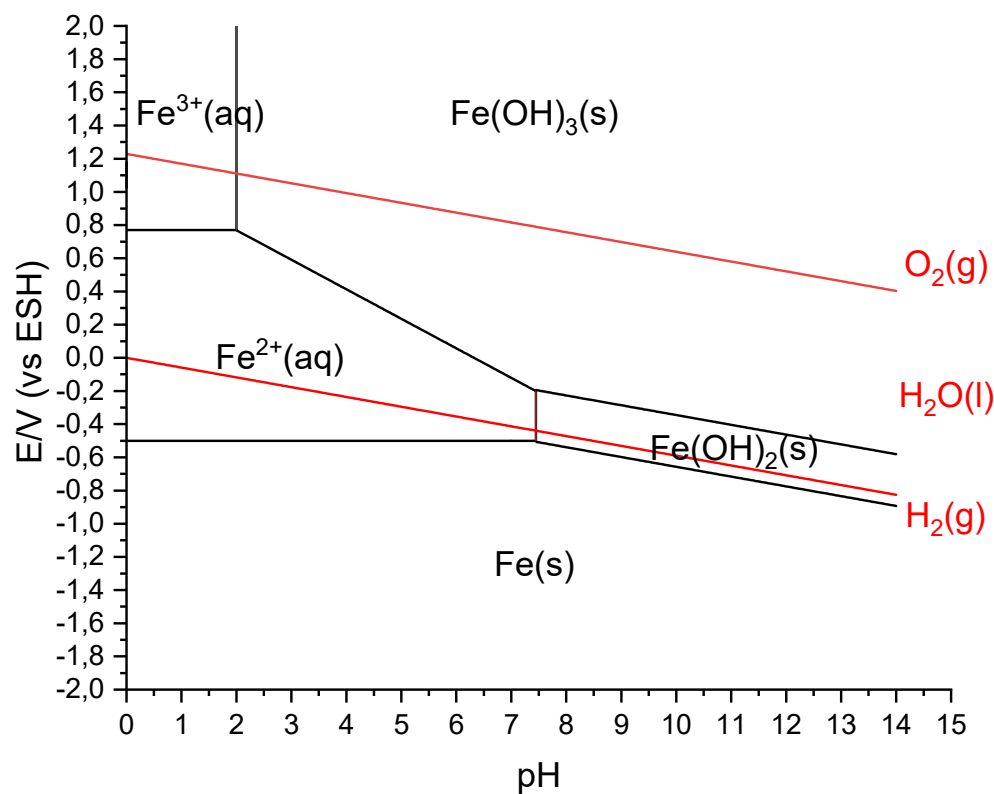


⇒ Le diagramme de Pourbaix présenté a été réalisé à 25°C pour des concentrations en espèces en phase aqueuse à 0,01 M.

⇒ Les domaines situés entre deux droites sont les domaines de stabilité de l'espèce concernée.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

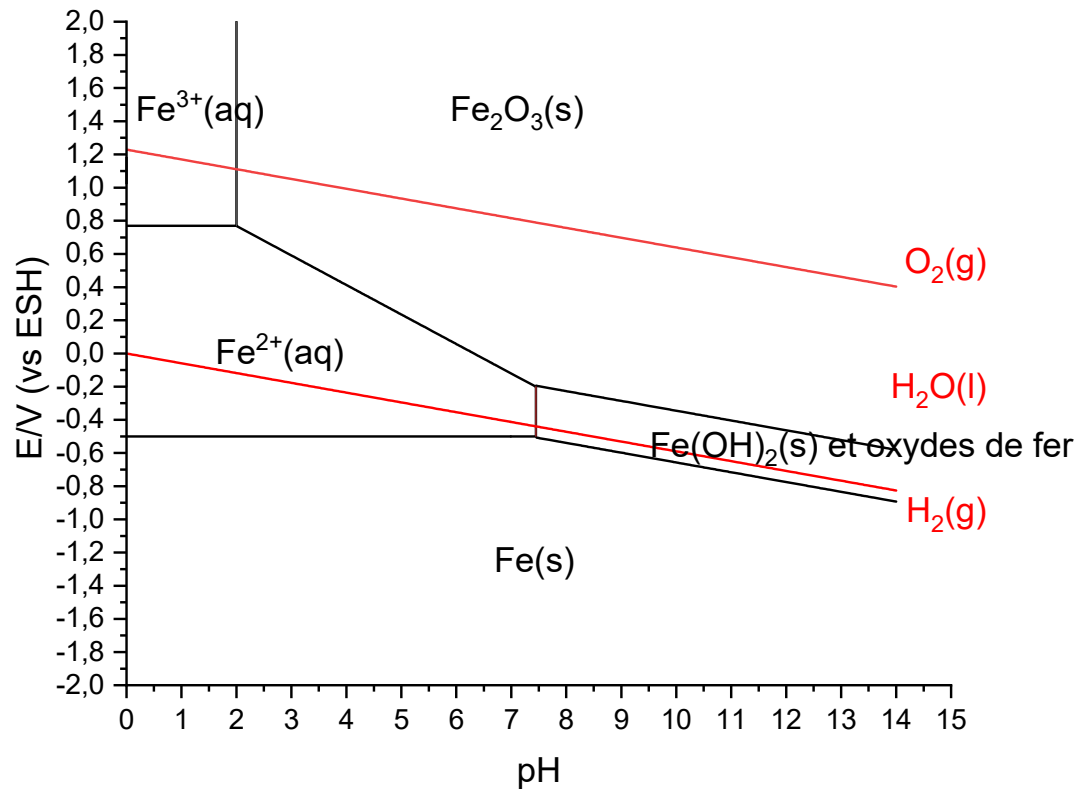
➡ Pour déterminer la stabilité du fer en solution, on doit superposer son diagramme de Pourbaix à celui de l'eau (à 25°C):



➡ Le fer n'est pas stable en milieu aqueux acide.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ A forte concentration, les hydroxydes de fer réagissent avec l'oxygène dissout dans l'eau pour donner des oxydes:



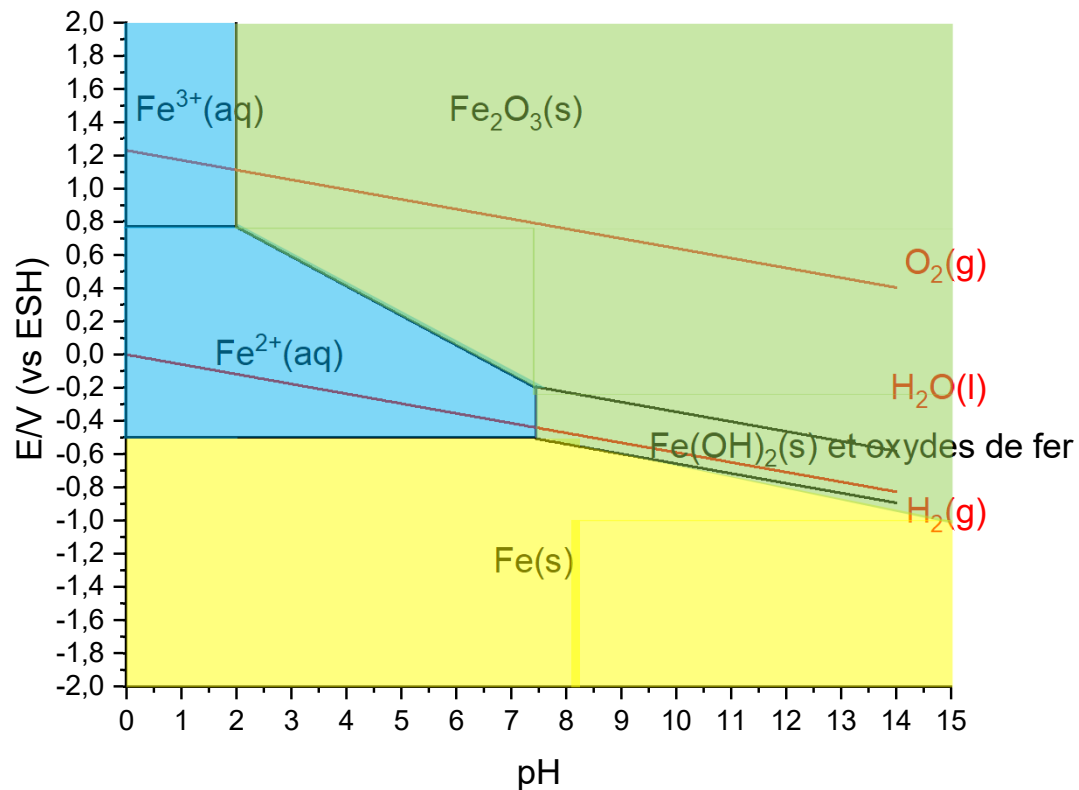
➡ Les oxydes sont en général imperméables et protègent le fer d'une oxydation poussée.

➡ Ceci n'est pas vrai lorsque le métal est à l'air libre où il est régulièrement lavé par les pluies qui décapent la couche d'oxyde protectrice (e.g. Tour Eiffel).

➡ Dans ce cas la corrosion est continue et le métal doit être protégé pour ne pas perdre son intégrité.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ On peut alors définir plusieurs types de domaine:



➡ En bleu, le domaine où le fer se corrode: zone de corrosion.

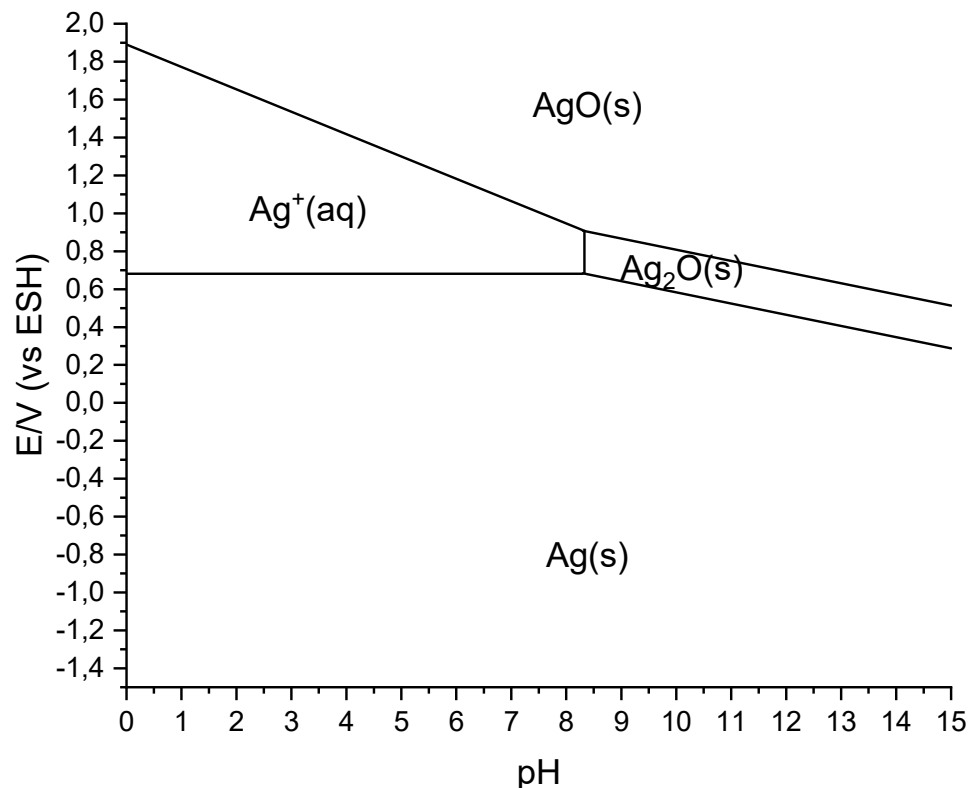
➡ En jaune, le domaine où le fer est stable: zone d'immunité.

➡ En vert, le domaine où le fer est protégé par une couche d'oxyde imperméable: zone de passivation.

➡ Pour déterminer les espèces présentes du fer en fonction du pH, il faudrait tracer la droite $y = f(E_{I=0})$ d'une électrode de fer plongée dans l'eau.

Diagramme de Pourbaix d'un métal noble: l'argent

⇒ L'argent est un exemple de métal noble. Pour établir le diagramme de Pourbaix de l'argent, on doit considérer les espèces suivantes: Ag(s) , $\text{Ag}^+(\text{aq})$, AgO(s) et $\text{Ag}_2\text{O(s)}$. Le diagramme de Pourbaix de l'eau a été déjà discuté dans le chapitre "stabilité des espèces redox", il est présenté ci-dessous:

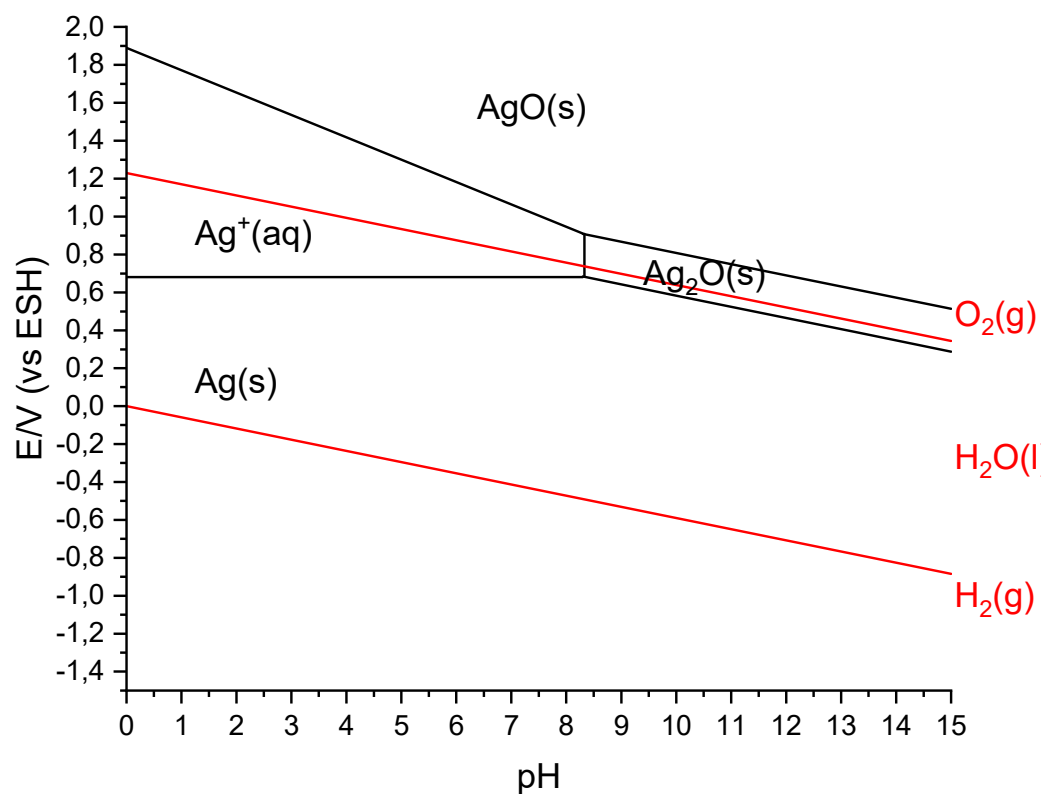


⇒ Le diagramme de Pourbaix présenté a été réalisé à 25°C pour des concentrations en espèces en phase aqueuse à $0,01\text{ M}$.

⇒ Les domaines situés entre deux droites sont les domaines de stabilité de l'espèce concernée.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ Pour déterminer la stabilité de l'argent en solution, on doit superposer son diagramme de Pourbaix à celui de l'eau (à 25°C):



➡ Ag est stable pour tout pH en milieu aqueux.

Paramètres électrochimiques de la corrosion

⇒ Les paramètres électrochimiques de la corrosion sont principalement:

▶ le potentiel auquel se produit la corrosion: $E_{\text{corr}} = E_{I=0}$ (OCP)

▶ les paramètres cinétiques de la corrosion: I_{corr} et les coefficients de Tafel anodique et cathodique β_a et β_c

⇒ La vitesse de corrosion peut s'exprimer en fonction du nombre de mole de métal n_M qui s'oxyde ou en fonction du nombre de mole d'électrons échangés par unité de temps (t) et de surface (A):

$$v_{\text{corr}} = -\frac{1}{A} \frac{dn_M}{dt} = -\frac{1}{nA} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

⇒ La vitesse de corrosion peut être déterminée grâce au courant de corrosion $I_{\text{corr}} (> 0)$ et on peut ainsi exprimer la vitesse de corrosion en terme de perte de masse d'un métal de masse molaire M en fonction du temps:

$$v_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{j_{\text{corr}}}{nF}$$

et

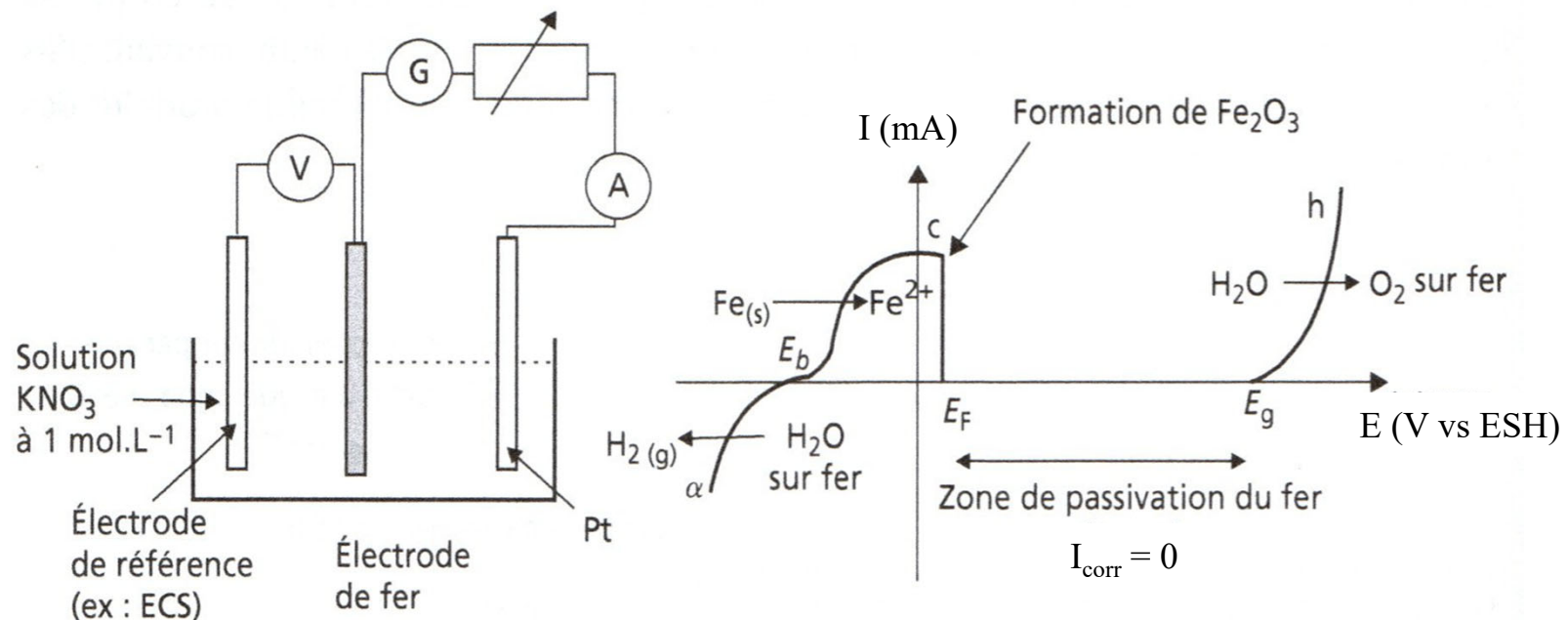
$$v_{\text{corr}} (m) = \frac{MI_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{Mj_{\text{corr}}}{nF}$$

Analyse électrochimique

Détermination des différents domaines électrochimiques

⇒ L'analyse électrochimique potentiodynamique s'effectue sous agitation mécanique de la solution en polarisant la WE du domaine cathodique vers le domaine anodique par LSV à faible vitesse de balayage ($1 \text{ à } 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

⇒ Les figures ci-dessous représentent l'analyse de la stabilité du fer en milieu neutre [1]:

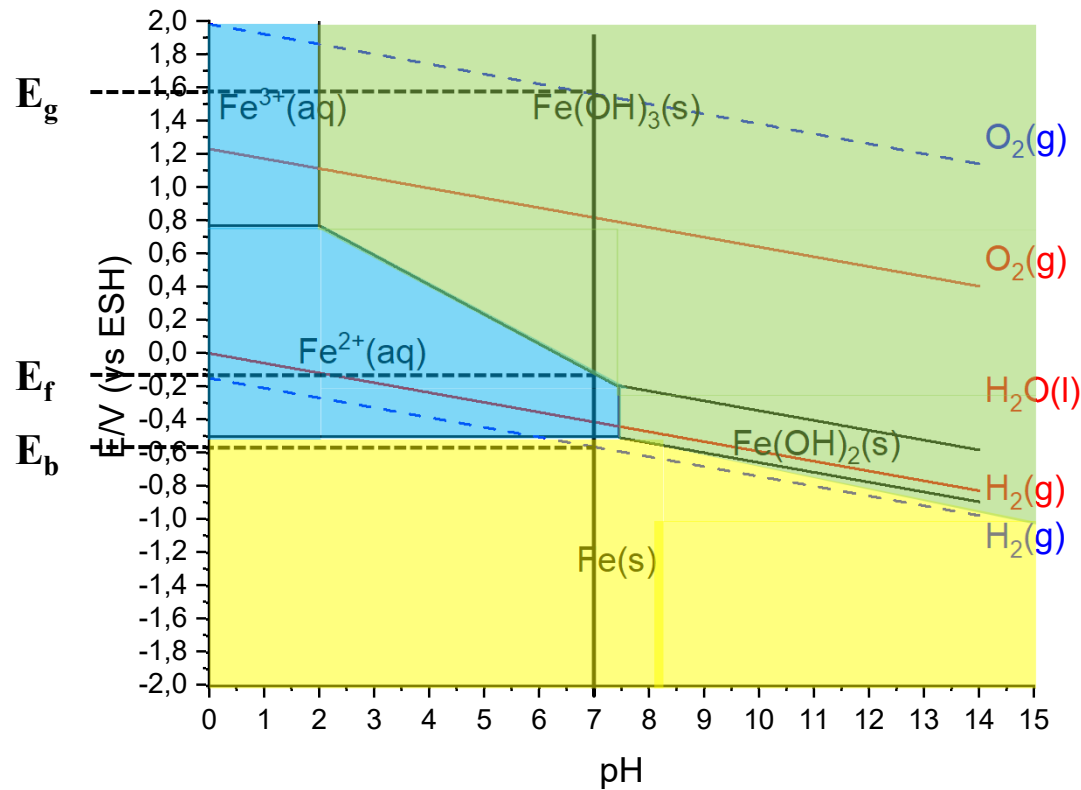


↪ La courbe de polarisation électrochimique possède différents domaines:

- ▶ Lorsque $E < E_b$, le fer se comporte comme un métal noble où $H^+(aq)$ est réduit en $H_2(g)$, c'est la zone d'immunité.
 - ▶ Pour un domaine de potentiel $E_b < E < E_f$, le fer se corrode pour donner $Fe^{2+}(aq)$, c'est la zone de corrosion.
 - ▶ Lorsque l'on approche de E_f , $Fe^{2+}(aq)$ se transforme en $Fe^{3+}(aq)$ par oxydation anodique et par oxydation par $O_2(g)$ dissout. $Fe^{3+}(aq)$, au contact de l'oxygène dissout va générer $Fe_2O_3(s)$.
 - ▶ Lorsque $E_f < E < E_g$, $Fe_2O_3(s)$ va protéger la surface du fer de la corrosion, c'est la passivation.
 - ▶ Lorsque $E > E_g$, on observe l'oxydation de $H_2O(l)$, c'est le domaine de transpassivation.
- ↪ Ces différents domaines de potentiels peuvent être reportés sur le diagramme de Pourbaix du fer au pH où l'étude électrochimique a été réalisée.

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Les lignes en pointillés bleus représentent les potentiels auxquels s'oxyde et se réduit l'eau sur le fer en tenant compte des coefficients de surtension anodique et cathodique:



↪ En bleu: zone de corrosion.

↪ En jaune: zone d'immunité.

↪ En vert: zone de passivation.

Détermination de E_{corr}

⇒ L'analyse électrochimique potentiostatique à courant nul réalisée sous agitation mécanique de la solution donne le potentiel de corrosion E_{corr} . Dans ce cas, le potentiostat-galvanostat est utilisé comme un voltmètre.

Détermination de I_{corr} et des coefficients de Tafel

⇒ L'analyse électrochimique potentiodynamique s'effectue sous agitation mécanique de la solution en polarisant la WE du domaine cathodique vers le domaine anodique par LSV à faible vitesse de balayage (1 à 5 mV·s⁻¹).

► On polarise dans le domaine cathodique en appliquant une surtension $\eta_c = E - E_{corr}$

► On polarise dans le domaine anodique en appliquant une surtension $\eta_a = E + E_{corr}$

⇒ On considère que la cinétique de corrosion suit la loi de Butler-Volmer pour des transferts électroniques à n électrons sans étape cinétiquement lente:

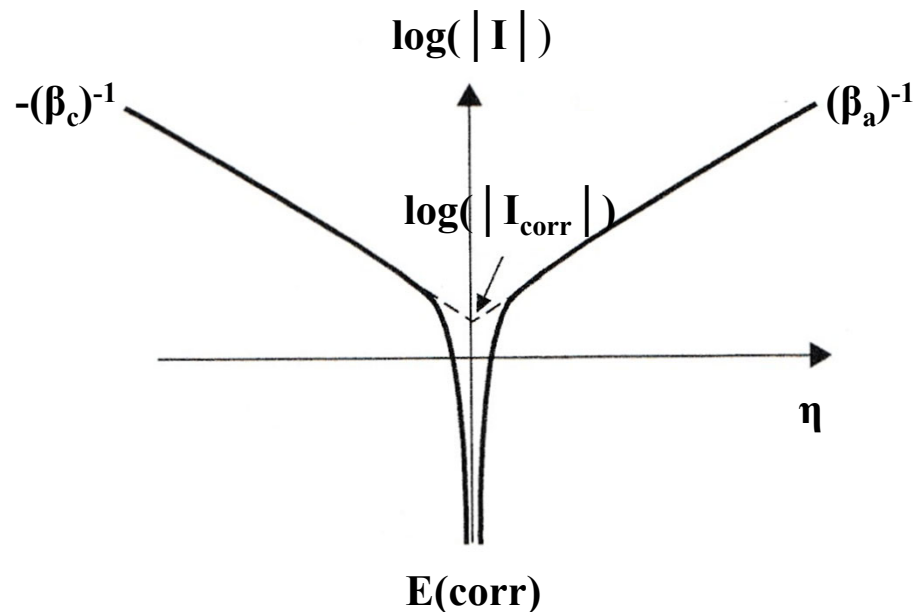
$$I_{tc} = I_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \text{ avec } I_0 = n F A k^0 (C_O^\infty)^\alpha (C_R^\infty)^{(1-\alpha)} \text{ et } R_{tc} = \frac{RT}{n F I_0}$$

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

➡ On réécrit en général l'équation de Butler-Volmer en fonction des coefficients de Tafel comme:

$$I_{tc} = I_{corr} \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{\frac{-\eta}{\beta_c}} \right) \text{ avec } \eta = E - E_{corr} \text{ et } \beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \text{ et } \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

➡ En linéarisant cette équation, on peut tracer un graphe de Tafel:

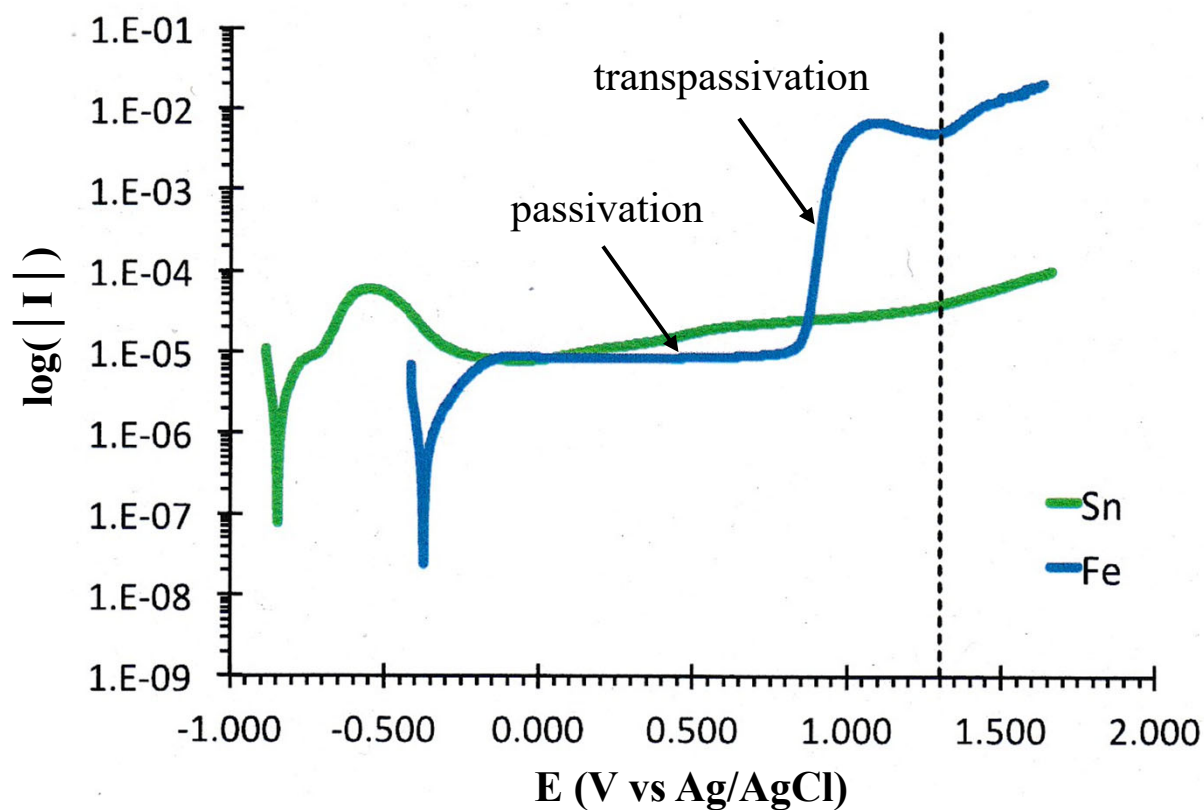


➡ La détermination des coefficients de Tafel permet d'accéder à α et au nombre d'électron(s) échangé(s) dans le domaine de potentiels étudié.

➡ La valeur de ces coefficients dans un domaine de potentiels donné permet de déterminer la réaction électrochimique qui s'y déroule (*i.e.* réduction de $\text{H}^+(\text{aq})$ à 2 électrons ou réduction de $\text{O}_2(\text{g})$ dissout à 4 électrons...)

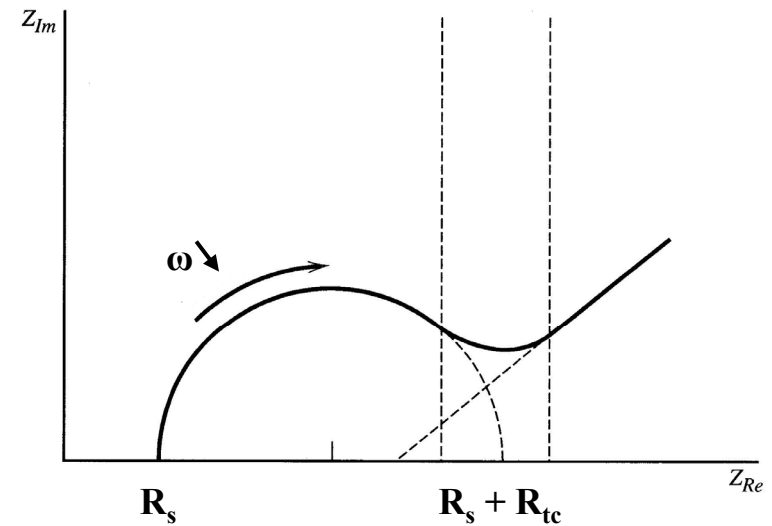
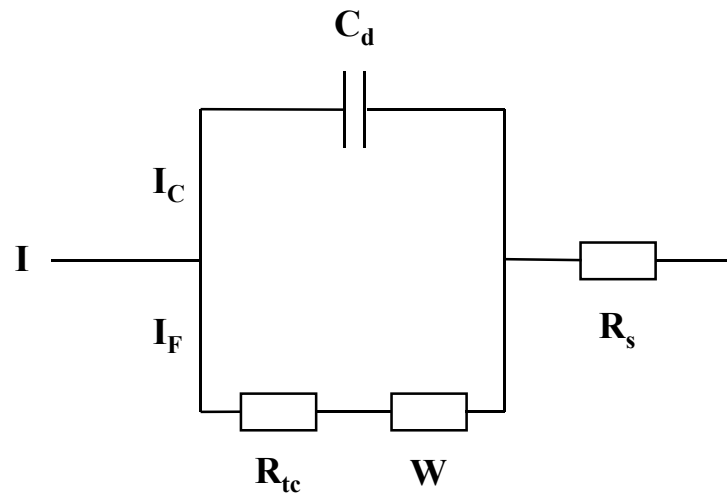
Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

↪ Ci-dessous un exemple de graphes de Tafel de l'étain et du fer obtenus par polarisation des WE dans un tampon carbonate (0,02 M) à pH 10 en présence de NaCl à 0,005 M [2]:



Analyse par spectroscopie d'impédance complexe

⇒ Le spectre d'impédance complexe réalisé à E_{corr} permet d'accéder à R_{tc} :



⇒ La valeur de R_{tc} permet de confirmer, par comparaison avec I_{corr} obtenue par les graphes de Tafel, le nombre d'électron(s) échangé(s) lors du processus corrosion:

$$R_{\text{tc}} = \frac{RT}{nFI_{\text{corr}}}$$

⇒ Le spectre d'impédance complexe réalisé pour une plage de potentiels appartenant au domaine de passivation permet de mesurer le pouvoir protecteur de la couche de passivation à travers la détermination de la capacité de la WE dans ce domaine.

Lutte contre la corrosion des métaux

Généralité

⇒ Certains métaux sont naturellement protégés contre la corrosion par leur couche d'oxyde très résistante: aluminium, cuivre, platine, or...

⇒ Dans le cas du fer, la couche d'oxyde est friable et très perméable lorsqu'elle est en contact avec l'humidité ce qui permet à la corrosion de gagner des couches de plus en plus profonde du métal.

⇒ Des métaux en contact comme le cuivre et le zinc donnent en milieu humide une réaction redox avec oxydation du zinc et réduction du cuivre. Il s'agit d'une corrosion galvanique favorisée par l'oxygène dissout et la présence d'ion dans l'eau. C'est ce qu'il arrive lorsque l'on raccorde un tuyau en fer galvanisé (dépôt de Zn) avec un tuyau de cuivre en plomberie.

Protection des métaux par méthode passive et active

⇒ La protection des métaux par méthode passive requiert le dépôt d'une matière qui isole le métal de son environnement:

▶ revêtement à l'aide d'une peinture ou d'un vernis

▶ revêtement à l'aide de métaux très facilement oxydables et dont les électrons libérés lors de leur oxydation réduira le métal recouvert: trempage de Fe dans du Zn en fusion (fer galvanisé)

⇒ La protection des métaux par méthode active requiert un traitement qui isole le métal de son environnement:

▶ protection cathodique à courant imposé à l'aide d'un générateur: cathode = métal à protéger et anode = métal sacrificiel (Zn, Mg...) ou métal noble (Pt). Par exemple la connexion du pôle négatif de la batterie d'une voiture à sa carrosserie

▶ protection anodique ou passivation qui consiste à créer par voie électrochimique ou chimique une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal (e.g. anodisation de l'aluminium, phosphatation du fer d'une carrosserie automobile)

Références bibliographiques

Applications de l'ampérométrie stationnaire: électrodes conductrices

- ➡ **1.** F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie: des concepts aux applications, Editions DUNOD
- ➡ **2.** F. Cova Caiazoo, Thèse de doctorat EPFL n°8910, 2018.