

# **Chapitre 2**

## **Le potentiel d'électrode**

**MSE 311**  
**Corrosion**

## 1. Relevance du potentiel d'électrode

## 2. Origine du potentiel d'électrode

## 3. La mesure du potentiel d'électrode:

Piles électrochimiques

Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique

## 4. Potentiels standards de réactions d'électrode

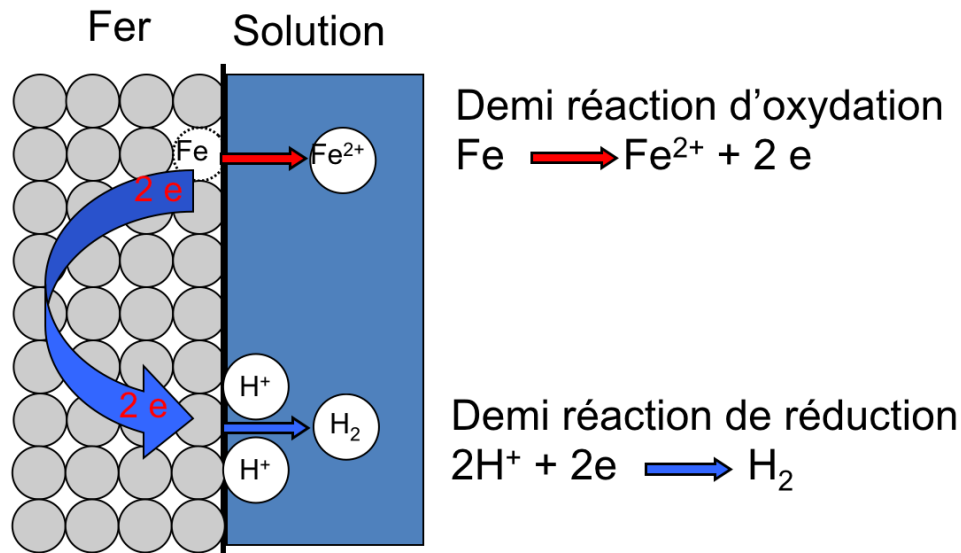
## 5. Effet de la concentration: équation de Nernst

## 6. Electrodes de référence

## 7. Diagramme de Pourbaix

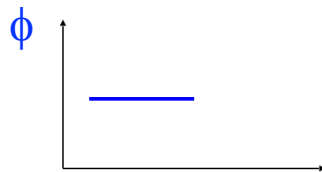
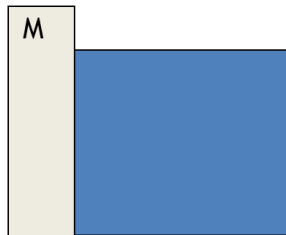
*Traité Matériaux 12: Ch. 2.1, 2.2, 2.3*

# Importance du potentiel d'électrode

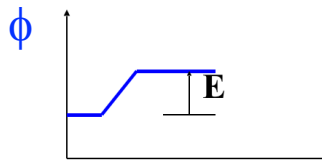
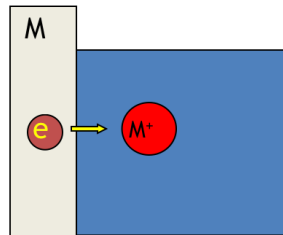


- Les réactions d'oxydation et de réduction impliquent un transfert de charge entre l'électrode (conducteur électronique) et l'électrolyte (conducteur ionique).
- Ces réactions dépendent donc du potentiel d'électrode, c.à.d de la différence de potentiel électrique entre l'électrode et l'électrolyte.

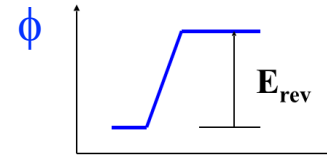
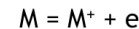
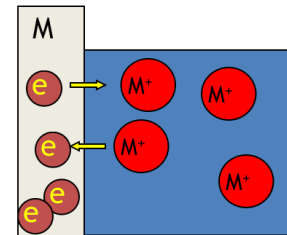
# Potentiel d'électrode E d'une demi-réaction



Situation initiale  
avant réaction



Hors équilibre



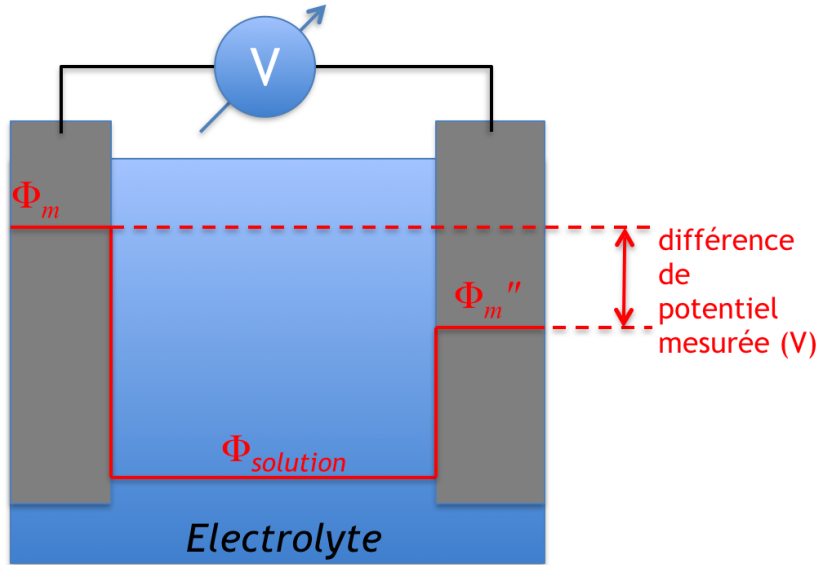
Equilibre: potentiel  
reversible  $E_{rev}$

- On immerge une électrode métallique dans une solution électrolyte.
- Au début, des ions métalliques passent en solution en laissant des électrons en excès dans l'électrode.
- Une différence de potentiel  $E$  s'établit entre l'électrode (contenant des électrons en excès) et la solution (contenant des cations en excès).
- Lorsque la concentration en ions métalliques est suffisante, ces derniers commencent à se déposer. Le potentiel d'équilibre s'établit quand les vitesses de dissolution et de déposition sont égales.

1. Relevance du potentiel d'électrode
2. Origine du potentiel d'électrode
3. **La mesure du potentiel d'électrode:**
  - Piles électrochimiques
  - Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique
4. Potentiels standards de réactions d'électrode
5. Effet de la concentration: équation de Nernst
6. Electrodes de référence
7. Diagramme de Pourbaix

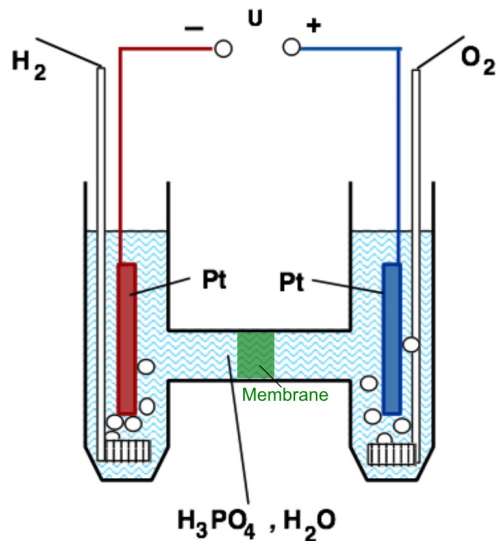
*Traité Matériaux 12: Ch. 2.1, 2.2, 2.3*

# Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique



- Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre.
- La tension en volts mesurée aux bornes de cette pile vaut:
- $U = \Phi_m - \Phi_m''$  avec  $\Phi_m$  et  $\Phi_m''$  potentiels respectifs des deux métaux.
- La mesure de  $U$  ne donne aucune information sur les différences de potentiels aux interfaces électrode-électrolyte, car le potentiel électrique  $\Phi_{solution}$  de l'électrolyte n'est pas accessible.

# Pile électrochimique $\text{H}_2/\text{O}_2$



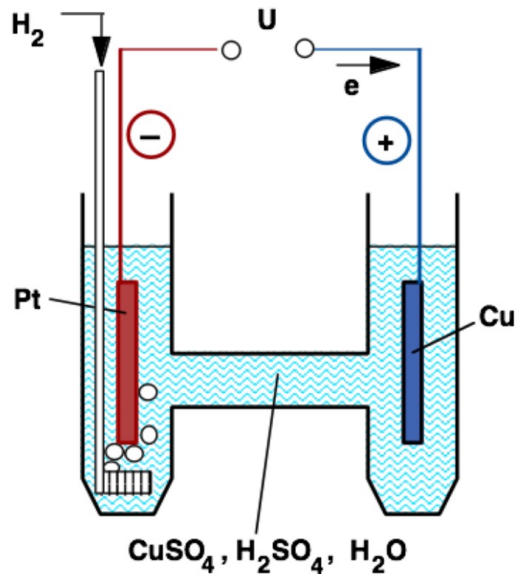
Réactions d'électrode ou de demi-pile:



Réaction globale (circuit fermé)

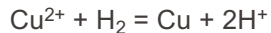
- On considère deux électrodes constituées de deux fils en platine (métal inerte) et immergées dans deux solutions électrolytiques séparées par une membrane poreuse (elle permet la circulation des ions mais empêche les deux solutions de se mélanger).
- Sur la demi-pile à hydrogène (en rouge), s'établit le potentiel correspondant à l'équilibre  $\text{H}_2/\text{H}^+$ .
- Sur la demi-pile à oxygène (en bleu), s'établit le potentiel correspondant à l'équilibre  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .
- La tension  $U$  aux bornes de la pile est égale à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes.
- Si on ferme le circuit, un courant circulera entre les deux électrodes.

# Pile électrochimique $H_2/Cu$



- On remplace l'électrode à oxygène par une électrode en cuivre consistant en un fil de cuivre immergé dans une solution 1M d'ions cuivre  $Cu^{2+}$ .
- La tension  $U$  aux bornes de la pile est égale à la différence de potentiel électrique entre l'électrode à hydrogène et celle en cuivre.

Réactions d'électrode ou de demi-pile:



Réaction globale (circuit fermé)



# Potentiels standard de réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène

Electrode	$E^\circ N$
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3.045
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.34
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1.67
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0.90
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.257
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.0
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0.340
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0.799
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1.52

- Dans la série des potentiels standard, on attribue la valeur  $E^\circ = 0\text{V}$  au potentiel d'équilibre de l'électrode  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$  sous conditions standard.
- Cette référence est appelée **électrode standard à hydrogène**.

Conditions:

- $25^\circ\text{C}$
- Activité des espèces solubles: 1 (1 M)
- Activité du gaz: 1 (1 atm)

Fig. 2.8

1. Relevance du potentiel d'électrode
2. Origine du potentiel d'électrode
3. La mesure du potentiel d'électrode:
  - Piles électrochimiques
  - Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique
4. Potentiels standards de réactions d'électrode
- 5. Effet de la concentration: équation de Nernst**
6. Electrodes de référence
7. Diagramme de Pourbaix

*Traité Matériaux 12: Ch. 2.1, 2.2, 2.3*

# Equation de Nernst pour une réaction d'électrode: forme générale

$$\sum v_{\text{ox},i} B_{\text{ox},i} + ne = \sum v_{\text{red},i} B_{\text{red},i}$$

$B_{\text{ox}}$  : espèce à l'état « oxydé »

$B_{\text{red}}$  : espèce à l'état « réduit »

$v$  : coefficient stoechiométrique

$ne$  : nombre d'électrons

$$E_{\text{rev}} = E^0 + (RT / n F) \ln \Pi \frac{a_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{a_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}}$$

- On applique l'équation de Nernst pour une réaction d'électrode à l'équilibre.
- $R=8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.
- $T$  la température s'exprime en Kelvin.
- $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  est la constante de Faraday.
- A noter que pour un corps pur, l'activité chimique  $a=1$ .
- On pose  $K= \Pi \frac{a_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{a_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}}$  la constante d'équilibre.

- **Exemple 1:**

Réaction:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

$$E_{\text{rev,Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + (RT/2F) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cu}})$$

- **Exemple 2:**

Réaction:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

$$E_{\text{rev,H2}} = E_{\text{H2}}^0 + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} - (RT/2F) \ln a_{\text{H2}}$$

On rappelle deux formules usuelles utiles:

$$\ln(a^n) = n \ln(a)$$

$$\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$$

- **Exemple 1:**



$$E_{\text{rev,Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + (RT/2F) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cu}})$$

**Simplifications**

Cuivre pour  $\rightarrow a_{\text{Cu}} = 1$

$T = 25^\circ\text{C}$ , transformation  $\ln \rightarrow \log$

$$E_{\text{rev,Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + (0.059/2) \log (a_{\text{Cu}^{2+}})$$

Pour des solution dilués on peut remplacer l'activité par la concentration

$$E_{\text{rev,Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0.0295 \log (c_{\text{Cu}^{2+}})$$

- **Exemple 2:**

Réaction:  $\longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$

$$E_{\text{rev,H}_2} = E_{\text{H}_2}^0 + (RT/F) \ln a_{\text{H}^+} - (RT/2F) \ln a_{\text{H}_2}$$

**Simplifications**

$P = 1 \text{ atm } (a_{\text{H}_2} = 1)$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , remplacer  $\ln$  par  $\log$

$$E_{\text{rev,H}_2} = 0.059 \log a_{\text{H}^+}$$

Introduire  $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$

$$E_{\text{rev,H}_2} = -0.059 \text{ pH}$$

# Spontanéité d'une réaction de corrosion

- Potentiel réversible:

$$E_{\text{rev}} = - \Delta G / n F$$

- Potentiel standard réversible:

$$E^0 = - \Delta G^0 / n F$$

$\Delta G^0$  = enthalpie libre standard de réaction en J·mol<sup>-1</sup>

$\Delta G$  = enthalpie libre de réaction en J·mol<sup>-1</sup>

- La réaction est spontanée si  $\Delta G < 0$
- La corrosion est possible seulement si:

$$E_{\text{rev}} (\text{oxydant}) > E_{\text{rev}} (\text{métal})$$

# Exemple

Est-ce que le cuivre peut se corroder dans une solution désaérée de pH 0.5 qui contient  $10^{-6}$  mol/l de  $\text{CuSO}_4$  ?

On suppose que  $T = 25^\circ \text{C}$ , pression  $\text{H}_2 = 1 \text{ bar}$ .

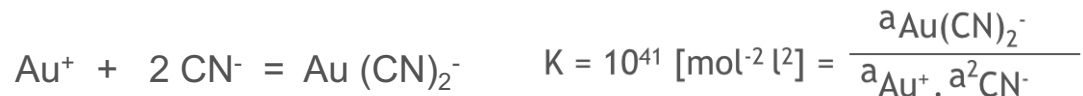
$$E_{\text{rev,Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0.0295 \log (c_{\text{Cu}^{2+}}) = 0.340 - 0.177 \text{ V} = 0.163 \text{ V}$$

$$E = - 0.059 \text{ pH} = -0.059 * 0.5 = -0.0295 \text{ V}$$

Le potentiel réversible du métal étant plus grand que celui de l'oxydant, thermodynamiquement la corrosion ne peut pas avoir lieu.



- Exemple:



Pour une solution de 3M de  $\text{CN}^-$  et de 1M de  $\text{Au}^+$  total :

$$a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 1 = a_{\text{CN}^-} \quad \text{donc on a:} \quad \rightarrow \quad a_{\text{Au}^+} \approx 10^{-41} \text{ M}$$

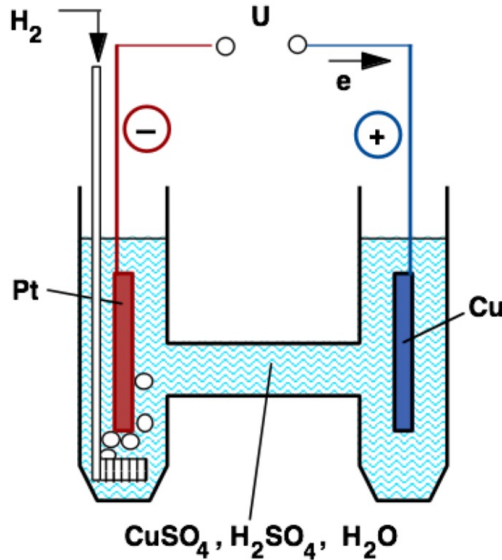
$$\underline{E_{\text{rev}} = 1.83 + 0.059 \log a_{\text{Au}^+} \approx -0.59 \text{ V}}$$

- En comparaison on a:  $E_{\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$
- En présence de cyanures, l'or est donc moins noble que le fer.

1. Relevance du potentiel d'électrode
2. Origine du potentiel d'électrode
3. La mesure du potentiel d'électrode:
  - Piles électrochimiques
  - Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique
4. Potentiels standards de réactions d'électrode
5. Effet de la concentration: équation de Nernst
- 6. Electrodes de référence**
7. Diagramme de Pourbaix

*Traité Matériaux 12: Ch. 2.1, 2.2, 2.3*

# Mesure du potentiel d'électrode du Cu à l'aide d'une électrode à hydrogène

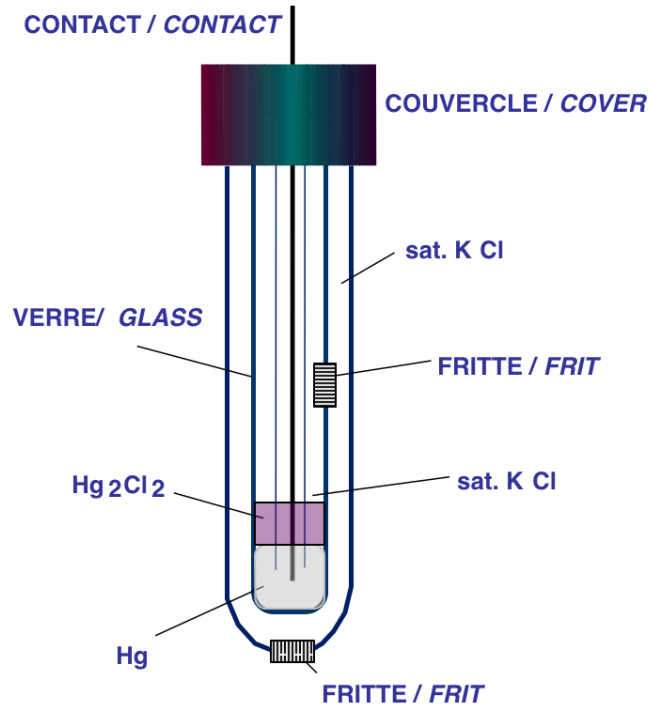


- L'électrode à hydrogène est peu pratique pour diverses raisons : besoin d'une source d'hydrogène (bouteille sous pression), caractère explosif de l'hydrogène en contact avec l'air.

## Inconvénients:

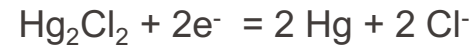
- Besoin de gaz
- Complexité du design

# Electrode de référence au Calomel



- Le potentiel réversible de cette électrode dépend uniquement de l'activité des anions chlorures dans l'électrolyte.
- Ce comportement est dû à la présence en surface du sel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , un composé ionique peu soluble.

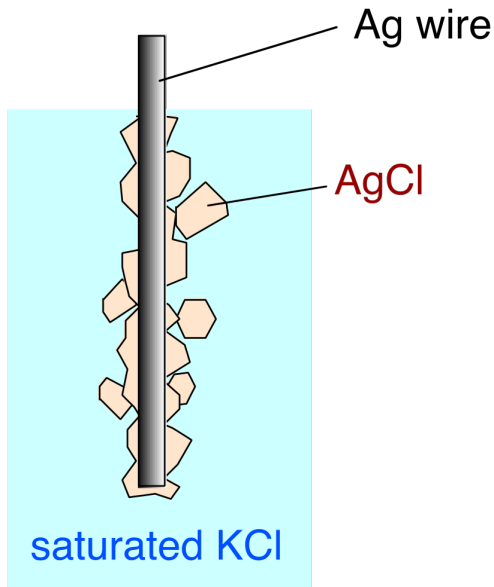
Réaction d'électrode:



$$E^0 = 0.268 \text{ V}$$

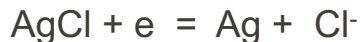
$$E_{\text{rev}}(25^\circ) = 0.268 \text{ V} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

# Electrode de référence au chlorure d'argent



- L'électrode au chlorure d'argent est facile à fabriquer, par polarisation anodique du fil d'argent dans une solution concentrée de chlorures.
- Pour éviter toute possibilité de pollution au mercure lors de l'élimination des électrodes usagées, on remplace souvent les électrodes au calomel par les électrodes au chlorure d'argent.

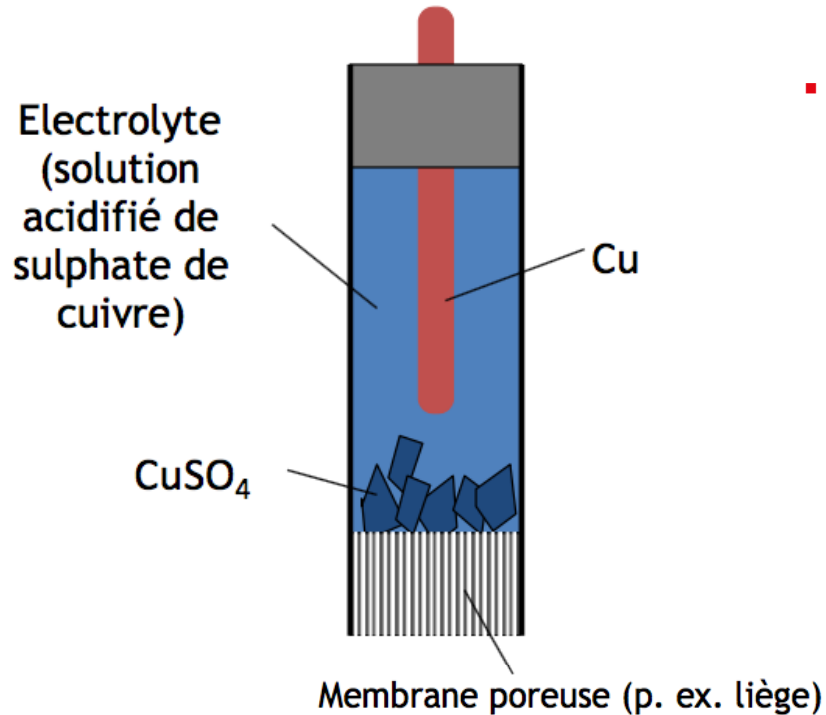
Réaction d'électrode:



$$E^0 = 0.222 \text{ V}$$

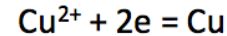
$$E_{\text{rev}}(25^\circ) = 0.222 \text{ V} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

# Electrode de référence au sulfate de cuivre



- L'électrode au sulfate de cuivre est robuste et facile à fabriquer.

Réaction d'électrode:



$$E_{\text{rev}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Cu}^{2+}})$$

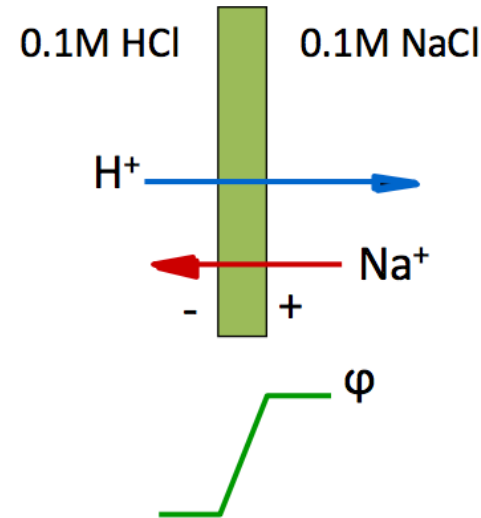
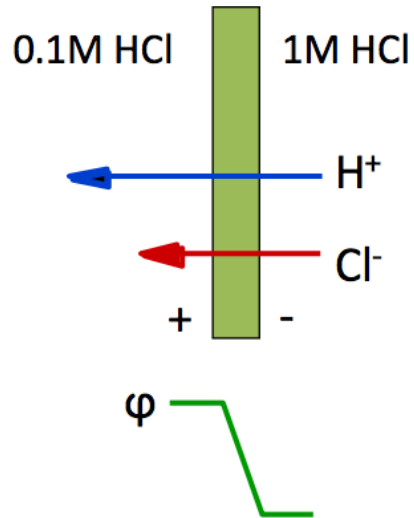
# Potentiel de quelques électrodes de référence (à 25°C)

Electrode <i>Electrode</i>	Electrolyte <i>Electrolyte</i>	Potential [V] <i>Potentiel [V]</i>
calomel <i>calomel</i>	saturated KCl 1M KCl 0.1M KCl	0.241 0.280 0.333
à sulfate mercurieux <i>mercury sulfate</i>	saturated $K_2SO_4$	0.658
à oxyde mercurique <i>mercury oxide</i>	1 M NaOH	0.098
à chlorure d'argent <i>silver chloride</i>	saturated KCl	0.195
à sulfate de cuivre <i>copper sulfate</i>	saturated $CuSO_4$	0.316

# Critère pour le choix de l'électrode de référence

- Disponibilité
- Eviter des contaminations: par exemple, des faibles quantités de ions chlorures contenus dans une électrode Ag/AgCl ou calomel peuvent percoler la fritte, donc contaminer la solution d'essai et ainsi perturber la réaction de corrosion.
- Minimiser le potentiel de jonction, donc utiliser une électrode de référence contenant une solution la plus semblable possible à la solution de test (noter que le potentiel de jonction est généralement inférieur à quelques dizaines de mV).





- Différence de potentiel qui s'établit sur une membrane à cause de la différence de mobilité des ions.

# Exemples d'électrodes de référence

- Electrode de laboratoire:



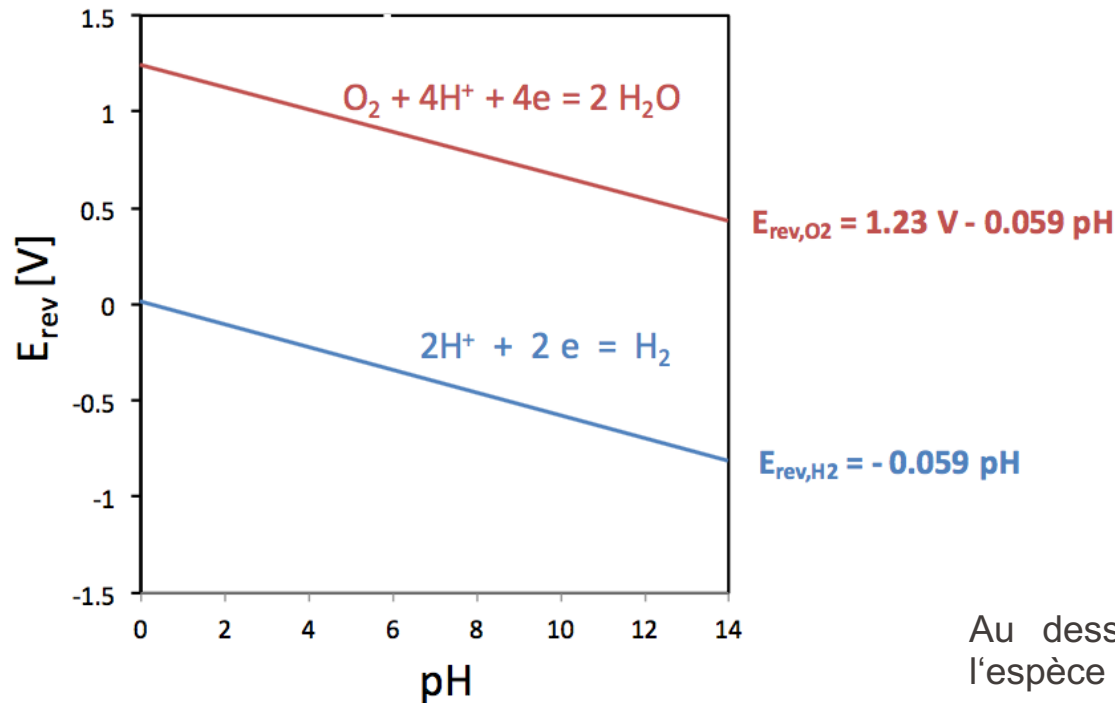
- Electrodes techniques:



1. Relevance du potentiel d'électrode
2. Origine du potentiel d'électrode
3. La mesure du potentiel d'électrode:
  - Piles électrochimiques
  - Niveaux de potentiel dans une pile électrochimique
4. Potentiels standards de réactions d'électrode
5. Effet de la concentration: équation de Nernst
6. Electrodes de référence
7. **Diagramme de Pourbaix**

*Traité Matériaux 12: Ch. 2.1, 2.2, 2.3*

# Diagramme de Pourbaix (E<sub>rev</sub> f(pH)) des demi-reactions de l'hydrogène et de l'oxygène

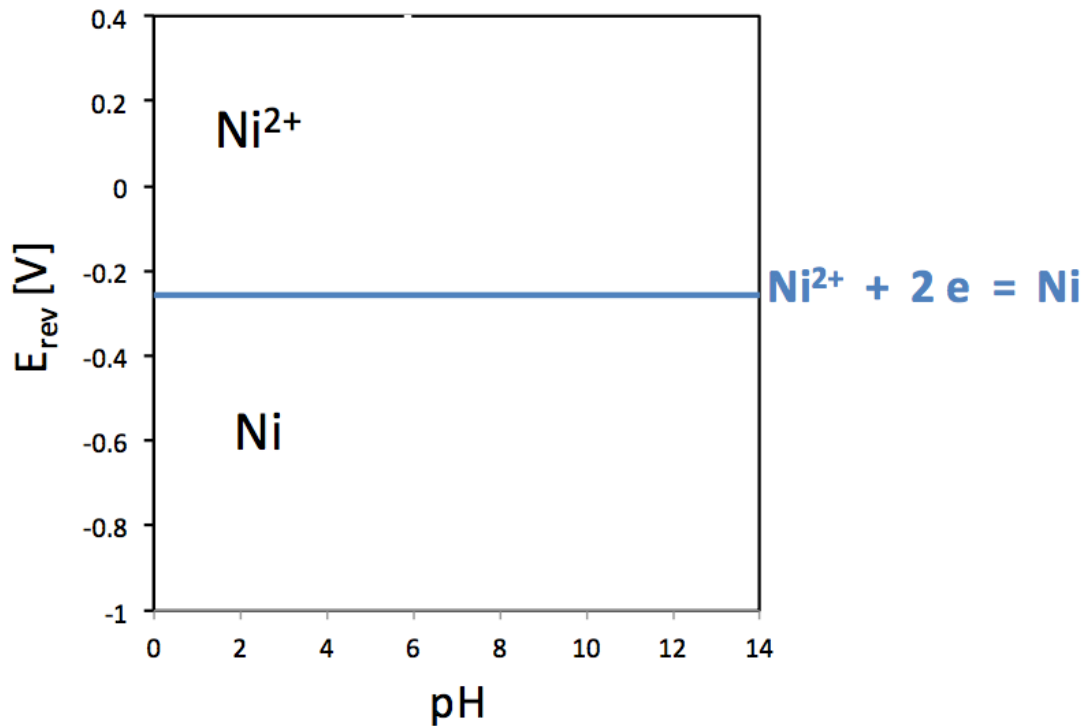


T = 25°C

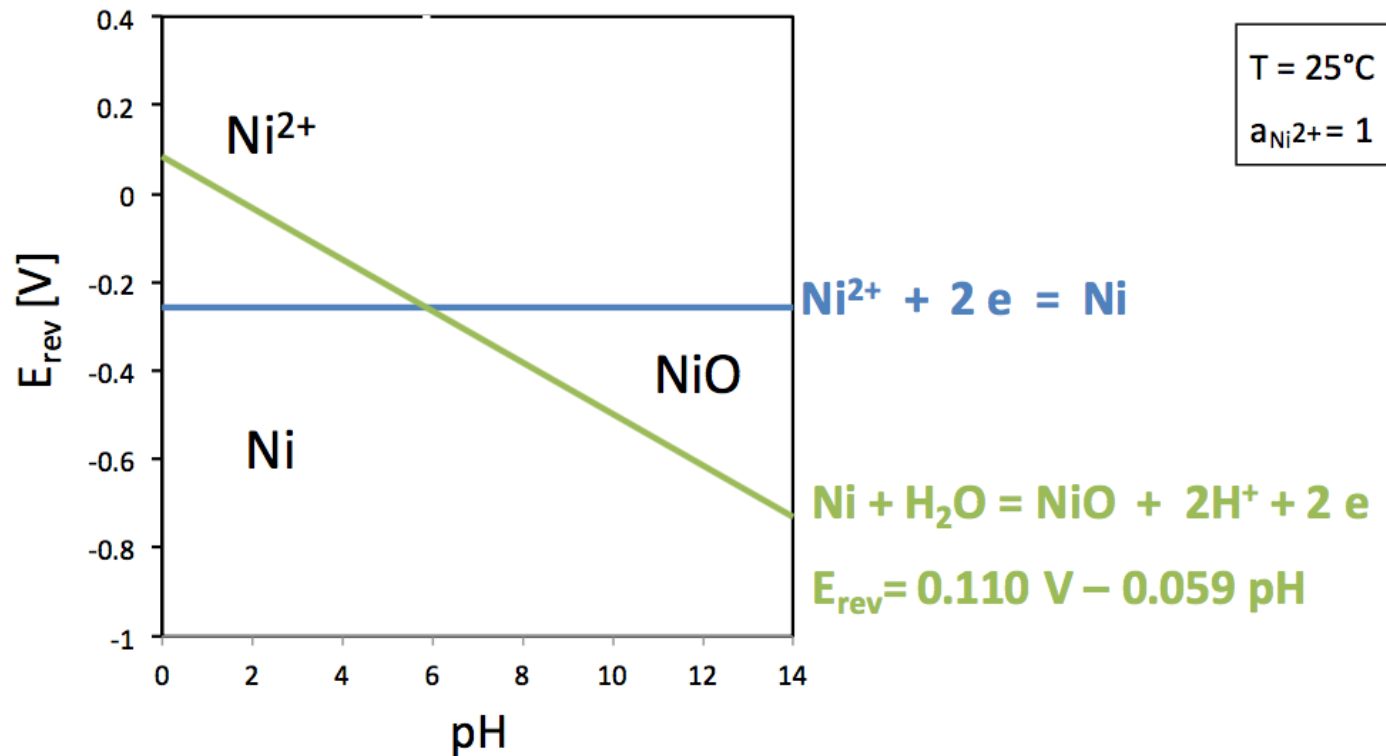
a<sub>O2</sub> = 1a<sub>H2</sub> = 1

Au dessus de la ligne d'équilibre, l'espèce oxydée est stable, en dessous celle réduite.

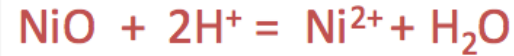
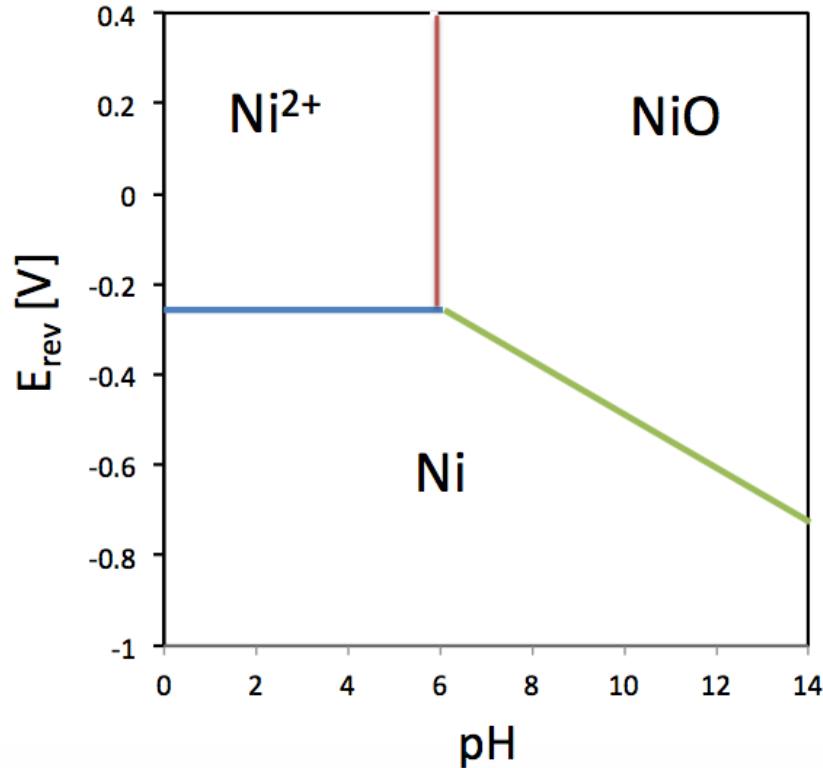
# Diagramme de Pourbaix (Erev f(pH) pour le Nickel



# Diagramme de Pourbaix (Erev f(pH) pour le Nickel



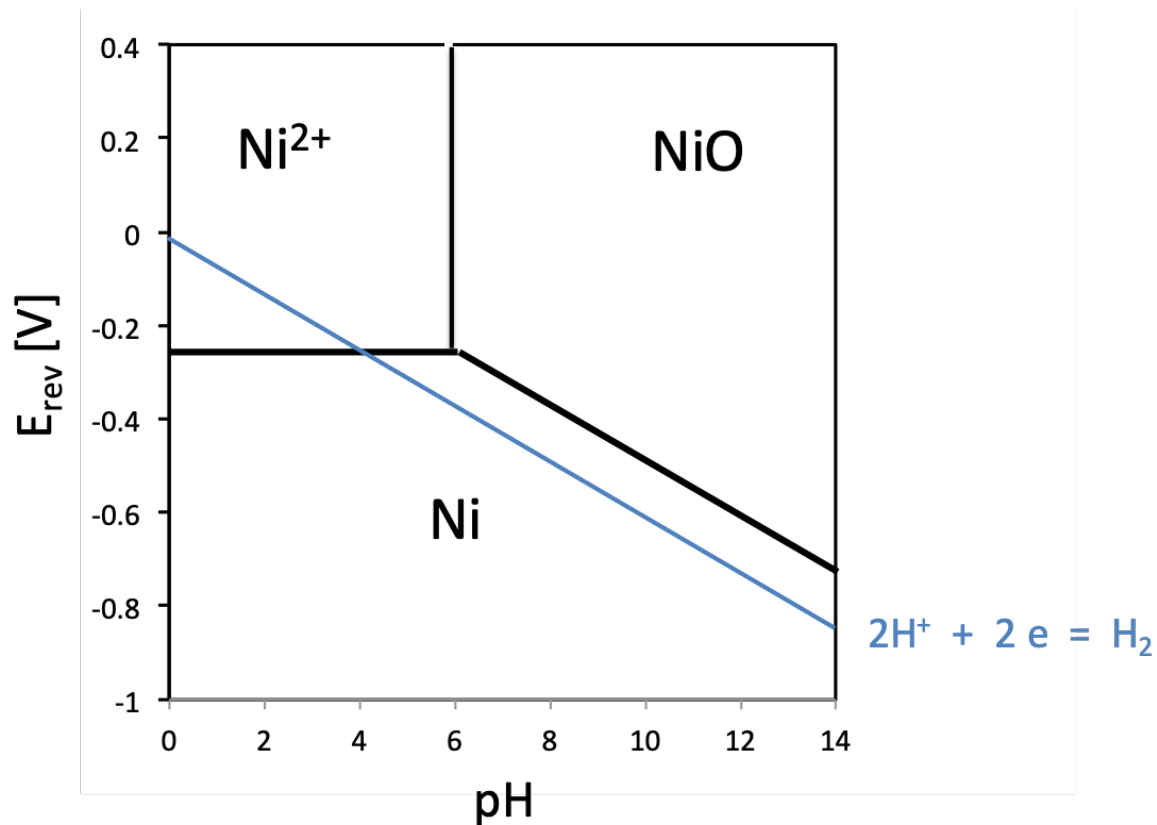
# Diagramme de Pourbaix (Erev f(pH) pour le Nickel



$$K = a_{Ni^{2+}} / (a_{H^{+}})^2 = 10^{12}$$

$$pH_{eq} = -\log_{10} (a_{Ni^{2+}} / K)$$

# Diagramme de Pourbaix ( $E_{\text{rev}}(\text{pH})$ ) pour le Nickel

 $T = 25^\circ\text{C}$  $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1$