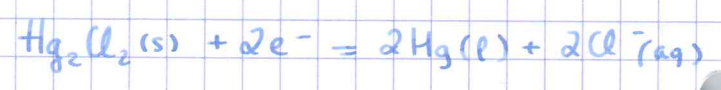
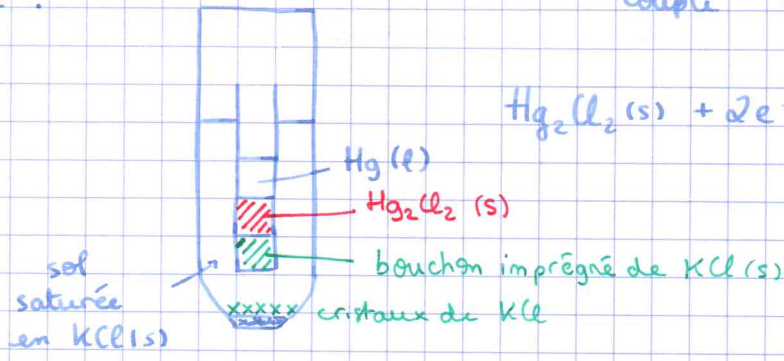


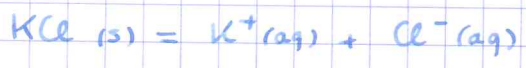
→ ECS calomel :

Couple $Hg_2(Cl_2(s)) / Hg(l)$



$$E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{1^2 \times \left(\frac{[Cl^-]}{c^{\circ}}\right)^2}$$

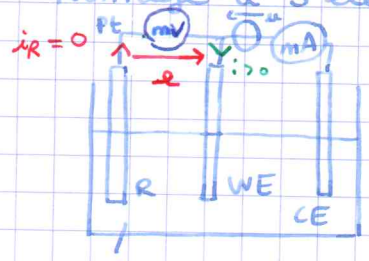
$$= E^{\circ} - 0,06 \log [Cl^-]$$



→ si sol saturée : $K_s = Q_r^{eq} = [K^+]_{eq} [Cl^-]_{eq} = [Cl^-]_{eq}^2$

$$\Rightarrow E_{ECS} = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\circ} + 0,03 pK_s = 0,244V \text{ à } 25^{\circ}C$$

⊕ Montage à 3 électrodes



- WE : él. de travail : celle dont on trace $i(E)$
- CE : rôle : permet le passage du courant
- R : él. de réf. (ECS)

Ox + Red

$$e = V_{WE} - V_{Pt,ref} = (V_{WE} - V_s) + (V_s - V_{Pt,ref})$$

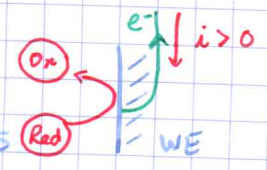
$$= E \quad V_s - V_{KCl} + V_{KCl} - V_{Pt,ref} - E_{ref}$$

$$e = E - E_{ref} + \underbrace{V_s - V_{KCl}}_{\text{paroi} \times iR} = 0$$

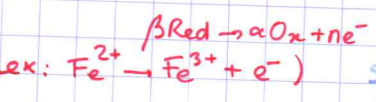
$$e = E - E_{ref}$$

⊕ Convention : on oriente i vers la WE

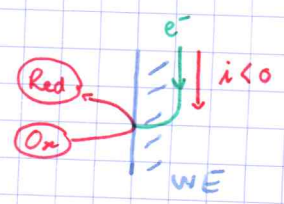
→ si $i > 0$



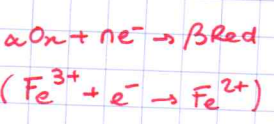
OXYDATION : ANODE
(perte d'e-)



→ si $i < 0$

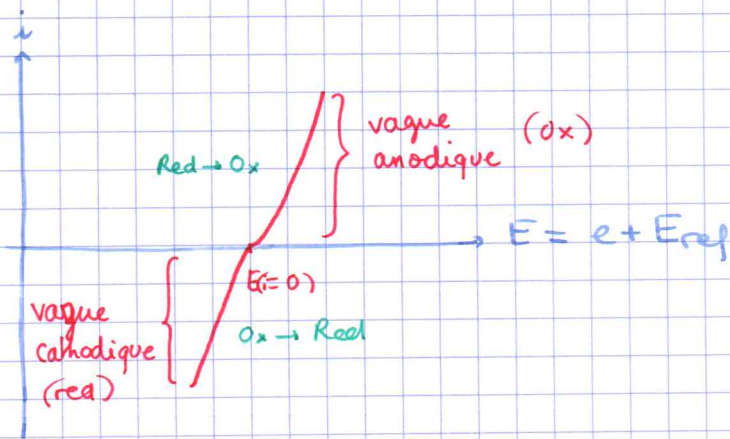


REDUCTION : CATHODE
(gain d'e-)



→ on fait varier u (et donc $e = E - E_{ref}$) et on relève i

② Allure de la courbe

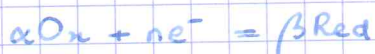


2. Fonctionnement à l'éq électrochimique ($i=0$)

Hypo: $i=0$ et présence simultanée de Ox et Red

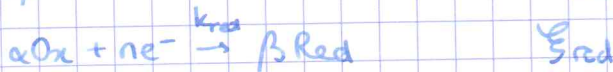
pas d'éch. de: rien ne se passe: éq. X

→ à éq. thermo: loi de Nernst $E_{i=0} = E_{Nernst} = E_{Ox/Red} = E_{eq}$



$$E(i=0) = E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{Ox}^\alpha}{a_{Red}^\beta} \right)$$

③ Aspect cinétique



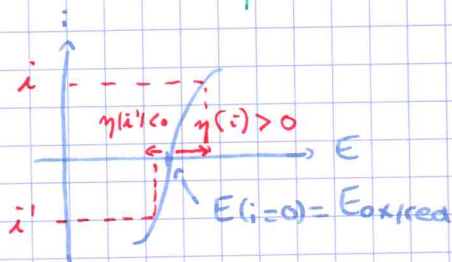
$$\beta Red \rightleftharpoons \alpha Ox + ne^- \quad \sum = \sum_{Ox} - \sum_{Red}$$

$$v \hat{=} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi_{Ox}}{dt} - \frac{d\xi_{Red}}{dt} = v_{Ox} - v_{Red}$$

à l'éq. electro X $\frac{d\xi}{dt} = 0 \quad v=0 = v_{Ox} - v_{Red} \quad v_{Ox} = v_{Red}$

3. Electrode hors-équilibre: $i \neq 0$ - Surtensions

→ allure



- fond anodique: $i > 0 \Leftrightarrow E > E(i=0)$
- — cathodique: $i < 0 \Leftrightarrow E < E(i=0)$

Déf: surtension $\eta(i) \hat{=} E(i) - E(i=0)$

↑ pas le pot de Nernst
↑ pot de Nernst si coex Ox/R

• lien entre i et v



$\xi = 1 \text{ mol} \leftrightarrow n \text{ mol d'e}^- \text{ échangés}$

$d\xi \text{ mol} \leftrightarrow n d\xi \text{ mol d'e}^- \text{ échangés}$

soit $dq = m d\xi \times N_A \times (-e)$

or $F = N_A \times e = 96500 \text{ C}$

donc $dq = -n F d\xi$

(Ox): $d\xi > 0$ et $i > 0$

$$i = - \frac{dq}{dt} = n F \frac{d\xi}{dt} = n F v$$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = v_{ox} - v_{red}$$

$i \propto v$

$$\Rightarrow i = n F v_{ox} - n F v_{red} = i_a + i_c$$

$i_a = n F v_{ox} > 0$

Bilan: $\begin{cases} i > 0 \Leftrightarrow v_{ox} > v_{red} : \text{pont}^\circ \text{ anodique} \\ i < 0 \Leftrightarrow v_{ox} < v_{red} : \text{--- cathodique} \end{cases}$

$i_c = -n F v_{red} < 0$

II - Facteurs cinétiques et allure des courbes courant-potentiel

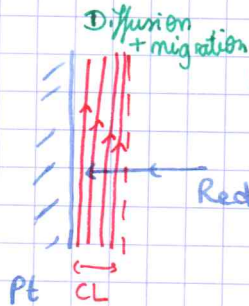
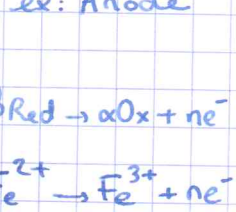
1 - Transport de matière et échange électronique : 2 facteurs limitant la cinétique

(a) Transport de matière

→ approvisionnement de l'anode

en Red: transport du Red ds la solution

ex: Anode



Convection
+ migration
(ss l'effet de E)

limitation de la vitesse de réaction
pas de "rupture de stock"

(n'existe pas si:

- Red = $\pi(s)$ constituant l'électrode)
- Red (ou Ox) est le solvant

(b) Echange électronique à la surface de l'électrode :

la $\frac{1}{2}$ eq. redox ayant lieu à l'électrode est-elle rapide ou lente?

2 - Cas où l'échange électronique est cinétiquement limitant : systèmes rapides et lents

ypa: \otimes on travaille à i "pas trop fort"
 \hookrightarrow pas de limitation au transport de matière

\otimes les deux espèces Ox et Red sont présentes.

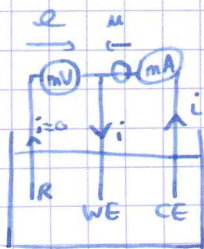
- (i) couple Ox/Red
- (ii) Electrode

Systèmes rapides: ex $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ds H_2SO_4 1 mol/L \rightarrow pH = 0

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$$

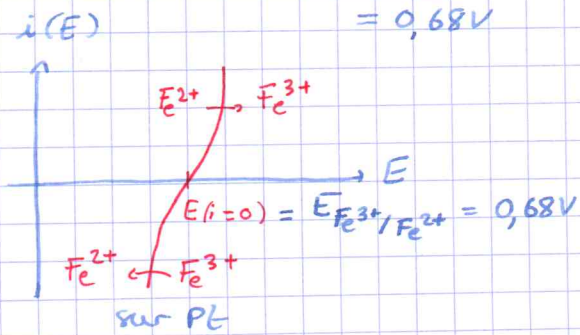
ds H_2SO_4 et électrode de Platine (Pt).

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$



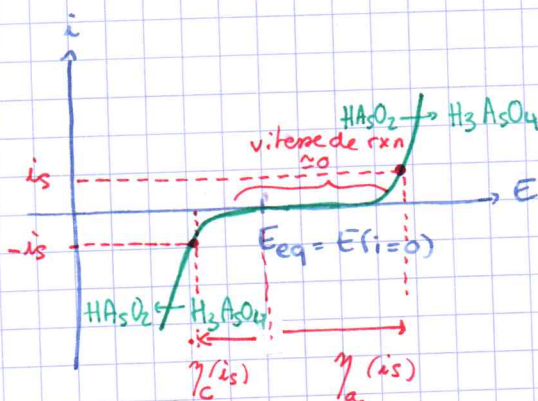
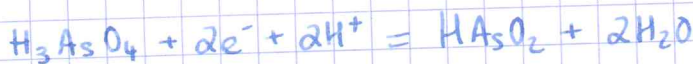
$$i=0 \quad E(i=0) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0,68\text{V}$$



Sys rapide
 → dès que $E \neq E(i=0)$: il apparaît qui croît vite
 ⇒ réaction rapide (tant en fonct° anodiq que cath.)
 → on lit clairement $E_{\text{ox/red}} = E(i=0)$

(b) Systèmes lents : ex couple $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{HAsO}_2$
 +V +III
 ac. arsénique ac arsénieux



pr seuil donné i_s :

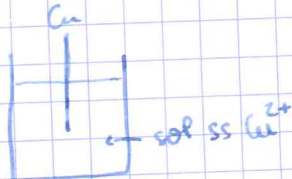
$$\begin{cases} i > i_s & \text{si } E \geq E_{eq} + \eta_a(i_s) \\ i \leq i_s & \text{si } E \leq E_{eq} + \eta_c(i_s) \end{cases}$$

+ η_a et $|\eta_c|$ sont grands + le sys est lent

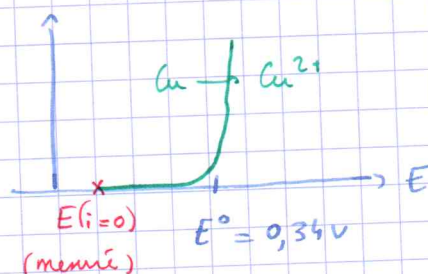
3. Cas où 1 seule espèce du couple Ox/Red est présente

ex électrode Cu(s) ds 1 sol ne contenant pas d'ions Cu^{2+}

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$$



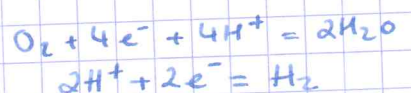
Absence d'ions $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow a_{\text{Cu}^{2+}}$ pas déf
 $\Rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} ?$ pas de sens



4. Cas de l'eau-solvant

→ couples: $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

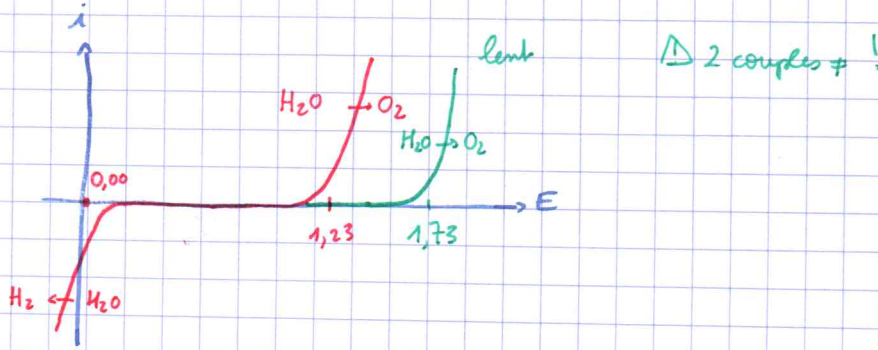
Hypo: eau désaérée (par ébullition prolongée)
 ↓
 pas de O_2 dissous



$$\text{Loi de Nernst: } E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}{1} \right) = 1,23 - 0,06 \text{pH}$$

$$E_{H_2O/H_2} = E_{H^+/H_2}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}/P^{\circ}} = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$$

Q: allure de la courbe $i(E)$ - tracée sur Pt pour l'eau. Hypo: eau désaérée
sys rapide



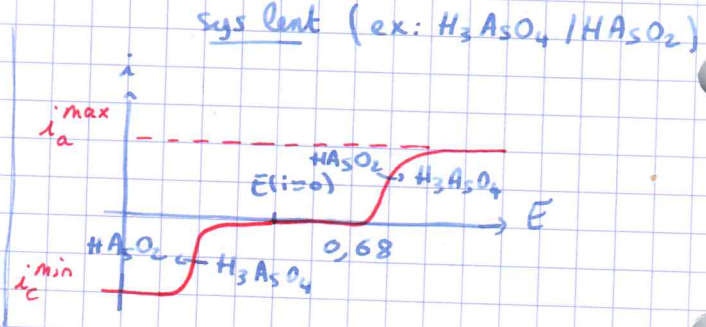
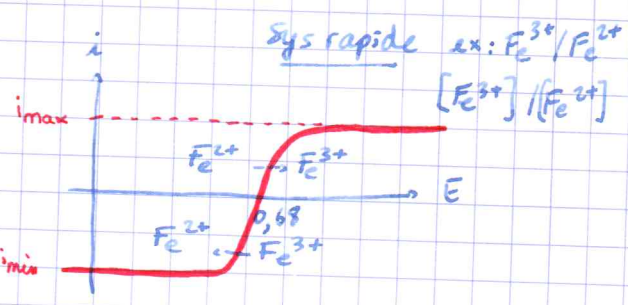
• Rôle de l'électrode : couple H_2O/H_2 à $\text{pH}=0$ $\eta_c(j_s) = ?$

métal	Pt poli	Pt platiné	Fe	Cu	Zn	Hg
η_c (V)	0,1	0,001	0,4	0,5	0,75	1,40

pour $j_s = 1 \text{ mA/cm}^2$

5- Cas où le transport diffusif de matière limite la cinétique : paliers de diffusion
exp: ds certains cas, il sature pour des surtensions η_a ou $-\eta_c$ élevées

(a) Paliers de diffusion



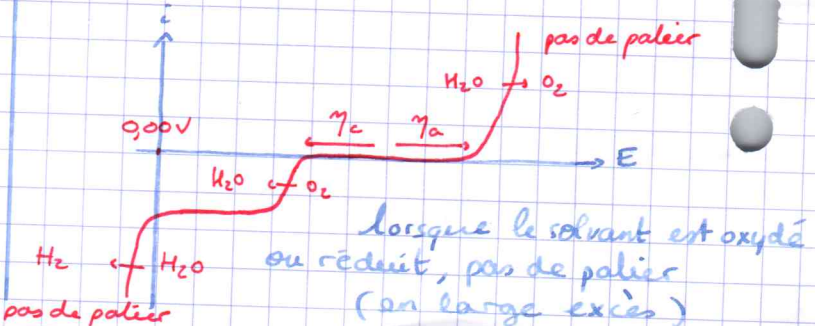
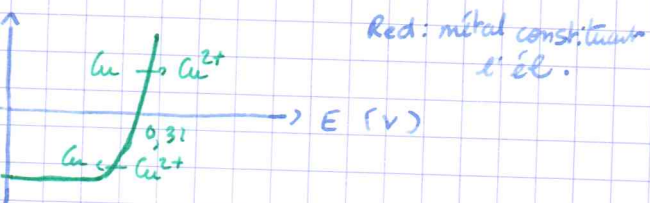
i_a^{max}
 i_s^{min} } d'autant + élevées que [Red] (resp [ox]) sont + élevées
l'agitation est + forte
la surf. de l'électrode est + grde

• Pas de palier ds les deux cas suivants :

Cu^{2+}/Cu : électrode de $\text{Cu}(s)$
tempant ds sol de
 $\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ 0,1 mol.L⁻¹

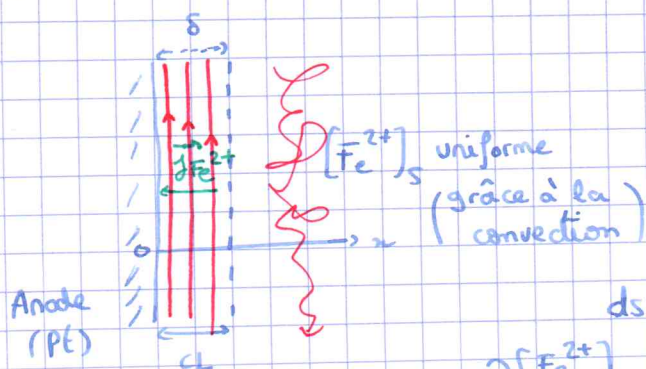
ex 2 couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ H_2O désaérée
 $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 \text{ V}$
 $\text{O}_2(\text{aq})$ $P_{\text{O}_2} = P^{\circ}$
 $\text{pH}=0$
→ sur Pt: $\eta_a \sim \eta_c \sim 0,5 \text{ V}$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,31 \text{ V}$$



(b) Interprétation: limitation par la diffusion

ex oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} sur Pt (anode) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$



$$j_{Fe^{2+}} = -D_{Fe^{2+}} \frac{dn_{Fe^{2+}}}{dx} \pi r^2$$

$$j_{Fe^{2+}} = -1000 \rho_A D_{Fe^{2+}} \times \frac{d[Fe^{2+}]}{dx}$$

ds la CL:

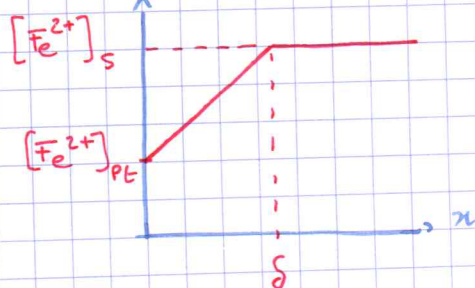
$$\frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial t} = D_{Fe^{2+}} \frac{\partial^2 [Fe^{2+}]}{\partial x^2}$$

en RP: $[Fe^{2+}] = Ax + B$

$$\rightarrow x=0: [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]_{Pt}$$

$$\rightarrow x=\delta: [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]_s$$

$$\rightarrow [Fe^{2+}] = [Fe^{2+}]_{Pt} + \left(\frac{[Fe^{2+}]_s - [Fe^{2+}]_{Pt}}{\delta} \right) x$$



$$j_a = \frac{e}{c} \times \frac{dn_{Fe^{2+}}}{m \cdot s^{-1}}$$

$A \cdot m^{-2}$

$$j_a = -1000 \rho_A e D_{Fe^{2+}} \times \frac{[Fe^{2+}]_{Pt} - [Fe^{2+}]_s}{\delta}$$

$$i_a = j_a S = 1000 \bar{F} D_{Fe^{2+}} \frac{[Fe^{2+}]_s - [Fe^{2+}]_{Pt} \times S}{\delta}$$

Rupture de stock: $[Fe^{2+}]_{Pt} = 0$

$$i_a^{max} = 1000 \bar{F} D_{Fe^{2+}} \times \frac{S [Fe^{2+}]_s}{\delta}$$

$i_a^{max} \propto [Fe^{2+}]_s$
 $i_a^{max} \propto S$
 $i_a^{max} \propto \frac{1}{\delta}$: brassage + eff: i_a^{max}
 nb d' e^- échangés

2.6 - Les barrières du solvant: domaine d'électro-activité dans l'eau

→ si plusieurs couples intervenant

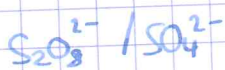
soit en ox
soit en red

$$i_a = i_{a1} + i_{a2} + \dots$$

$$i_c = i_{c1} + i_{c2} + \dots$$

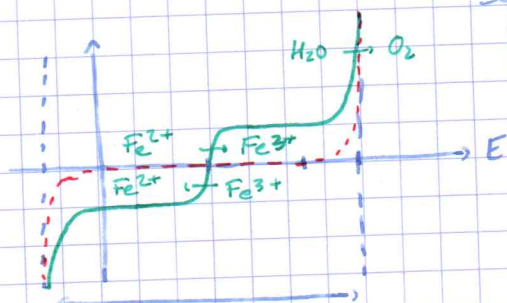
ex Fe^{3+}/Fe^{2+} ds H_2SO_4 pH=0

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$



(loi des nœuds appl. à l'électrode)

sur Pt



domaine d'électroactivité ds l'eau

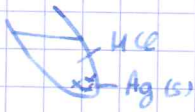
→ H couple de $E_{ox/red}$ en dehors du domaine d'électroactivité est inactif

III - Aspect cinétique d'une transf^o X redox spontanée

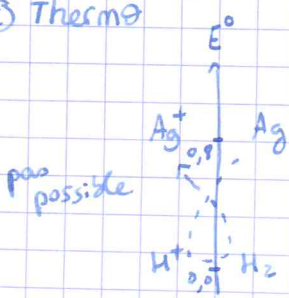
1. Potentiel mixte (potentiel d'abandon)

(a) Action d'acides sur les métaux

Ag⁺/Ag(s) : E° = 0,80 V Ag(s) ds HCl
pH = 0



(i) Thermodynamique



$$K^{\circ} = 10^{\frac{p}{0,06}(E_{H^+/H_2}^{\circ} - E_{Ag^+/Ag}^{\circ})}$$

$$= 10^{-13,3} \ll 1$$

Rxn interdite

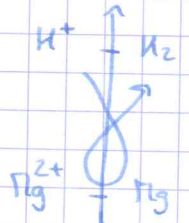
Mg ds HCl pH=0 Mg²⁺/Mg : -2,37 V



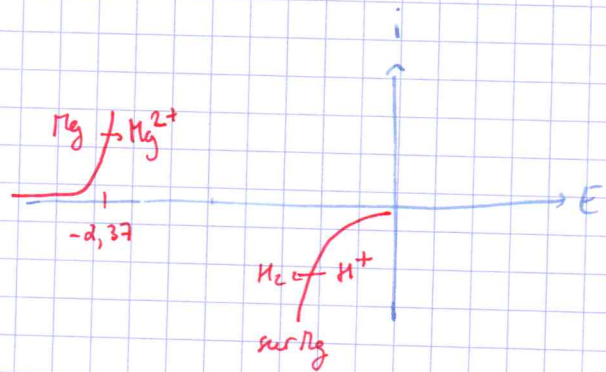
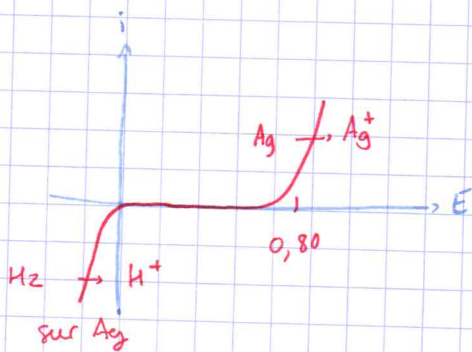
$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0,06}(0 - (-2,37))}$$

$$= 10^{79} \gg 1$$

Rxn totale



(ii) Cinétique :



ts les e⁻ libérés par l'ox du métal sont consommés par la réduct^o de l'eau

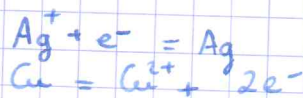
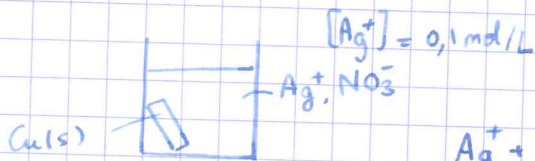
⇒ i_a = -i_c avec E (i_a = i_c = 0) = E_m

E_m: unique potentiel pour lequel i_a = -i_c potentiel mixte

l'ox du métal et la red. de l'eau ont lieu sur le métal

⚠ E_m n'a rien à voir avec la loi de Nernst

(b) Oxydation d'un métal par un cation métallique



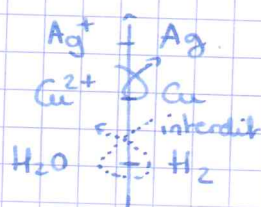
$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0,06}(0,8 - 0,34)} \approx 10^{16}$$

obs: Cu(s) est attaqué

Ag⁺/Ag : 0,80 V

Cu²⁺/Cu : 0,34 V

H₂O/H₂ : 0,00 V

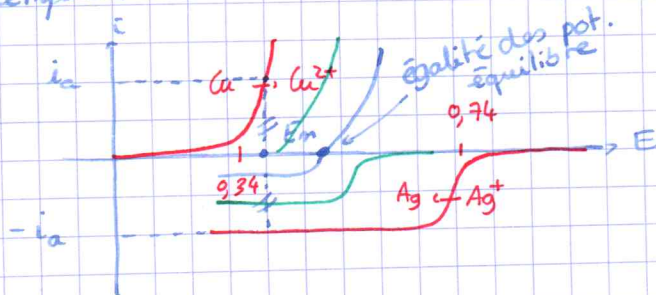


→ potentiels de Nernst:

$$E_{Ag^+/Ag} = 0,80 + \frac{0,06}{1} \log [Ag^+] = 0,74 \text{ V} \quad \left. \begin{array}{l} \text{rxn} \\ \text{ultrafavorable} \end{array} \right\}$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}] \rightarrow -\infty$$

● cinétique:

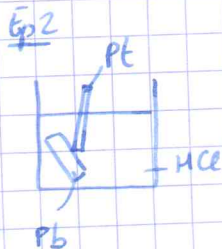
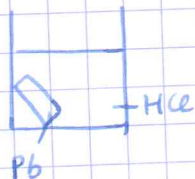


Em défini, $i_a = -i_c \neq 0$
 ⇒ cinétique confirmée

Qd t r : $[Cu^{2+}] \uparrow \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \uparrow$
 $[Ag^+] \downarrow \Rightarrow E_{Ag^+/Ag} \downarrow$

2- Blocage cinétique

Exp 1

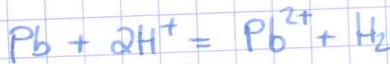


dégagement gazeux sur Pt (s)

● Thermodynamique

$$Pb^{2+}/Pb: E^{\circ} = -0,13 \text{ V}$$

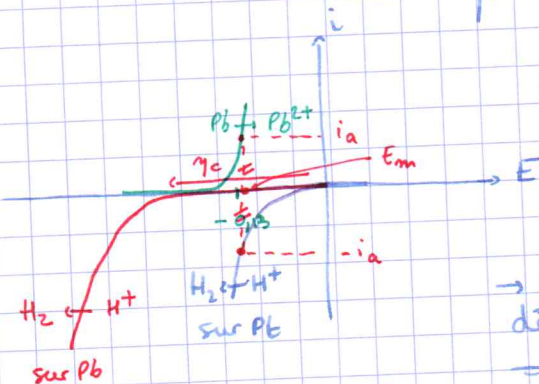
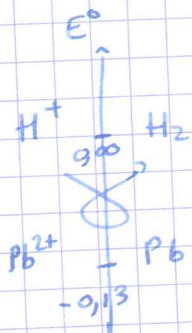
$$H^+/H_2: E^{\circ} = 0,00 \text{ V}$$



$$K^{\circ} = 10^{\frac{2}{0,06} (0 - (-0,13))} \approx 10^4$$

Thermodynamique: l'oxydation de Pb est favorisée

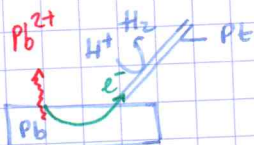
● Cinétique: H^+/H_2 : rapide sur Pt
 $\eta_{Pt} = 0,3 \text{ V}$ à $-0,5 \text{ V}$ sur Pb



→ sur Pb: E_m pr lequel $i_a = -i_c \neq 0$ $i_a = i_c$

Blocage cinétique

→ sur Pt: $i_a = -i_c > 0$ pr E_m défini
 ⇒ déblocage de la réaction



EC2: PHÉNOMÈNES DE CORROSION HUMIDE

- oxydation des métaux en présence d'eau (et éventuellement de O_2)
- touche les métaux de construction (Fe, Zn, Al)

I - Corrosion uniforme

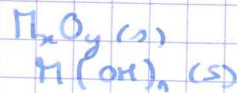
1. Présentation du phénomène

→ Toute la surface du métal $M(s)$ en contact avec la sol est attaquée.

⇒ $M(s)$ passe en sol: M^{n+}

cations complexés

ou $M(s)$ se recouvre d'une couche d'oxyde
d'hydroxyde



↳ selon le pH.

→ si pas de O_2 : l'oxydant est $H_2O \rightarrow H_2O/H_2$

→ si O_2 présent: O_2 oxydant bcp + puissant $\rightarrow O_2/H_2O$

2. Étude thermodynamique: diagrammes E-pH de corrosion.

(a) Présentation des diagrammes E-pH de corrosion

→ Corrosion: $\left[\begin{array}{l} \rightarrow \text{gdes gtes d'eau mixés en jeu} \\ \rightarrow \text{tps longs} \end{array} \right.$

→ (i) on choisit une conc. de trace de $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

3 types de domaine: domaine d'immunité
domaine de stabilité du métal:
métal inoxydable

(ii) on privilégie les espèces les + stables (m si elles se forment lentement)

• domaine de corrosion: DP des cations métalliques (complexés ou pas)
→ métal passe en solution.

• domaine de passivité

domaine d'existence de stabilité des oxydes et/ou hydroxydes seuls.

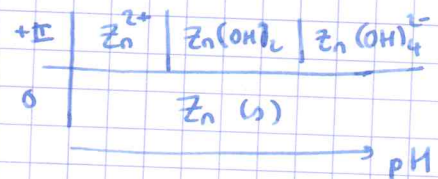
→ couche protectrice d'oxydes/hydrox. passivante

(b) Exemple du zinc

Diagramme E-pH de corrosion:

→ Espèces: $Zn(s)$, Zn^{2+} , $Zn(OH)_2(s)$, $Zn(OH)_4^{2-}$

→ Données: $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$
 $Zn(OH)_2(s)$: $pK_s = 16$
 $Zn(OH)_4^{2-}$: $\log \beta_4 = 15,5$



pH d'apparition de $Zn(OH)_2(s)$!

→ formation d'un grain de ppté



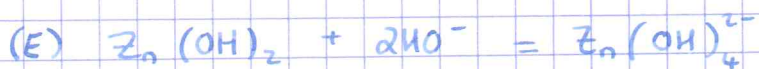
$$\Rightarrow K_s = Q_{eq} = [Zn^{2+}] \times [HO^-]^2$$

$$= pC_0 + 2pK_e - 2pH_1$$

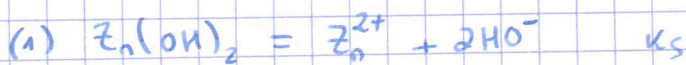
$$= C_0 \times \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)^2 C_0^3$$

$$1 = pK_e + \frac{1}{2}pC_0 - \frac{1}{2}pK_s = 9$$

→ pH₂ : disparition du ppté ?



$$K^o = K_s \beta_4$$



→ dernier grain de ppté :



$$K^o = Q_{eq}$$

$$\beta_4 K_s = \frac{[Z_n(OH)_4^{2-}]}{[HO^-]^2} = \frac{C_0 [H^+]^2}{K_e^2}$$

$$p\beta_4 + pK_s = pC_0 + 2pH_2 - 2pK_e$$

$$pH_2 = pK_e - \frac{1}{2}(pC_0 - p\beta_4 - pK_s)$$

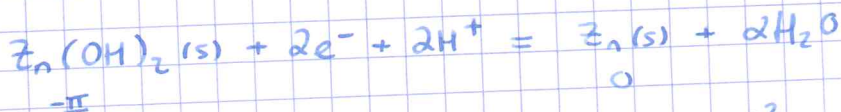
$$= 14 - 3 - \frac{15,5}{2} + \frac{16}{2}$$

$$pH_2 \approx 11,3$$

→ frontière Z_n^{2+} / Z_n ?

$$E_{Z_n^{2+}/Z_n} = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Z_n^{2+}]}{C_0}$$

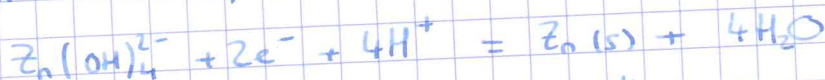
$$= -0,94 \text{ V}$$



$$E_{Z_n(OH)_2/Z_n} = E_{Z_n(OH)_2/Z_n}^o + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^2$$

$$= c^{te} - 0,06 \text{ pH}$$

→ pente $Z_n(OH)_4^{2-} / Z_n$?

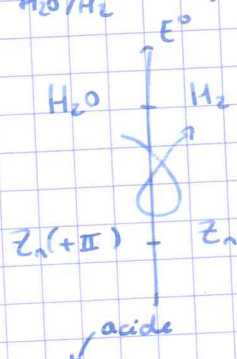


$$E_{Z_n(OH)_4^{2-}/Z_n} = E^{o'} + \frac{0,06}{2} \log ([H^+]^4 \times C_0) = c^{te} - 0,12 \text{ pH}$$

⊗ Superp. avec E-pH de l'eau

$$E_{H_2O/H_2} = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$$

V_{pH}



le DS de H₂O et le DS de Z_n(s) sont disjoints

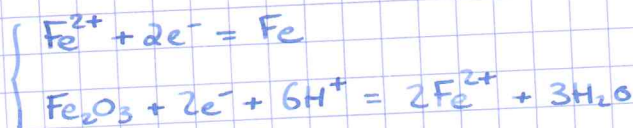
→ a priori : rxn totale

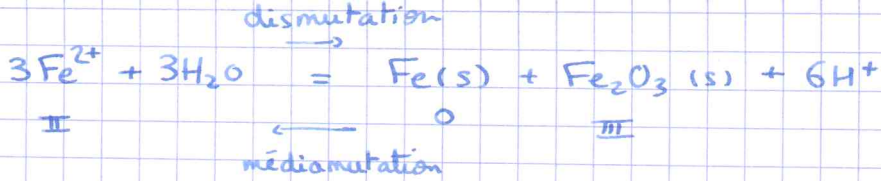
(c) Cas du fer



0	Fe(s)	
II	Fe ²⁺	Fe(OH)₂
III	Fe ³⁺	Fe(OH)₃
	Fe ₂ O ₃ (s)	

→ pr pH > 9,4, dismutation de Fe²⁺





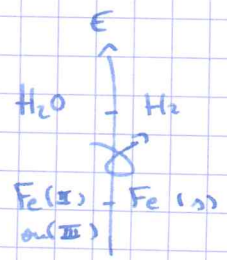
Superposition avec diag. E-pH de l'eau :

→ \forall pH, domaines de stabl. de H_2O et $\text{Fe}(s)$ disjoints.

↳ $\text{Fe}(s)$ est a priori oxydé par l'eau.

→ les DS de O_2 et Fe^{2+} sont également disjoints :

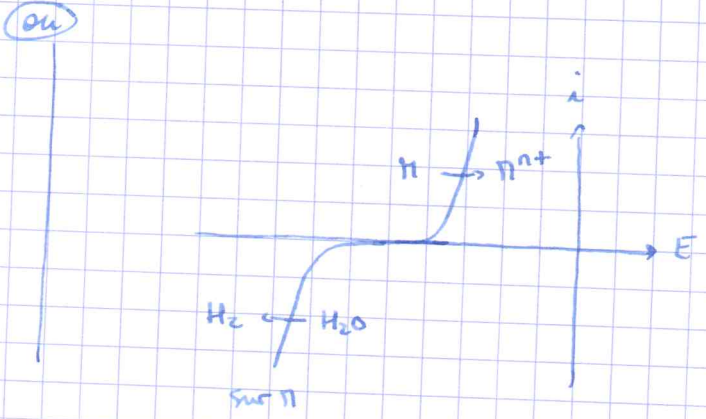
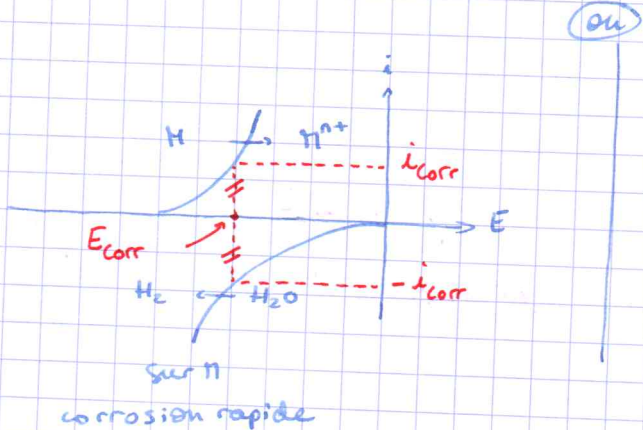
↳ ions Fe^{2+} a priori oxydés en Fe(III)



3. Etude cinétique : exploitation de courbes $i(E)$.

(a) Potentiel et courant de corrosion

couple $\text{M}^{n+} / \text{M}(s)$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$



E_{corr} non défini et $i_{\text{corr}} = 0$

⇒ corrosion ∞^+ lente (blocage cinétique)

(b) Cas de Zn

Données $P_{\text{H}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

pH = 7,0

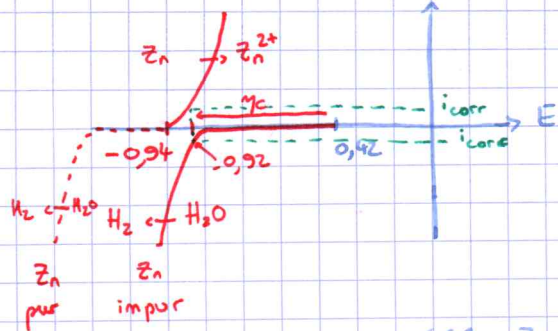
$c_0 = 10^{-6} \text{ mol/L}$

$\eta_c \sim -0,5 \text{ V}$ à -1 V pr $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ sur Zn

couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(g)$ $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 - 0,06 \text{ pH} - \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}$

couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}(s)$ $\Rightarrow E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,42 \text{ V}$

$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_0} = -0,94 \text{ V}$



blocage cinétique total

i_{corr} faible
corrosion lente

(Cl: Zn peu sensible à la corrosion en milieu humide (de +, passivat° par $Zn(OH)_2$ ou $Zn(O_3(s))$)

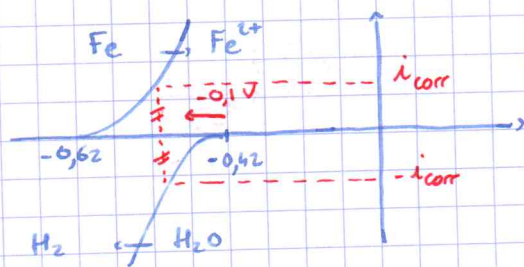
(c) Cas de Fe

→ m données mais $\eta_c (H_2O/H_2) \sim -0.1$ V

● couple Fe^{2+}/Fe

↳ pH=7 (< 9.4)

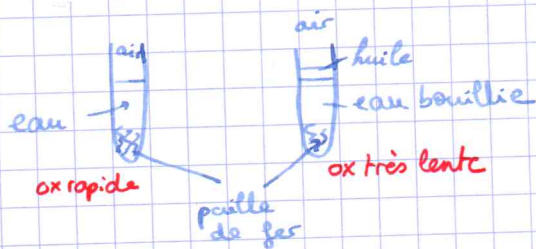
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{c_0} = -0.62 \text{ V}$$



i_{corr} notable
corrosion de Fe rapide (et passivat° peu efficace : couche fragile)

4. Facteurs aggravant la corrosion uniforme

(a) Aération: exp:



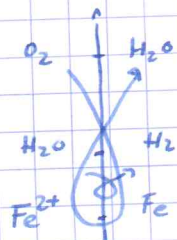
pH=7

thermo

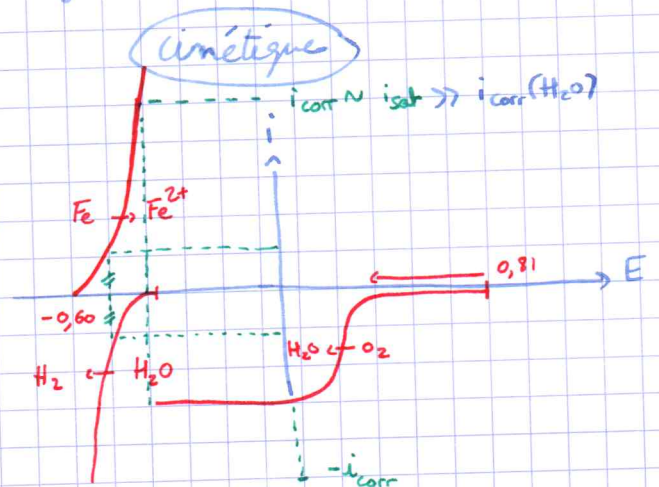
$$O_2/H_2O: E_{O_2/H_2O} = 0.81 \text{ V}$$

$$H_2O/H_2: E_{H_2O/H_2} = -0.42 \text{ V}$$

$$Fe^{2+}/Fe: E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.62 \text{ V}$$

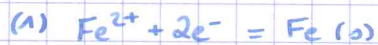


→ l'ox. de $Fe(s)$ par O_2 est + quantitative que par H_2O

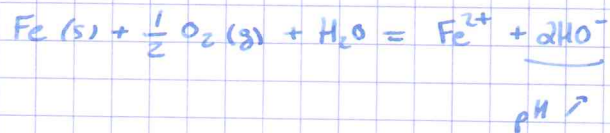


⇒ corrosion par O_2 bcp plus rapide que par H_2O

→ éq. bilan en présence de O₂ :



en milieu neutre :



(b) présence d'anions complexants

→ en milieu marin : Fe²⁺ complexé par Cl⁻ (FeCl⁺ par ex)

⊗ la complexation stabilise Fe(II)

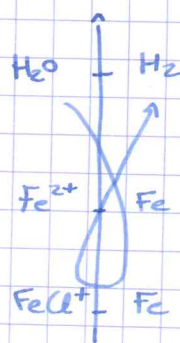
⇒ FeCl⁺ réagit ⊖ que Fe²⁺

i.e. FeCl⁻ ⊖ bon ox. que Fe²⁺

⇒ E_{Fe(II)/Fe} ↓ du fait de la complexation

⇒ Fe(s) + facilement ox. si Fe(II) complexé

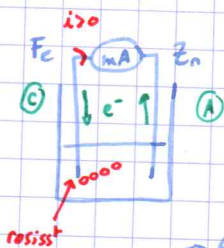
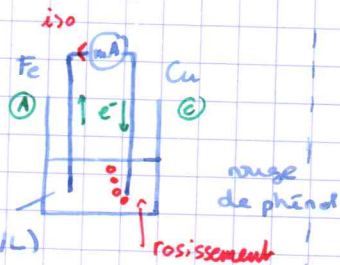
→ oxydation de Fe par H₂O ⊕ favorisée si complex.



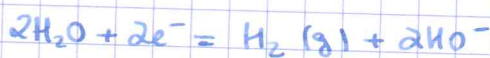
I - Corrosion différentielle

1. Hétérogénéité du métal support : contact de 2 métaux différents

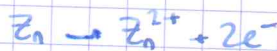
⊗ Exp :



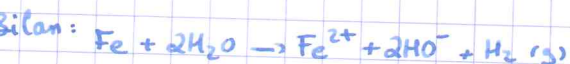
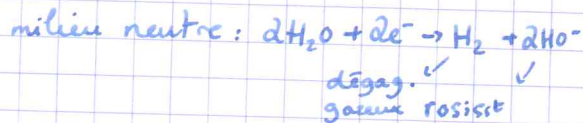
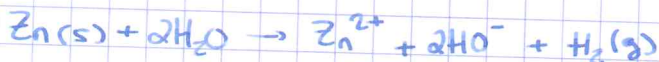
⊗ (Fe) cathode = réduction



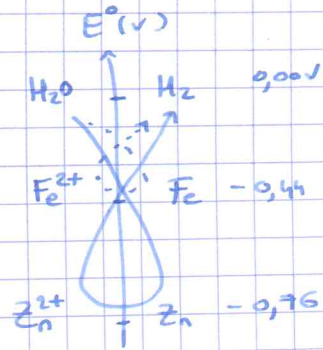
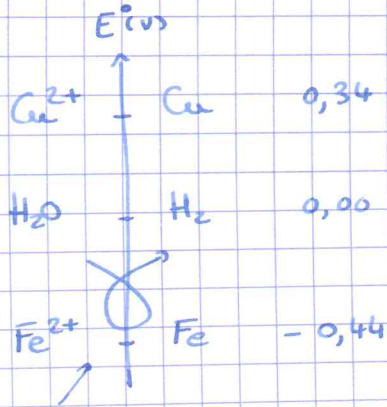
⊗ (Zn) anode = oxydation



⊗ Bilan :



Thermodynamique :



Seule rxn permise par la thermodynamique

ox de Fe : $K^\circ = 10^{\frac{0,44 \times 2}{0,06}} \gg 1$

— de Cu : $K^\circ = 10^{-\frac{0,34 \times 2}{0,06}} \ll 1$

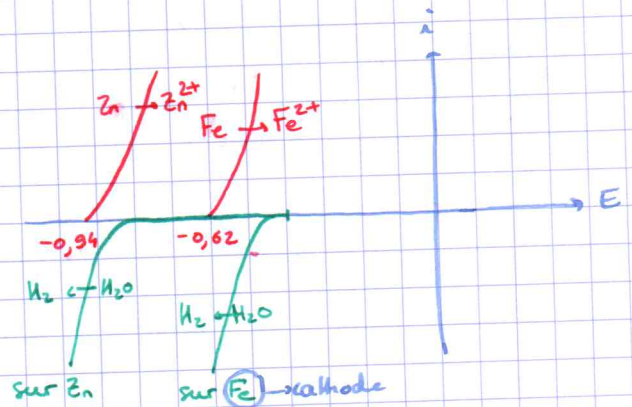
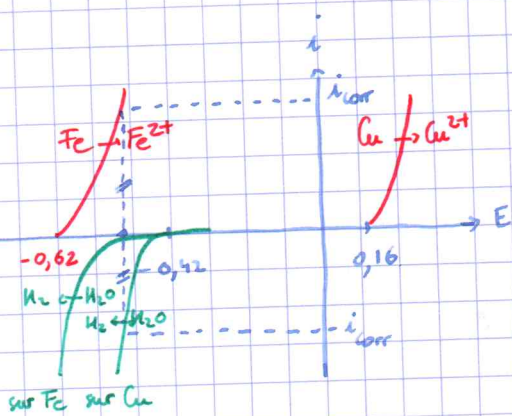
→ ox de Fe

l'ox. de Zn par H₂O + quantitative que l'ox de Fe par H₂O
→ rxn privilégiée thermodynamique.

ox de Zn

Cell : le métal le + électropositif (de + petit E°) sera oxydé / réducteur

cinétique : [pH = 7
C₀ = 10⁻⁶ mol/L

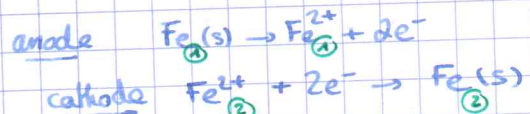
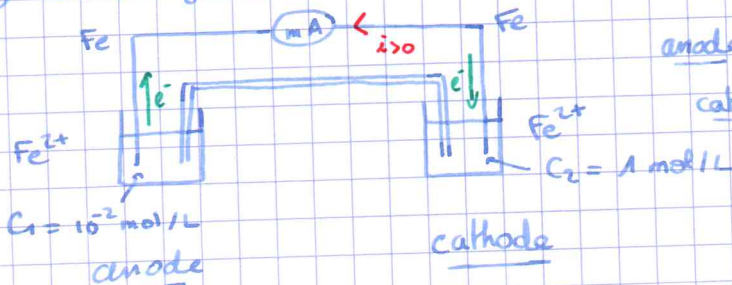


Cu²⁺/Cu : $E = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log C_0$

→ la vague anodique la + à gauche et vague cath la + à droite donnent le + fort i_{corr}.

2. Hétérogénéité du milieu aqueux

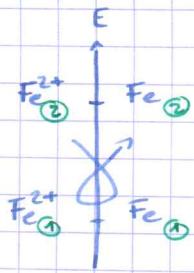
(a) Inhomogénéité de concentration



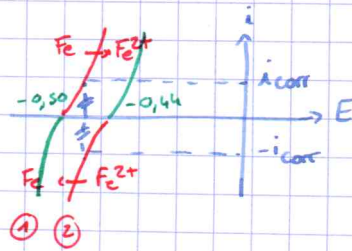
Thermodynamique : $E_{(1)} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}] = -0,50 \text{ V}$

$E_{(2)} = -0,44 \text{ V}$

→ oxydation a lieu du côté le + dilué

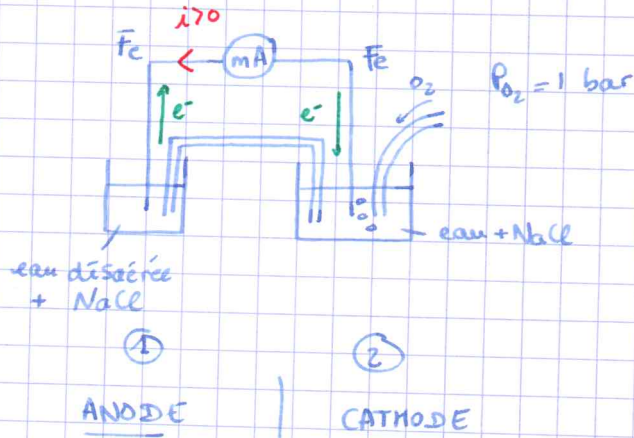


⊗ Cinétique:

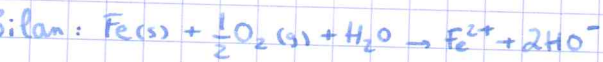


(b) Inhomogénéité d'aération

⊗ Pile d'Evans:

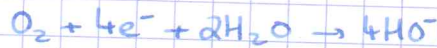


Attaque de Fe(s)



CATHODE

rosissement $\Rightarrow \text{no}^-$: réduct° eau + fort oxydant O_2

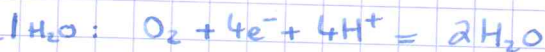


Cl: la corrosion a lieu du côté le - aéré.

Thermodynamique $\left\{ \begin{array}{l} C_0 = 10^{-6} \text{ mol/L} \\ \text{pH} = 7 \end{array} \right.$

Fe^{2+}/Fe :

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log C_0 = -0,62 \text{ V}$$



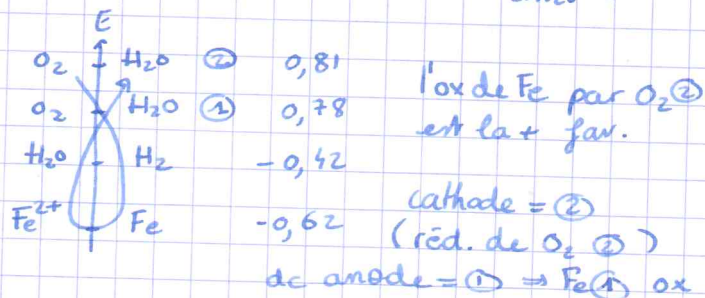
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{h^4 P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)$$

$$= 1,23 - 0,06 \times 7 + 0,015 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$$

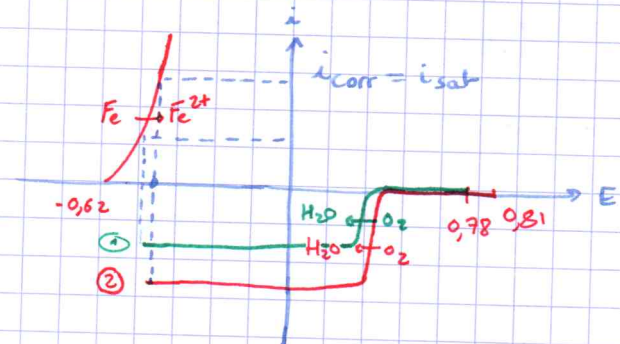
côté 1: peu de O_2 : $P_{\text{O}_2} = \frac{P^\circ}{100}$

$$\Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = 0,78 \text{ V}$$

côté 2: riche en O_2 : $P_{\text{O}_2} = P^\circ \Rightarrow E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{(2)} = 0,81 \text{ V}$



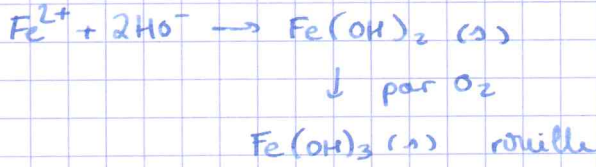
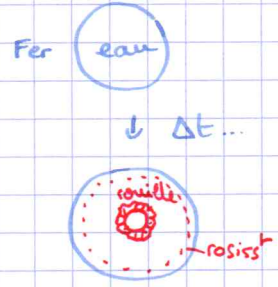
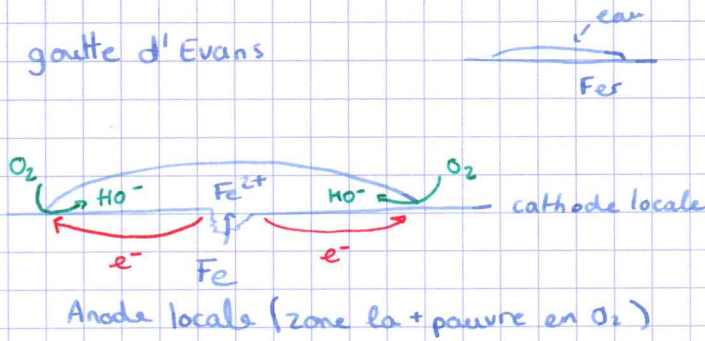
Cinétique



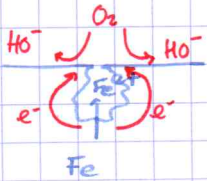
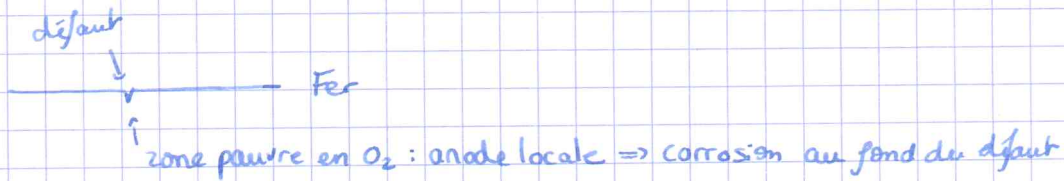
Cl: la rxn la + rapide est l'ox de Fe (1) par O_2 (2)

Quelques situations concrètes

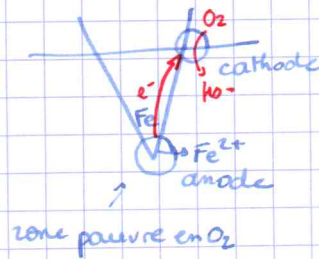
→ exp de la goutte d'Evans



→ corrosion caverneuse



→ coque de navires :



III - Protection contre la corrosion

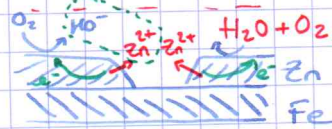
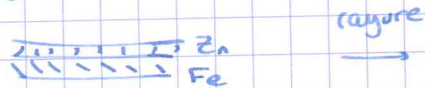
1. Passivation : le métal se recouvre d'une couche isolante d'oxyde hydroxyde carbonate



2. Revêtement métallique

(a) Revêtement par un métal + électropositif réducteur

ex : zingage du fer (galvanisation)

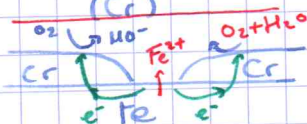


→ formation de $Zn(OH)_2$ sur le trou

⇒ protection auto-réparée

(b) Revêtement par 1 métal ⊖ électropositif

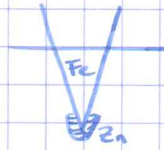
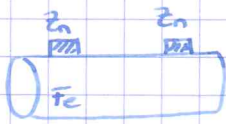
→ chromage ou étamage
 (Cr) (Sn)



⇒ formation de $Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$

peu résistant

3. Anode sacrificielle



4. Protection par potentiel imposé

