



B22 – Utilisation de courbes *i-E* pour l'étude de transformations spontanées



- Reconnaître une transformation spontanée et étudier qualitativement sa vitesse à partir de courbes courant-potentiel.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'une pile électrochimique et prévoir la valeur de sa tension à vide.
- Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.

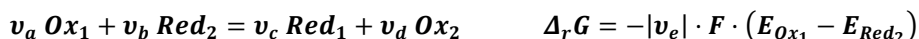
Le chapitre précédent s'est attaché à décrire les courbes courant-potentiel sous un angle analytique, c'est-à-dire dans le but de détecter des espèces électroactives au sein d'une solution et identifier les transformations qu'elles subissent à la surface d'une électrode en fonction de la valeur du potentiel auquel celle-ci est portée.

Ce chapitre décrit comment la superposition de courbes courant-potentiel (acquises expérimentalement ou prévues théoriquement) permet de justifier des évolutions spontanées de systèmes et, le cas échéant, d'obtenir des informations sur la cinétique de ces transformations.

Nous reviendrons ici sur le cas des piles afin de compléter l'approche thermodynamique développée précédemment.

1. Rappel : caractère spontané d'une transformation

L'approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction a permis d'associer une expression d'enthalpie libre de réaction à une équation de réaction :



où v_e représente le nombre stœchiométrique des électrons dans la combinaison linéaire des demi-équations.

Une évolution spontanée est prévue dans le sens direct si :

$$\text{Évolution dans le sens direct : } \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow E_{\text{Ox}_1} > E_{\text{Red}_2}$$

Ce résultat avait été généralisé : le sens d'évolution prévu met en jeu l'oxydant le plus fort (oxydant du couple associé au potentiel d'électrode le plus élevé) et le réducteur le plus fort (réducteur du couple associé au potentiel d'électrode le plus faible).

Ce critère n'est pas contournable (sauf à changer de système en introduisant un générateur par exemple). En revanche, les évolutions prévues peuvent ne pas être observées pour des raisons cinétiques.



Confronter les prévisions de la thermodynamique aux résultats des expériences suivantes au cours desquelles un objet métallique est immergé dans une solution aqueuse acide (acide chlorhydrique molaire).

- Si l'objet métallique est une lame de plomb, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un fil de platine, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un morceau de magnésium, un dégagement gazeux intense est observé.
- Si la lame de plomb est touchée par un fil de platine, il se produit un dégagement gazeux à la surface du platine et la lame de plomb est progressivement oxydée.

Données à 25 °C : $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,4 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,2 \text{ V}$

En l'absence de données relatives aux concentrations résiduelles des cations métalliques M^{2+} dans l'eau, on pourra considérer que le potentiel d'oxydo-réduction est relativement proche du potentiel standard.

2. Analyse du fonctionnement d'une pile à l'aide de courbes courant-potentiel

Cette partie complète l'étude thermodynamique menée sur les piles dans le chapitre B1. La notion de pile y a été développée comme système siège d'une transformation d'oxydo-réduction spontanée et dans lequel l'échange des électrons se fait par l'intermédiaire des fils, à l'extérieur de la pile, les deux couples oxydant-réducteur étant physiquement séparés pour empêcher l'échange direct d'électrons.

Tension à vide

Sous réserve d'une hypothèse d'idéalité de la jonction électrolytique, la tension à vide s'exprime comme la différence des potentiels d'électrodes calculés, en l'absence de courant, au moyen de la relation de Nernst.

Il est d'usage de fournir une tension à vide positive pour une pile.

$$u|_{i=0} = E_d - E_g$$

La relation n'est plus valable lorsque la pile débite.

Tension aux bornes de la pile en fonctionnement

Lorsque la pile fonctionne, la tension à ses bornes est inférieure à la tension exprimée ci-dessus. Cette différence trouve plusieurs contributions :

- Une **contribution résistive** liée à la conductivité des milieux internes à la pile (électrolytes, jonction électrolytique). La tension interne induite par le passage d'un courant par déplacement d'ions à travers la pile est nommée « chute ohmique ».

Un modèle simple (milieu conducteur de section constante en régime stationnaire sans création locale de charge) permet de décrire la résistance interne du milieu par la relation :

$$R = \frac{\ell}{\sigma S}$$

Outre l'influence du courant débité, la valeur de la chute ohmique dépend également de la conductivité des milieux traversés et de la distance entre les électrodes.

Une manière de réduire la chute ohmique consiste à utiliser un électrolyte support (solution très concentrée en ions) pour augmenter la conductivité interne et à rapprocher les électrodes.

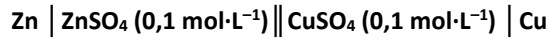
- Des **effets cinétiques** manifestés par l'existence de **surpotentiels** au niveau des électrodes.

Utilisation de courbes courant-potentiel

Un tracé de courbes courant-potentiel permet de montrer l'influence des effets liés aux surpotentiels sur la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement.



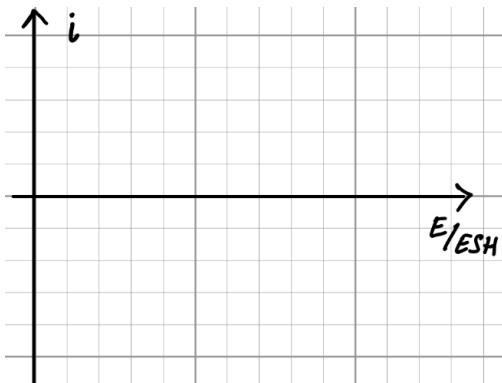
Prévoir l'allure des courbes courant-potential qui pourraient être tracées lors de l'étude séparée¹ de chacune des demi-piles constituant le générateur électrochimique suivant.



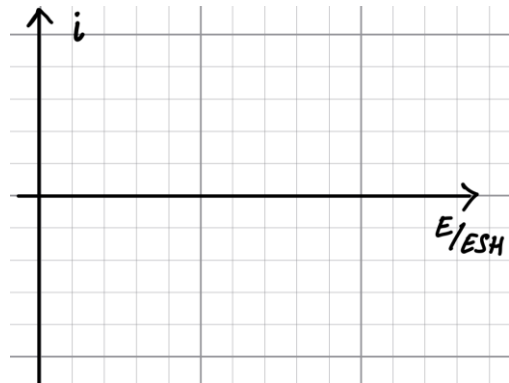
dans le but de :

- Lire la valeur de la tension à vide,
- Justifier la décroissance de la tension à ses bornes avec l'intensité débitée
- Montrer que les positions des courbes courant-potential évoluent pendant le fonctionnement.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$



Début du fonctionnement



Après une durée de fonctionnement

¹ L'étude demandée consiste à envisager d'abord l'enregistrement d'une courbe courant-potential avec l'électrode de zinc comme électrode de travail, immergée dans l'électrolyte de la demi-pile de gauche, puis, dans un second temps, à reproduire l'expérience en considérant l'électrode de cuivre dans l'électrolyte de la demi-pile de droite.



Critères de choix pour la conception d'un générateur électrochimique

- Associer des partenaires forts pour maximiser la tension à vide (oxydant et réducteur appartenant à des couples présentant un écart de potentiels standard élevé),
- Choisir des électrodes permettant de minimiser les surpotentiels. À défaut, traiter leurs surfaces (dépôt/greffage d'un catalyseur, modification de la dispersion/rugosité, ...)
- Travailler avec des électrolytes concentrés pour abaisser la chute ohmique,
- Maximiser la quantité de réactifs pour avoir une capacité importante,
- Travailler sans dilution pour éviter les limitations de courant par diffusion.

3. Modèle de la pile court-circuitée pour les systèmes non traversés par un courant

À la différence des piles, de nombreux systèmes électrochimiques ne sont pas traversés de part en part par un courant électrique. Les situations envisagées dans la partie 1 en constituent de nombreux exemples.

Conséquence du caractère spontané

Lors d'une transformation d'oxydoréduction spontanée, l'oxydant et le réducteur échangent des électrons à une vitesse appréciable, situation qui implique un flux « anodique » i_a (ou i_{ox}) d'électrons et un flux « cathodique » i_c (ou i_{red}) non nuls.

Émergence d'un potentiel mixte

Le système n'étant pas traversé de part en part par un courant électrique, la résultante de ces flux d'électrons est nécessairement nulle. Dès lors, deux conséquences peuvent être tirées :

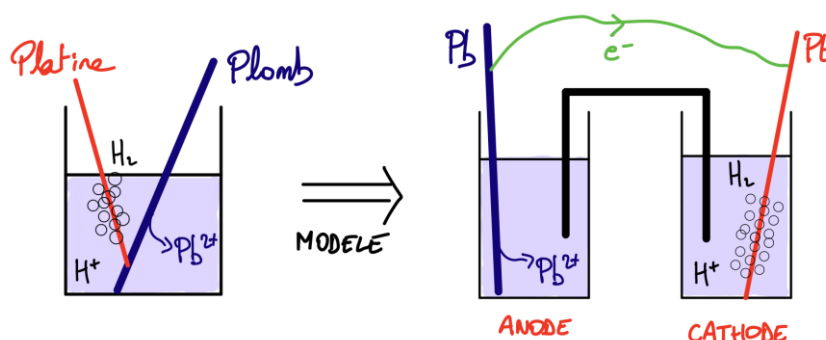
- intensité totale nulle : $i = i_a + i_c = 0 \Rightarrow i_c = -i_a$
- uniformité du potentiel en l'absence de courant global.

Le potentiel commun est appelé **potentiel mixte**. Sa valeur est telle qu'elle correspond à une compensation des flux d'électrons des deux processus (oxydation et réduction) pour une même valeur de potentiel.

Modèle de la pile court-circuitée

Les conditions précédentes reviennent à modéliser ces systèmes électrochimiques par des piles court-circuitées. En effet, une pile dans laquelle les deux bornes auraient été reliées par un fil présente les caractéristiques précédentes :

- égalité des potentiels aux électrodes en l'absence de résistance du fil de jonction externe,
- égalité des intensités anodique et cathodique puisque les deux électrodes sont associées en série.



Identification de transformations spontanées à partir de la superposition de courbes courant-potentiel

Reprenons l'étude des exemples de la partie 1 en traçant l'allure de courbes courant-potentiel et en tenant compte des surpotentiels minimaux permettant la réduction de l'eau sur les électrodes utilisées.



Reprendre l'étude menée au paragraphe 1. en procédant à un tracé de courbes courant-potentiel.

- Si l'objet métallique est une lame de plomb, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un fil de platine, il ne se produit aucun dégagement gazeux.
- Si l'objet métallique est un morceau de magnésium, un dégagement gazeux intense est observé.
- Si la lame de plomb est touchée par un fil de platine, il se produit un dégagement gazeux à la surface du platine et la lame de plomb est progressivement oxydée.

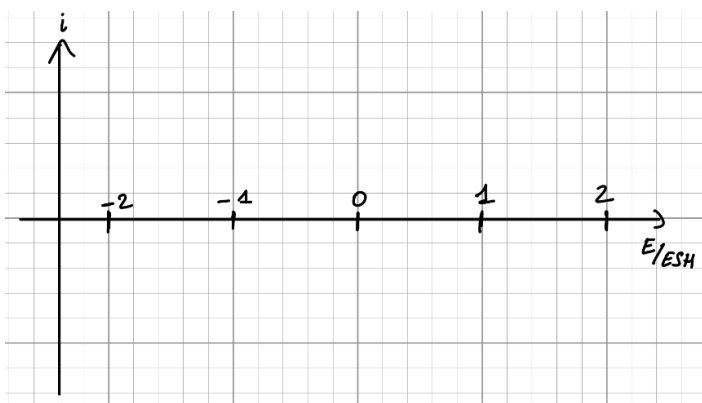
Données : Aucun surpotentiel n'est envisagé pour l'oxydation des métaux.

Les potentiels à l'équilibre sont considérés proches des potentiels standard.

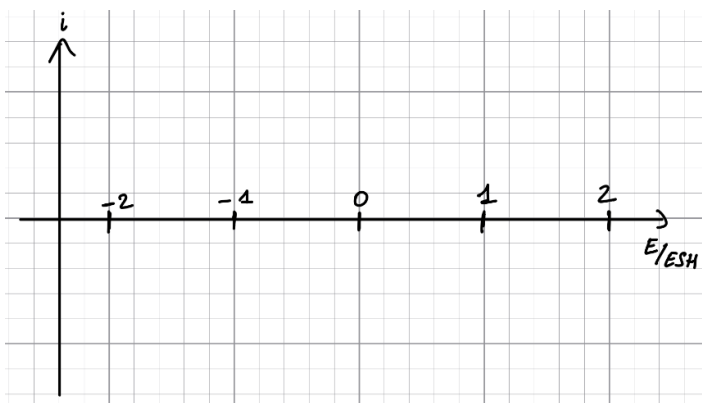
La réduction de l'eau sur différentes électrodes est associée à des surpotentiels cathodiques :

Électrode	Pt	Pb	Mg
η_c (V)	-0,01 V	-0,8 V	-0,00 V

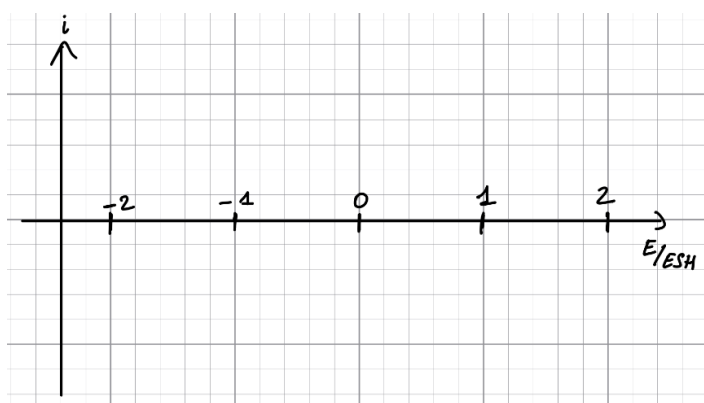
Expérience plomb dans l'eau acidifiée à pH = 0



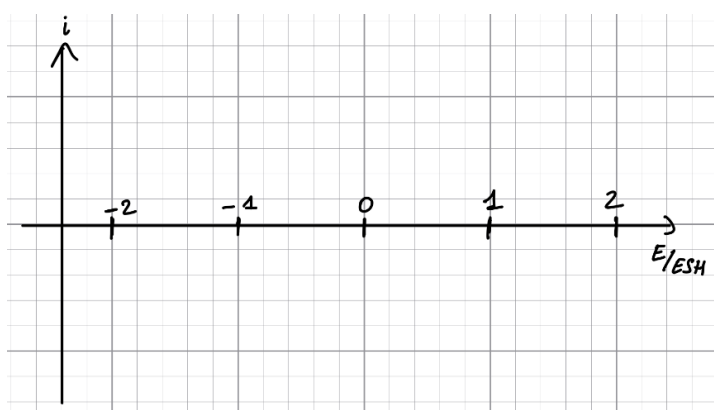
Expérience platine dans l'eau acidifiée à pH = 0



Expérience magnésium dans l'eau acidifiée à pH = 0



Expérience plomb et platine en contact dans l'eau acidifiée à pH = 0 (schématiser la situation)





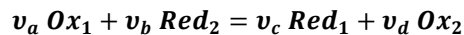
Potentiel mixte

Dans un système non traversé par un courant d'ensemble, une transformation est spontanée si les courbes courant-potentiel font apparaître, pour un potentiel donné nommé potentiel mixte, des courants anodique et cathodique non nuls mais égaux en valeur absolue.

Plus ces courants sont importants en valeur absolue, plus la transformation est rapide.

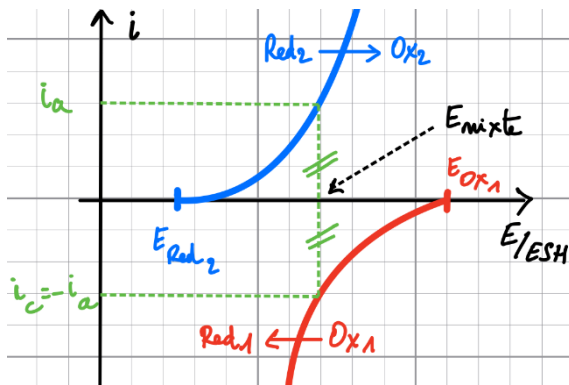
La notion de « potentiel mixte » est un concept d'origine cinétique : l'unicité du potentiel est liée à l'absence de courant d'ensemble traversant les deux électrodes. Il est dit mixte car résultant d'une compensation où des courants liés à deux processus électrochimiques : une oxydation et une réduction.

L'association du critère thermodynamique et de la cinétique des transformations (courbes intensité-potentiel) permet de faire émerger 4 situations schématisées ci-dessous :

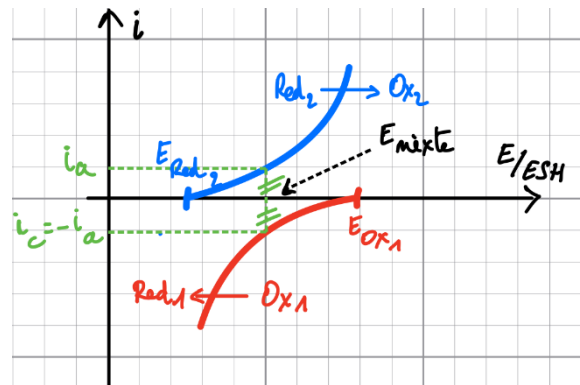


$$\Delta_r G = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{\text{Ox}_1} - E_{\text{Red}_2})$$

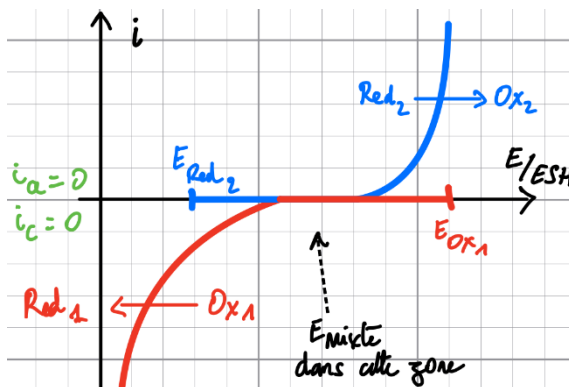
$$\text{Évolution dans le sens direct : } \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow E_{\text{Ox}_1} > E_{\text{Red}_2}$$



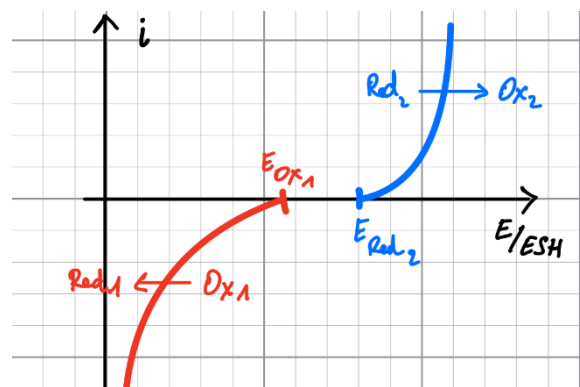
Thermo : spontané ($E_{\text{Ox}_1} > E_{\text{Red}_2}$)
Cinétique : rapide (i_a élevée)



Thermo : spontané ($E_{\text{Ox}_1} > E_{\text{Red}_2}$)
Cinétique : lente (i_a faible)

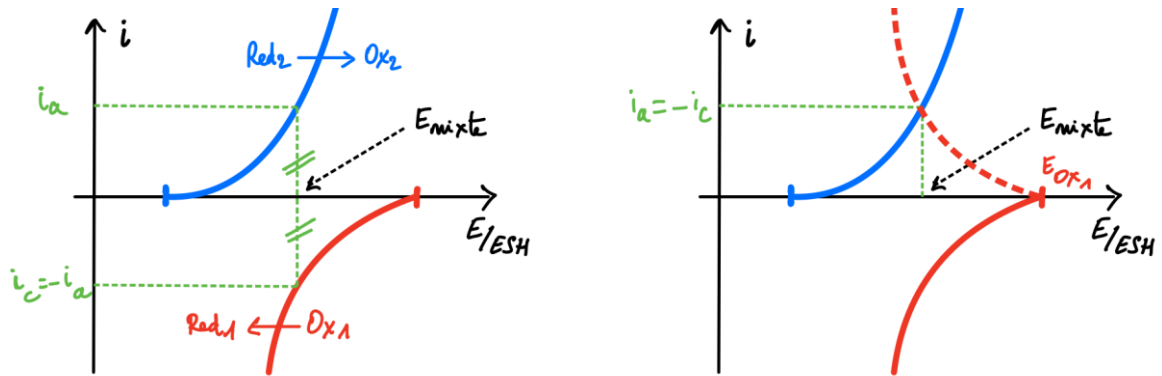


Thermo : spontané ($E_{\text{Ox}_1} > E_{\text{Red}_2}$)
Cinétique : blocage cinétique (i_a nulle)



Thermo : non spontanée ($E_{\text{Ox}_1} < E_{\text{Red}_2}$)
Cinétique : impossible

La recherche d'un potentiel mixte peut s'opérer directement sur le tracé en identifiant, avec une règle graduée par exemple, le potentiel pour lequel les deux courbes sont équidistantes. Une méthode alternative consiste à tracer la courbe symétrique de la vague cathodique pour déterminer l'abscisse de son point d'intersection avec la courbe d'oxydation ($i_a = -i_c$ au potentiel mixte).



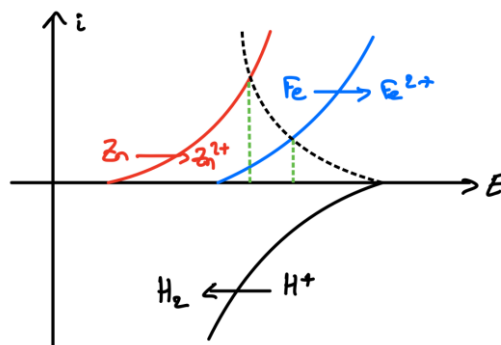
4. Échelle de noblesse des métaux

Comparaison de potentiels de corrosion

Lorsqu'une pièce métallique est introduite dans un milieu oxydant (par exemple, une solution aqueuse acide), deux types de processus ont lieu à sa surface et, en l'absence de courant d'ensemble, se compensent du point de vue des flux électroniques : il y a d'une part oxydation du métal et réduction du milieu dans lequel l'électrode est immergée.

Le potentiel pris par la pièce métallique est alors un potentiel mixte, nommé dans ce cas potentiel de corrosion. Il peut être mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre.

Les valeurs mesurées des potentiels de corrosion permettent de classer les métaux par noblesse, c'est-à-dire par résistance à la corrosion. La construction ci-dessous montre que, pour des électrodes présentant la même surface active, introduites dans le même milieu, la comparaison des potentiels mixtes est un indicateur du classement des vitesses de corrosion de ces pièces métalliques.



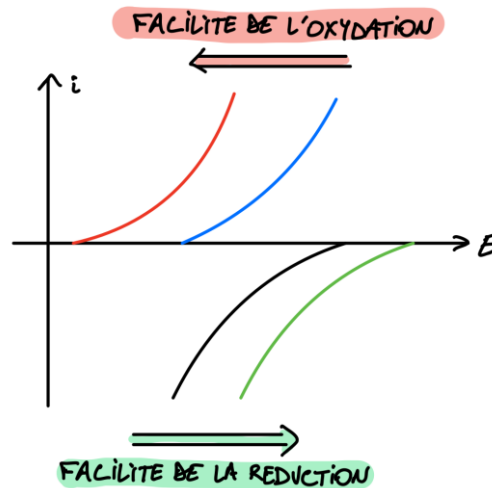
Le potentiel à l'abandon du zinc est inférieur à celui du fer. Les courants d'oxydation du métal ne sont pas du tout équivalents : le zinc est beaucoup plus oxydé que le fer lorsque ces deux métaux sont mis en contact avec la solution. Le zinc est donc qualifié de métal moins noble que le fer.

Le classement par noblesse suit globalement l'ordre des potentiels standard.

Magnésium Zinc Aluminium Fer Plomb Etain Nickel Cuivre Argent Titane Or Platine
→ $E_{corrosion}$

Détermination graphique de la facilité d'une oxydation ou d'une réduction

De manière plus générale, ce résultat permet de fournir un « sens » de lecture aux courbes courant-potential lorsque plusieurs vagues d'oxydation ou de réduction sont présentes.



Complément : Corrosion des métaux

La corrosion désigne l'oxydation d'un échantillon de matière par le milieu qui l'entoure. Si ce milieu est aqueux, la corrosion est dite humide ; s'il est gazeux, elle est dite sèche.

La corrosion concerne tout particulièrement les pièces métalliques, parmi lesquelles celles élaborées en acier, alliage de fer et de carbone, utilisé pour la construction d'automobiles, de bateaux, ou encore comme matériau de structuration de bétons.

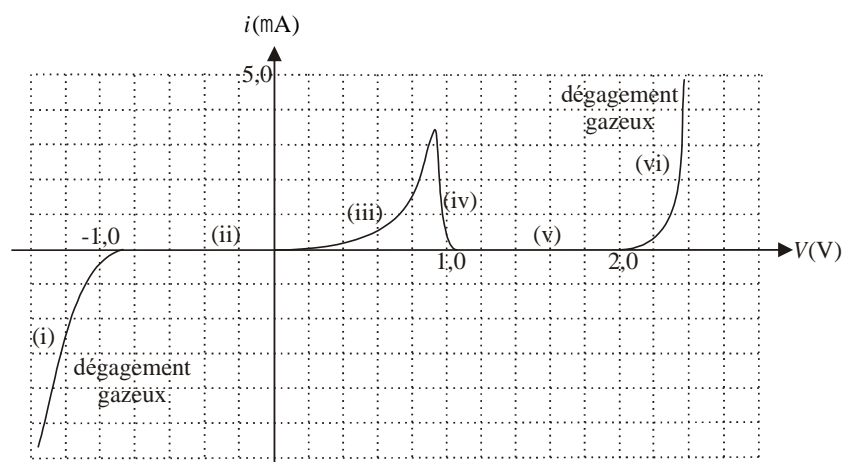
Enjeu économique de premier plan (la corrosion coûte autour de 100 milliards d'euros par an à la France, soit 3 à 4 % du PIB), la question se pose de préserver l'intégrité des matériaux en évitant ou limitant leur corrosion.

Un cas intéressant : le plomb

L'allure d'une courbe courant-potential tracée sur électrode de plomb en présence d'un électrolyte support basique, présente une décroissance de l'intensité après le début de l'oxydation du plomb qui se poursuit jusqu'à l'annulation du courant anodique.



Légender la courbe courant-potential suivante. Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$



La décroissance de l'intensité s'interprète par la formation (et la croissance) d'une couche de dioxyde de plomb à la surface de l'électrode. Cette couche d'oxyde assure un rôle protecteur vis-à-vis du plomb sous-jacent en raison de son caractère étanche et isolant sur le plan électrique. On dit que le plomb a été passivé.

Deux exemples courants impliquant des métaux peu nobles (mais abondants et peu chers) :

- les coques en aluminium de certains appareils électroniques (ordinateurs portables, tablettes, ...) sont passivées pour être protégées d'une corrosion ultérieure ;
- le zinc, utilisé comme matériau de couverture des toits parisiens, se passive au contact de l'eau et de l'atmosphère. Le produit d'oxydation est un hydroxycarbonate de zinc particulièrement étanche à l'eau ;
- les oxydes de fer formés par corrosion de ce métal sont peu étanches et n'assurent pas de protection pérenne.



Toit parisien en zinc passivé en surface par des hydroxydes et carbonates

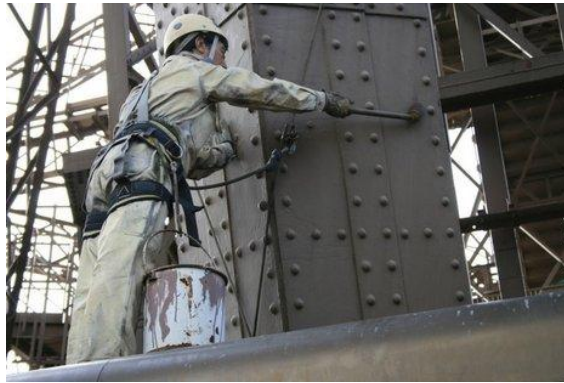


Épave de bateau : la couche de rouille ne permet pas une protection du métal en profondeur.

Protection contre la corrosion par couche protectrice

Lorsqu'une passivation efficace de la pièce métallique n'est pas possible (c'est le cas de l'acier non « inox »), une méthode de protection consiste à recouvrir le matériau d'une couche de peinture ou d'une couche d'un autre métal.

La Tour Eiffel, par exemple, est périodiquement repeinte afin de renouveler la couche de peinture séparant l'acier constituant l'édifice de l'atmosphère environnante (milieu oxydant en raison de la présence de dioxygène).



La tour Eiffel a été repeinte 20 fois depuis sa fabrication en 1889.

Concernant la protection par dépôt d'un métal (on parle de métallisation), on peut citer l'exemple des aciers zingués, qui présentent en surface un dépôt de zinc formé par électrozingage (dépôt réalisé par électrolyse) ou par galvanoplastie (dépôt réalisé par immersion rapide dans un bain de zinc fondu).

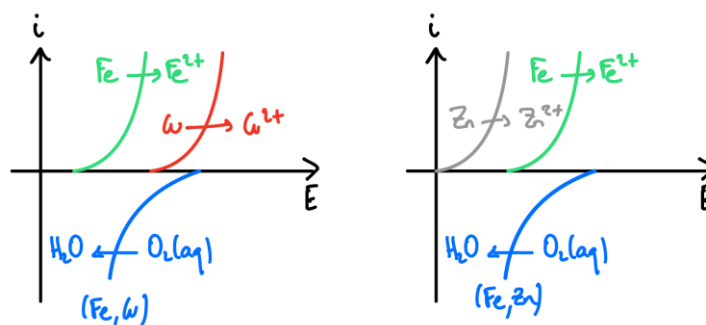
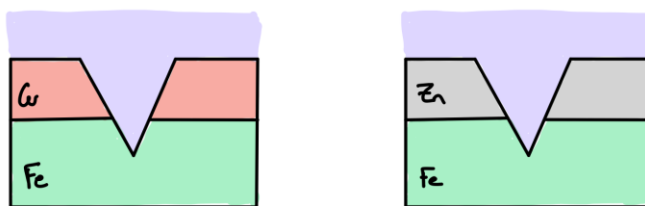
Le choix du zinc pourrait surprendre car il constitue un métal bien moins noble que le fer, et par conséquent, plus sujet à la corrosion. Cependant, son choix résulte notamment du fait qu'en milieu non aqueux, ce métal se passive assurant une protection naturelle contre la corrosion.

Pour ce qui concerne les milieux aqueux, envisageons deux cas :

- soit le fer est recouvert d'un métal plus noble comme le cuivre,
- soit le fer est recouvert d'un métal moins noble comme le zinc.

Tant que la pièce métallique n'est pas rayée, le choix d'un métal protecteur noble s'avère pertinent : il ne s'oxyde quasiment pas et protège le métal sous-jacent. Lorsque le métal protecteur est peu noble, celui-ci est progressivement corrodé ce qui peut nécessiter un renouvellement périodique de la couche protectrice.

Envisageons maintenant la situation dans laquelle la pièce métallique a été rayée, mettant en contact les deux métaux avec le milieu oxydant.



Lorsque les deux métaux sont en contact avec le milieu oxydant (on parle de pile de corrosion à deux métaux), le métal le moins noble joue le rôle d'anode, subissant dès lors une oxydation qui le dégrade. En revanche, le métal le plus noble joue le rôle de cathode, il est le siège d'une réduction des oxydants du milieu environnant : son statut de cathode le protège d'une oxydation.

Ainsi, le choix d'une protection par dépôt de zinc est judicieux car en cas de rayure, c'est bien le zinc qui est oxydé à la place du fer, ce dernier étant protégé par son statut de cathode. En revanche, le choix du cuivre est malhabile, car la formation d'une rayure entraîne une corrosion accélérée du fer. L'acier est alors sujet à la formation de cavités internes pas toujours décelables à l'œil nu.

Protection contre la corrosion par anode sacrificielle

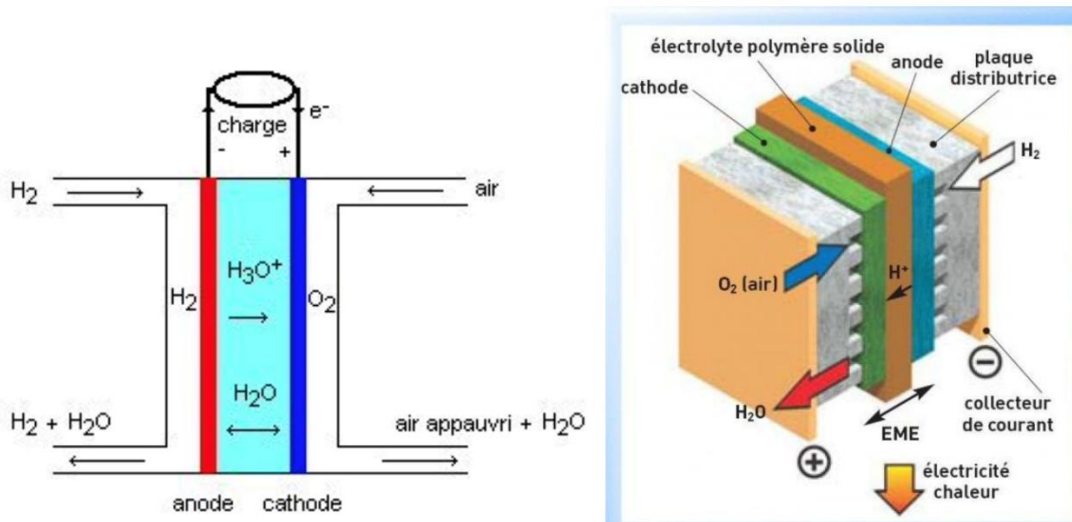
Le principe de la pile de corrosion à deux métaux qui vient d'être présenté est utilisé par la protection de pièces en acier comme les coques de bateaux et de sous-marins auxquelles sont fixées des pièces en zinc qui s'oxydent à la place de l'acier. Celles-ci sont changées périodiquement pour maintenir l'acier dans un rôle de cathode.



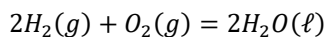
Complément : Pile à combustible

Ce type de piles fait l'objet de nombreuses recherches pour convertir de l'énergie stockée dans la matière en travail électrique tout en évitant de consommer ou produire des espèces polluantes. Les réactifs utilisés, outre le dioxygène de l'air qui est l'oxydant par défaut, peuvent être le dihydrogène, le glucose, le méthanol, etc...

Le schéma de principe d'une pile à combustible fonctionnant au dihydrogène est le suivant :



Les couples mis en jeu dans chaque demi-pile sont les couples de l'eau : O_2/H_2O et H_2O/H_2 . L'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile illustre son caractère non-polluant puisque le produit généré est l'eau.



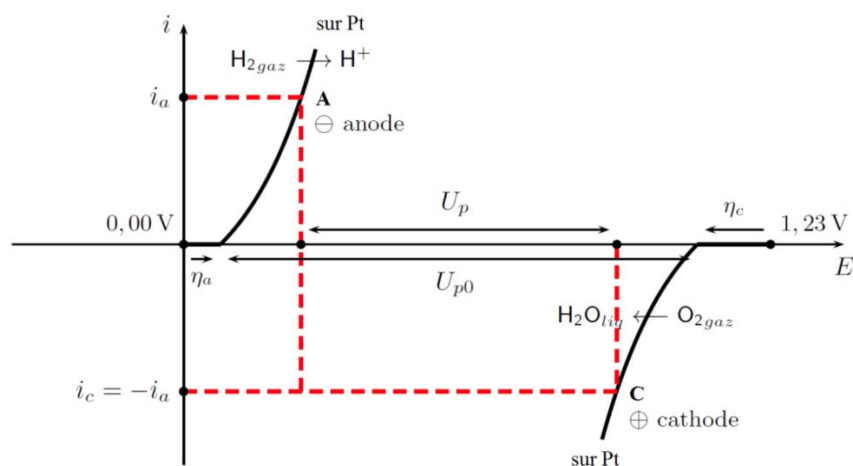
La membrane polymère intermédiaire est perméable au seul ion hydrogène et joue le rôle de jonction électrolytique.

Si les pressions partielles des deux gaz O_2 et H_2 sont prises égales à un bar, la tension à vide prévue par la thermodynamique est de 1,23V si la valeur du pH est la même dans les deux compartiments :

$$e = 1,23 - \alpha(T) pH - (0,00 - \alpha(T) pH) = \Delta E_{Nernst}$$

La tension à vide expérimentale est cependant abaissée par rapport à cette valeur en raison des contributions cinétiques (surpotentiels) et de la chute ohmique (résistance interne) de la pile.

L'allure des courbes de polarisation sur électrode de platine est présentée ci-dessous.

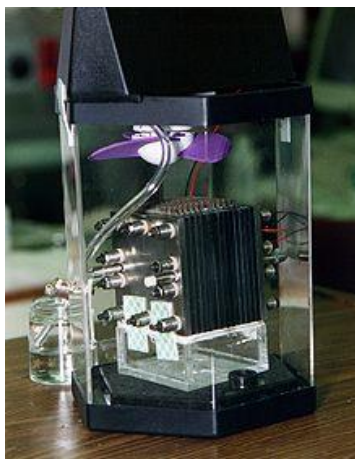


Une expression plus réaliste de la tension à vide est alors $u_0 = \Delta E_{Nernst} - \eta_c + \eta_a$

La chute ohmique due aux phénomènes résistifs internes et les surpotentiels réduisent la tension aux bornes de la pile en fonctionnement. Pour une intensité du courant i , alors $u_p = \Delta E_{Nernst} - \eta_c(i) + \eta_a(i) - ri$

Les enjeux de recherche concernent toujours la réduction des surpotentiels et l'abaissement de la résistance interne à travers l'optimisation de la jonction électrolytique interne. C'est un enjeu de taille pour que ces dispositifs atteignent des intensités de courant suffisantes.

La portabilité est liée à la capacité à stocker une quantité suffisante de combustible dans un volume minimum. La compressibilité importante du dihydrogène par rapport à d'autres combustibles en fait un réactif de choix.



Pile à combustible de la NASA au méthanol.