**Chapitre II : CORROSION ELECTROCHIMIQUE**

|  |
| --- |
| **Objectifs de cours II** |
| * **Comprendre le caractère électrochimique de la corrosion électrochimique** * **Comprendre la notion d’oxydoréduction** * **Savoir déterminer le nombre d’oxydation d’un élément au sein d’un édifice** * **Savoir déterminer le caractère « oxydant ou » «  réducteur » d’une espèce chimique** * **Etre capable d’ écrire et équilibrer une équation globale redox** |

**II.1 Introduction**

La nature électrochimique de la corrosion des matériaux métalliques est liée par essence à la structure atomique et électrique de ces derniers. Elle est constituée de deux phases, la première est métallique solide composé d’ions métalliques M+ disposés suivant un empilement compact (le réseau cristallin) et d’électrons de conductions, qui confère à cette phase une grande conductibilité électrique.

La seconde est aqueuse, composée de molécules neutres, eau, composés divers non dissociés, et d’ions. C’est la mobilité de ces derniers qui confère à la solution sa conductibilité électrique.

A l’interface, entre les deux phases (métallique et aqueuse), les ions métalliques peuvent passer d’une phase à l’autre. Ce transfert correspond à un transfert de charge électrique.

Ainsi, l’aspect électrochimique de la corrosion aqueuse vient de la différence de structure atomique entre l’électrolyte et le métal. Le transfert de charge et la dissolution du métal forme un ensemble de deux réactions électrochimiques dont l’une est anodique (oxydation) et l’autre est cathodique (réduction) .

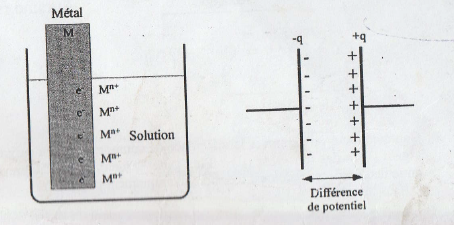
**II.2. Potentiel d’équilibre d’un couple redox**

Lorsqu’on place on place un métal au sein d’une solution ce dernier ce met à l’équilibre avec la solution en s’ionisant (une infime partie du métal passe en solution sous forme d’ions)

Cette ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution :

M(s) Mn+(aq) + né Couple (Mn+/M)

Une fois l’équilibre s’établi, il apparait une distribution de charge à l’interface métal solution , le système obtenu peu être assimilé à un condensateur plan caractérisé par une différence de potentiel notée Eeq entre le métal et la solution

****

#### II.3. Potentiel standard d’un couple redox

Nous remarquerons tout de suite que le potentiel d’équilibre associé a un couple (Ox /Red) dépend de plusieurs grandeurs :

* De l’activité (ou concentrations, pressions … associées) des espèces oxydantes et réductrices.
* Du pH de la solution lorsque l’équilibre redox fait intervenir des protons (H+).
* De la température de milieu d’étude.

#### Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n’étaient pas fixées. C’est pour ces raison que des conditions dites standard ont été définies.

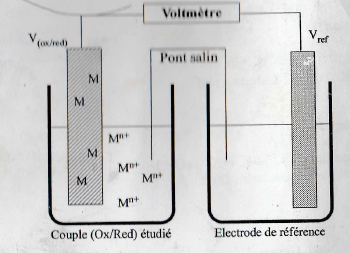
#### Les conditions standard sont les suivantes :

* La solution est supposée idéal : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale 1 mol.L-1 .
* Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
* Le pH est égal à 0.

**II.4. Mesure du potentiel d’une électrode**

La mesure de différence de potentiel e se fat pas directement avec un voltmètre en effet, brancher l’un des conducteur au métal ne pose pas de problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface est par conséquent un nouvel équilibre redox

Ceci nous amène a associer l’électrode à une autre électrode appelée électrode de référence par définition le potentiel de cette électrode est connu et constant.



**FigureII.\* :** Schéma du montage pour la mesure du potentiel d’une électrode

.

**II.5. Savoir déterminer l’état d’oxydation d’une espace**

|  |
| --- |
| **Définition**  **Le nombre d’oxydation d’un élément (n.o.)**, **grandeur entière positive ou négative est notée en chiffre romains, correspond la charge fictive portée par une espèce** |

Généralement le nombre d’oxydation de l’oxygène sera considéré comme égale à(-II) et celui de hydrogène (+I)

**Examinant les autres éléments cas par cas :**

1 **. Elément isolé (atome, ion)**

Le nombre d’oxydation d’un nombre isolé(forme atomique ) est nul :n.o.= 0.

**Exemples** ; n.o.(Cu)=0

n.o.(Ag )=0

En ce qui concerne les ions monoatomiques (un seul atome), leur nombre d’oxydation est égal à la valeur de leur charge, en effet un ion chargé +2 aura perdu deux électrons par rapport à sa forme neutre est sers dans un état d’oxydation +II

**Exemples**: n.o.(Cu+2)=+II

n.o.( Ag+)= +I

n.o.(Cl-)= -I

**2.Molecule diatomique homonucléaire**

Une molécule diatomique homonucléraire est une molécule constituée de deux atomes identiques, dans ce cas le nombre d’oxydation est nul.

**Exemples** : Molécule de dioxygène O2 n.o(O2)=0

Molécule de dichlore Cl2 n.o(Cl2)=0

**3. Molécule diatomique hétéro nucléaire**

Une molécule diatomique hétéro nucléaire est une molécule constituée de deux atomes de nature différente. L’état d’oxydation de la molécule est nul

**Exemples :** Molécule de chlorure d’hydrogène H2  n.o(HCl)=0

**4.Détermination de nombre d’oxydation d’élément au sein d’un édifice poly atomique a)**considérant comme fixes est connus les nombres d’oxydation des éléments oxygène et hydrogène. Déterminant l’état d’oxydation du chlore au sein de l’édifice polyatomique neutre

HClO4 L’ensemble n’étant pas chargé, le nombre d’oxydation global de l’édifice est nul (n.o(HClO4 )=0) soit : n.o(HClO4)= n.o(H)+n.o(Cl)+ 4xn.o(O)

0 = (+1) +(X) +4(-2)

0= +1 +X-8 d’où X= +7 ainsi **n.o(Cl) =+ VII** dans HClO4

b)considérant maintenant un édifice diatomique chargé : Cr2 O2- 7

On souhaite déterminer l’état d’oxydation du chrome. Dansce cas la somme des nombres d’oxydation vaut –II. Ainsi :

n.o(Cr2 O2- 7) = 2xn.o(Cr) + 7xn.o(O)

-2 = 2xn.o(Cr) + 7xn.o(-2)

- 7xn.o(-2) - 2 = 2xn.o(Cr)

+14- 2 = 2xn.o(Cr)

6 = n.o(Cr) ainsi **n.o(Cr) =+ VI dans** Cr2 O2- 7

**II.5. Détermination du caractère « oxydant ou » «  réducteur » d’une espèce chimique**

Lors d’une réaction d’oxydation certaines espèces perdent des électrons tandis que d’autre en gagnent généralement on distingue les deux espèces par l’appellation suivante :

|  |
| --- |
| **Un oxydant** est une espèce capable de capter un ou plusieurs électrons  **Un réducteur** est une espèce capable de céder un ou plusieurs électrons  Dans un couple redox, le composé chimique **de plus grand nombre d’oxydation** jouera le rôle **d’oxydant**, et celui de nombre d’oxydation **plus faible sera le réducteur .** |

Le couple redox correspondant à la réaction Ag++ 1é Ag(s) on a (Ag+/A g ) et ceci, quel que soit le sens de l’évolution de la réaction (oxydation ou réduction). En effet d’après la définition précédente il est claire que le Ag + en manque d’un é il jouera le rôle d’oxydant et L’Ag sera le réducteur ainsi on écrira (Ag+/Ag) ═ (Ox/Red). Ceci est un cas très simple du moment ou le nombre d’oxydation apparait pour le Ag+ est +I est pour Ag à l’état métallique neutre donc le nombre d’oxydation est nul la situation diffère dans le cas ou l’élément considéré se trouve combiné avec d’autre éléments dans un composé complexe qu’appel « édifice »

Dans le but de savoir si une espèce joue le rôle d’oxydant ou de réducteur vis avis de l’autre espèce. Pour se faire il faut déterminer le nombre d’oxydation dont on a expliquer la méthode dans le paragraphe précédant

**II. 7 .Ecrire et équilibrer une équation globale redox**

Une réaction d’oxydo réduction peut se décomposé en deux demi réaction

Couple (Ox1/Red1) Ox1 + né = Red1 (réduction de Ox1)

Couple (Ox2/Red2) Red2 = Ox2 + né (oxydation de Red2)

La réaction globale :

Ox1 + Red2 = Red1+ Ox2

|  |
| --- |
| D’où la définition suivante :  Une réaction d’oxydo réduction est une réaction qui fait intervenir les formes oxydées « oxydant » et les formes réduites « réducteur » de deux espèces chimiques. Dans cette réaction l’échange des électrons est implicite, c'est-à-dire que les « é » n’apparaissent pas dans le bilan |

Application :

Etudiant le cas d’une réaction redox simple les deux couples considérés sont :

(Ag+/Ag) et (Cu2+/Cu)

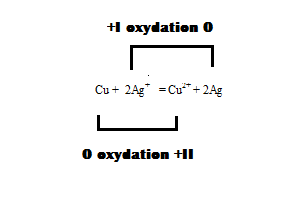
Les deux demi réactions redox correspondantes , équilibrer en élément et en charges sont les suivantes :

2x( Ag+ + é = Ag )

Cu = Cu2+ + 2é

En multipliant l’équation 1 par un facteur de 2 ainsi le nombre é intervenant dans les deux demi réactions est le même nous pouvant alors les sommer afin d’obtenir une réaction globale Cu + 2Ag+ = Cu2+ + 2Ag

on constate que les ions d’argent ont oxydés le cuire métallique (Ag+) appris deux « é » au cuivre qui se transforme en cuivre (+II), inversement on peut dire que le cuivre métallique a réduit l’ion d’argent qui c’est transformé en argent métallique.



**Remarque Voir TD N°1 c’est l’application de ce cours**

### 