

N° d'ordre : 14 /2007–M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)**

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

par : **M^{elle} TALBI LAMIA**

Sujet :

**APPRECIATION DU DEGRE DE REVERSIBILITE
DE QUELQUES INTERFACES METAL/SOLUTION
A L'ETAT ISOLE ET APRES POLARISATION.**

Soutenu publiquement le 19 /06 /2007, devant le jury composé de :

M^r D. AKRETCHE	Professeur, USTHB	Président
M^r M. A. LADJOUZI	Maître de Conférences, USTHB	Directeur de thèse
M^r H. MEGHEZZI	Professeur, USTHB	Examineur
M^{me} R. NEDJAR	Maître de Conférences, USTHB	Examineur
M^r A. BENCHETTARA	Maître de Conférences, USTHB	Examineur

DEDICACES

Je dédie le fruit de mon travail à mes chers parents qui m'ont donné la vie, l'amour, l'affection ; ils m'ont soutenue et encouragée tout au long de ma vie et attendent impatiemment ce jour.

A mon très cher oncle Kamel pour son soutien moral et sa profonde affection, qu'il reçoive ici l'expression de tout mon amour.

A mon très chère grand père.

A mon adorable et douce petite nièce « Aya ».

A mes soeurs Nawel et Soumya.

A mes frères Rachid et Anis.

A mes tantes et leur famille.

A tous mes amis et toutes mes connaissances.

Talbi lamia



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse n'aurait pu être mené à bien sans l'encadrement hors pair dont j'ai pu bénéficier au sein de laboratoire d'électrochimie- corrosion, métallurgie chimie minérale, de l'Institut de Chimie à l'U.S.T.H.B.

En premier lieu, Je remercie le tout puissant Allah en le priant de récompenser ce modeste travail.

*Je tiens à remercier et à exprimer mon profond respect à mon Directeur de thèse **Monsieur M. A. Ladjouzi**, qui a proposé ce sujet et pour m'avoir assisté tout au long de ces travaux et avoir su m'orienter. Je lui suis reconnaissante de s'être investi en efforts, rigueur et compétence afin d'animer les nombreuses discussions inhérentes au sujet .Les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et ses critiques m'ont permis d'élargir mes connaissances en électrochimie. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.*

*J'adresse également mes remerciements à **Monsieur Dj. Ahraetche**, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je suis convaincue que ses conseils me seront bien profitables.*

*Je remercie chaleureusement **Monsieur H. Meghezzi**, Professeur à l'USTHB ainsi que **Madame R. Nedjar**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.*

*Je remercie cordialement **Monsieur A. Benchettara**, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail de faire partie de ce jury et de me faire profiter de ses compétences.*

Je tiens à remercier mes collègues de travail pour leurs nombreux conseils et l'influence positive qu'ils ont eue sur mon travail. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame F. Kellou pour son support moral et technique sans oublier de souligner particulièrement la sympathie de Madame D. DJADI, Madame Z. Morsli, Madame S. Belkaid et Madame A. Louafi. Elles ont tout au long fait preuve

de bonne volonté pour me prodiguer leur aide et me faire bénéficier de leur expérience.

Au même titre, je remercie vivement Madame M. Mokrane Khettab, pour les efforts qu'elle a bien voulu me consentir et pour son dévouement à mon égard.

L'ambiance qui règne au sein de l'équipe d'électrochimie-corrosion a constitué une aide précieuse tout au long de cette thèse et notamment pendant la période de rédaction. Pour cela je voudrais remercier tous les membres de l'équipe et plus particulièrement :D. Guerniche, S.Bouhara, S. Chetouane, F. Smaili, H. Bouchemel, S. Lameche, S. Moussaoui, Z. Ghouila, D. Ingrachen, L. Saadioufela et S. Kaizra.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire de métallurgie sous la direction de Madame R. Kesri pour l'aide qu'ils m'ont apportée et surtout pour leur gentillesse et leur disponibilité, spécialement A. AOUIZ et F. HADDAD.

Encore merci à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la progression de cette étude en particulier tous ceux qui m'ont permis de me changer les idées : je citerai Monsieur Medjerab, Monsieur A. Djenadi .H. Nadji, M. Bachir, M.Ferhat, N.Chabahi, H. Bouchabou, N. Iddir, R. Maachou et Z .Boukhemekhem pour leur aide et leur gentillesse.

Pour finir je voudrais témoigner mon affection à mes parents et les remercier pour leur soutien sans faille depuis mes premiers pas dans les études.

A rectangular area with rounded corners, filled with a light-colored marbled pattern. The word 'Sommaire' is written across this area in a blue, italicized serif font.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

CHAPITRE I **Aspect théorique**

ASPECT THEORIQUE	3
1. Elaboration de la structure interfaciale métal/solution	3
2. L'état de transition : travail électrochimique de la particule et réactions de transfert dans le sens $M \rightarrow S$ et $S \rightarrow M$	5
3. L'état stationnaire interfacial (en l'absence de i imposé)	9
4. (Ir) réversibilité interfaciale	11
4.1. Notion de réversibilité	11
4.2. Identification des interfaces réversibles	12
4.2.1 Systèmes attaquables	12
4.2.2 Systèmes inattaquables	15
4.3. Caractéristiques des interfaces réversibles à l'état isolé	16
4.4. Nature des interfaces irréversibles	20
4.5. Caractéristiques des interfaces irréversibles à l'état isolé	22
4.6. Notions fondamentales pour la polarisation interfaciale	24
4.7. Polarisation des interfaces réversibles	28
4.7.1. Ampleur des transferts interfaciaux	29
4.7.2. Stabilité de la nature physique interfaciale initiale (impolarisabilité)	30
4.7.3. Aspect quantitatif : mesure de la réversibilité absolue et relative des systèmes	32
4.8. Polarisation des interfaces irréversibles	40
4.8.1. Ampleur des transferts interfaciaux	41
4.8.2. Modification physique interfaciale (système polarisable)	42

4.8.3. Aspect quantitatif : détermination des paramètres des systèmes irréversibles.....	45
--	----

CHAPITRE II

ASPECT EXPERIMENTAL

I. Matériel requis	48
I.1. Produits chimiques commerciaux.....	48
I.2. Préparation des solutions.....	50
I.3. Électrodes.....	50
I.3.1. Électrode de référence.....	51
I.3.2. Électrodes auxiliaires	52
I.3.3. Electrodes de travail (E.T.).....	52
I.4. Cellule de mesure avec ses accessoires	55
I.4.1. La cellule.....	55
I.4.2. Ses accessoires.....	56
I.5. Chaînes de mesures électrochimiques.....	56
I.5.1. Chaîne de type E.G.G. pilotée manuellement.....	56
I.5.2. Chaîne de type Voltalab Radiométer Analytical	57
II. Procédures expérimentales	57
II.1. Installation et contrôle des équipements.....	58
II.2. Profils expérimentaux.....	59
II.2.1. Manipulation préalable : mesure du potentiel libre stationnaire.....	59
II.2.2. Manipulations spécifiques.....	60
II.2.2.1. Tracé des courbes potentiocinétiques globales $i = f(E)$ ou $\log i = f(E)$	60
II.2.2.2. Tracé des courbes au voisinage d'équilibre.....	61

II.2.2.3. Tracé des courbes de polarisation partielle- dépolarisation $i = f(E)$	61
--	----

II.2.2.2.4.Tracé des courbes chronopotentiométriques $E = f(t)$	62
---	----

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Comportement électrochimique spontané des systèmes considérés	64
I.1. Comportement électrochimique spontané du système rédox	64
I.2. Comportement électrochimique spontané du cuivre dans son sel (CuSO_4).....	65
I.3. Comportement électrochimique spontané du nickel dans son sel (NiSO_4).....	65
I.4. Comportement électrochimique spontané du cuivre dans l'acide sulfurique	66
II. Etude électrocinétique.....	75
II.1. La polarisation rémanente.....	75
II.1.1. Par méthode potentiodynamique.....	75
II.1.2. Par méthode potentiométrique.....	99
II.2. Etude potentiodynamique.....	113
II.2.1. au voisinage de l'équilibre.....	113
II.2.2. Loin de l'équilibre.....	117
II.2.2.1. Système $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	117
II.2.2.2. Système Cu/CuSO_4	120
II.2.2.3. Système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$	123
II.2.2.4. Système Ni/NiSO_4	124
II.2.3. Paramètres électrocinétiques:.....	130



*Introduction
générale*

INTRODUCTION

Les systèmes électrochimiques métal/solution font l'objet de multiples destinations. En effet, les domaines ciblés sont aussi variés que : la corrosion (dégradation et préservation des matériaux) [1], l'électrosynthèse (électrocatalyse, électrophorèse ...) [2,3], les générateurs (ou piles) [4,5,6] et récepteurs (électrolyse et électrodéposition), les méthodes analytiques (polarographie, coulométrie ...) [7,8], la conversion des énergies (cellules photovoltaïques, thermoioniques ...) [9]. Leur rentabilité est fonction de leurs performances. Ces dernières dépendent d'abord de la nature des deux conducteurs (électronique et ionique) qui les composent puis du comportement thermodynamique et électrocinétique issu de leur interaction.

Le critère de réversibilité constitue l'une des propriétés requises à même de satisfaire à certaines de ces performances telles la reproductibilité ou le transfert de charges à travers l'interface en termes de polarisabilité du système.

La réversibilité couvre un sens double : elle caractérise aussi bien le système lui-même, susceptible ou non de réintégrer son état originel suite à la perturbation de ses conditions d'équilibre elles-mêmes reliées aux paramètres expérimentaux (teneur en oxygène, concentration, état de surface, température ...), que les processus interfaciaux dont la vitesse est une mesure de la réversibilité.

Le but de ce travail consiste à apprécier la réversibilité comparative de quelques systèmes électrochimiques aussi bien à l'état spontané qu'après polarisation en fonction de leur nature et des processus réactionnels en faisant varier la concentration en présence et en l'absence d'oxygène. Pour ce faire, l'analyse des profils et l'interprétation des paramètres requis issus de l'exploitation des courbes tension-temps et intensité-potentiel, a permis d'accéder à l'objectif assigné.

Le premier chapitre est consacré à l'aspect théorique où une description de l'interface métal/solution ainsi que les principales lois et théories inhérentes au sujet y figurent.

Lui succède un deuxième chapitre qui traite d'une énumération succincte des équipements et conditions et techniques expérimentales.

Le troisième chapitre est dévolu aux principaux résultats sous forme de courbes et tableaux de valeurs enregistrées ou calculées. Ils sont enrichis par une série d'interprétations en rapport avec la réversibilité.

Enfin, les principales conclusions résument le fruit de ces investigations.



Aspect Théorique

ASPECT THEORIQUE**1. ELABORATION DE LA STRUCTURE INTERFACIALE METAL/ SOLUTION**

Dès qu'un conducteur électronique (généralement métal M) entre en contact avec un conducteur ionique (électrolyte dissous S en général), il se forme une interface électrochimique M/ S à la frontière commune des deux conducteurs, souvent appelée demi-chaîne électrochimique et qui s'étend de la surface de M à quelques angströms [10,11,12] (voire quelques dizaines selon sa nature) à l'intérieur de la solution. Comment se construit-elle ?

Le métal et la solution sont à des potentiels chimiques inégaux puisqu'il s'agit de deux phases différentes déjà par la concentration des charges. Par un phénomène de diffusion spontanée, des cations métalliques passent en solution. Ce mouvement s'accompagne d'un excédent (équivalent aux cations) de charges électroniques qui s'alignent le long de la surface métallique [13]. Les cations passés en solution ne sont pas habilités à s'éloigner de M (en première approximation à ce stade) car soumis à des forces d'attraction coulombienne vis-à-vis des électrons. Il y a simultanément réorientation des dipôles du solvant et des ions contenus dans la solution dans cette zone (interactions solvant- solvant, solvant-ion et ion-ion). Des déplacements complexes de charges se manifestent dans les sens $M \rightarrow M$, $M \rightarrow S$, $S \rightarrow S$ et $S \rightarrow M$ (ils ne sont pas décrits ici car ils sortent du cadre de ce travail).

La séparation des charges crée des forces électrostatiques : on dit qu'il y a électrisation de l'interface M/S [14]. Le travail exercé par ces forces (charges en mouvement) $dw = F dr$ est à l'origine d'une différence de potentiel absolue $\Delta\Phi$: puisque ce travail électrique s'exprime également par $dw = q \Delta\Phi$ (où q représente une charge) dès qu'il est suscité par une force de nature coulombienne $\vec{F} = \frac{kq^2}{r^2} = q\vec{E}$ (avec $r =$ distance entre charges et \vec{E} le champ électrique). Par convention, $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$ d'une part, et le champ est orienté du pôle positif vers celui négatif d'autre part. Le champ

représente le gradient du potentiel par rapport à la distance, soit $E = \frac{d\Delta\phi}{dr}$. En électrochimie $\Delta\phi$ et r sont de l'ordre du volt et de l'angström respectivement. Il en résulte des champs considérables à l'interface M/ S [15,16].

Des forces anisotropiques diverses (tension superficielle, coulombiennes, thermiques, de pression et diffusion principalement) se manifestent dans la zone interfaciale et influent sur les échanges d'énergie entre le système M/ S et le milieu extérieur [17,18]. En même temps, un certain nombre d'ions de grosse taille (anions essentiellement) ne peuvent se solvater car leur pouvoir polarisant est faible à cause de leur rayon élevé (dipôles du solvant épars sur leur surface). Ils sont dits « ions secs ou nus » et peuvent entrer donc en contact direct avec M : on dit qu'ils s'adsorbent et constituent l'adsorption spécifique.

La polarité de l'interface dépend du signe de M et S à la fois [19,20]. Le signe de S est le bilan de l'ensemble de ses charges, autrement dit, de leur nature (> 0 ou < 0) et quantité (type de solvant, orientation des dipôles le long de la surface de M, concentration, adsorption spécifique). Selon donc que le métal soit positif ou négatif par rapport à la solution une seule alternative en découle pour la polarité : M/ S⁺ ou M⁺/ S⁻ induisant un potentiel ${}^M\Delta^S\phi < 0$ ou > 0 .

En se conformant au modèle structural théorique de Stern qui traduit une synthèse entre ceux de Helmholtz et de Gouy- Chapman [21-27] et qui reste le plus plausible dès lors qu'il répond le mieux aux résultats expérimentaux, il est alors possible de schématiser la structure de l'interface ainsi :

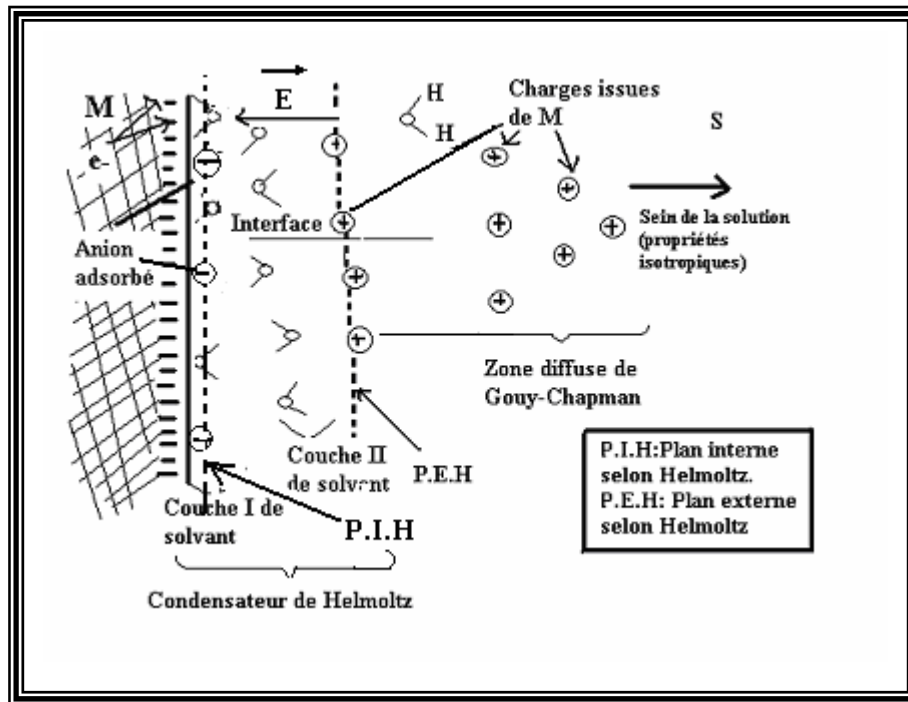


Figure 1 : Structure de l'interface selon le modèle de Stern.

2. L'ETAT DE TRANSITION : TRAVAIL ELECTROCHIMIQUE DE LA PARTICULE ET REACTIONS DE TRANSFERT DANS LE SENS $M \rightarrow S$ et $S \rightarrow M$

Ainsi, bien que le système M/S soit isolé de toute source d'énergie externe, les charges vont diffuser spontanément du métal (supposé être un réservoir infini de cations) vers la solution (avec initialement en solution une concentration-en cations de même nature que ceux de M - nulle ou moindre). Il y a donc transfert du milieu le plus concentré, vers le milieu le moins concentré soit en vertu de la relation $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C$, de la phase à potentiel chimique μ_M supérieur vers la phase où μ est inférieur, ou μ_S . Cette différence de potentiel chimique se note $^M \Delta^S \mu$. Elle exprime un travail chimique molaire de la particule confrontée aux interactions diverses et autres forces lors de son déplacement. Mais dès que le champ électrique se développe, un travail électrique doit être effectué par la particule simultanément. Il est par définition égal à $z F \Delta \Phi$ pour une mole d'ions de valence z où $F =$ charge d'une mole d'électrons ou 96500 C. La contribution totale des deux énergies (chimique et électrique) nécessaires

au transfert d'une mole de charges ou travail électrochimique molaire noté ${}^M \tilde{\Delta}^S \mu$ [28,29] est :

$${}^M \tilde{\Delta}^S \mu = {}^M \Delta^S \mu_c + z F \Delta \Phi \quad (1)$$

ou encore

$$\Delta G_e^{o*} = \Delta G_c^{o*} + z F \Delta \Phi \quad (2)$$

L'indice e est l'initiale du mot « électrochimique » et c désigne le qualificatif « chimique ». L'astérisque signifie que la particule est soumise à une énergie d'activation, c'est-à-dire qu'elle doit atteindre un certain niveau énergétique ou se hisser au sommet d'une barrière énergétique (courbe en « cloche ») pour être apte à changer d'état physique (cation du réseau cristallin \longrightarrow cation à l'état dissous ou vice-versa). $\Delta \Phi$ est lié à ΔG_e^{o*} d'après l'équation (2). En fait, la particule ne nécessite pas un potentiel $\Delta \Phi$ pour accomplir son déplacement entre deux positions stables (ΔG_e^{o*} min) car dès qu'elle atteint le sommet (instabilité maximale = complexe activé) [30], elle procède alors par inertie conformément aux diagrammes ci- après :

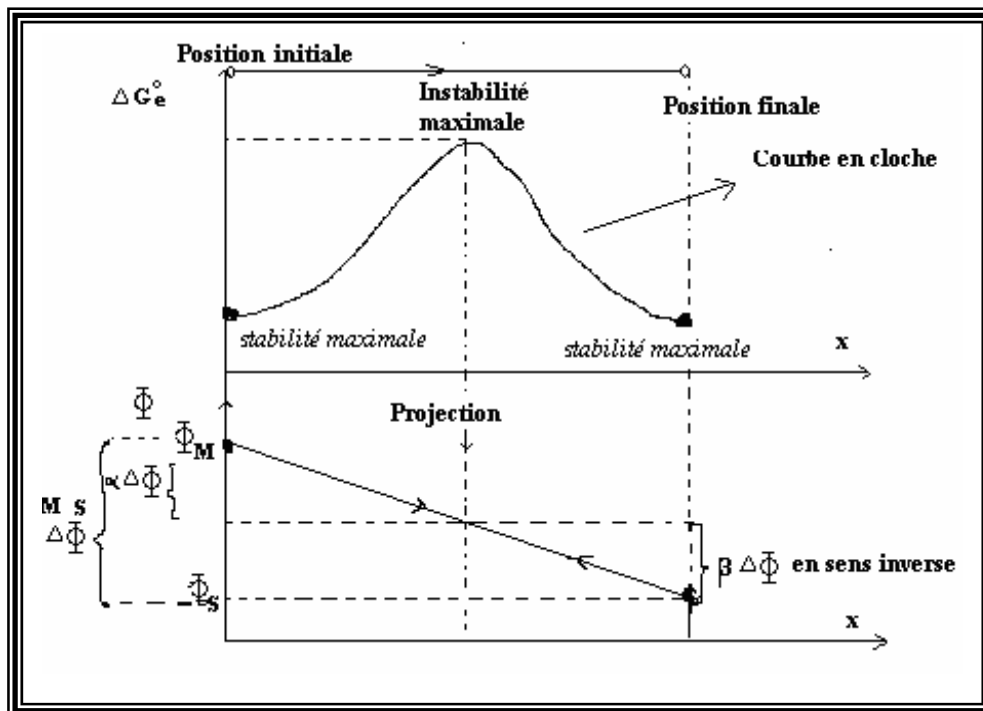
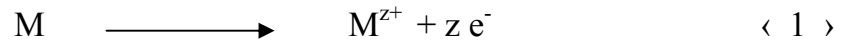


Figure 2: Etat de transition (ΔG_e^{o*} et $\Delta \phi$)

Donc seule une fraction de $\Delta \Phi$, nécessaire pour que la particule atteigne le sommet, est requise, soit dans le sens d'une oxydation une quantité $\alpha \Delta \Phi$ avec $0 \leq \alpha \leq 1$. α

s'appelle coefficient de transfert de la réaction d'oxydation[31,32]. La particule passe à l'état dissous, c'est une dissolution que l'on qualifie encore de demi- réaction hétérogène d'oxydation selon :



Le cation métallique passe en solution à l'état dissous et une charge équivalente négative (électron) apparaît à la surface de M. Sous ces conditions, l'équation (2) devient :

$$\overrightarrow{\Delta G_e^*} = \overrightarrow{\Delta G_c^{0*}} + \alpha z F \Delta \phi \quad (3)$$

(La flèche précise le sens de la réaction ou du transfert de $M \rightarrow S = \text{oxydation}$).

La réaction $\langle 1 \rangle$ se déroule avec une vitesse $\overrightarrow{v_{ox}}$ dont l'expression établie à partir de la théorie de transition est :

$$\overrightarrow{v_{ox}} = \overrightarrow{\rho_c} | \text{Red} |_{el} \exp \frac{\alpha z F \Delta \phi}{RT} \quad (4)$$

Où :

$\overrightarrow{\rho_c}$: constitue la constante de la vitesse d'oxydation. Elle s'exprime en $m. sec^{-1}$ dans le système international S. I. (ou $cm. sec^{-1}$ en c. g. s.) si la concentration est en mole par unité de volume ($mole.m^{-3}$) et si $\overrightarrow{v_{ox}}$ représente la vitesse d'une réaction hétérogène qui s'exprime en $mole.sec^{-1}$ et par unité de surface (interface).

$| \text{Red} |_{el}$: concentration du réducteur M à l'interface.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

α n'a pas d'unité (fraction de un) et le reste des termes ayant déjà été explicités.

En s'inspirant de la cinétique chimique, l'électrochimie permet d'établir le lien entre la vitesse et le courant, soit pour l'oxydation :

$$\overrightarrow{i_{ox}} = z F \overrightarrow{v_{ox}} \quad (5)$$

Le courant est proportionnel à la vitesse. On utilise plutôt la densité de courant qui s'exprime en A/ m² dans le S.I. Puis en combinant (4) avec (5) :

$$\vec{i}_{ox} = zF \vec{\rho}_c |Red|_{el} \exp \frac{\alpha z F \Delta \phi}{RT} \quad (6)$$

\vec{i}_{ox} est positif par convention. C'est un courant partiel inaccessible à la mesure car évolutif puisqu'il dépend de $\Delta \Phi$ lequel est fonction du temps.

En électrochimie, la vitesse d'un processus s'exprime par la densité de courant (proportionnelle à v) [33].

Seule la particule dont la vitesse n'est pas négligeable peut être considérée afin que i puisse être accessible à la mesure. Une telle espèce est dite **électroactive** [14]. Sa concentration est variable parce qu'elle réagit.

Etant donné qu'un champ électrique de plus en plus puissant se développe à mesure que les charges diffusent de M vers S, ce champ devrait donc réduire progressivement les transferts et partant, \vec{v}_{ox} puis \vec{i}_{ox} tendraient vers zéro au bout d'un temps appréciable. Pourtant le flux d'électrons est ininterrompu dans le temps et \vec{i}_{ox} ne s'annule jamais. Pourquoi ?

Il existe un principe intitulé « principe de microréversibilité » [34] selon lequel, à l'échelle microscopique, si la particule peut évoluer dans un sens, elle peut aussi bien le faire en sens opposé. Autrement dit, une réaction de réduction dans le sens S → M s'est enclenchée simultanément. Les deux réactions opposées s'alimentent mutuellement et chacune empêche l'autre de s'épuiser. Il en résulte :



ou :

$$\overleftarrow{i}_{red} = zF \overleftarrow{\rho}_c |Ox|_{el} \exp \frac{-\beta z F \Delta \phi}{RT} \quad (8)$$

Avec :

$\overleftarrow{\rho}_c$: Constante de vitesse de réduction (en m. sec⁻¹ dans le S. I.).

$|Ox|_{el}$: concentration interfaciale de l'oxydant (qui est réduit).

β : coefficient de transfert de la réaction de réduction (voir Fig. 2) (fraction de $\Delta\phi$ suffisante pour atteindre le sommet de la barrière énergétique dans le sens $S \rightarrow M$)
 β est tel que : $0 \leq \beta \leq 1$.

β est dans presque tous les cas différent de α car la particule en empruntant les deux itinéraires ($M \rightarrow S$ ou $S \rightarrow M$) est soumise à des contraintes non identiques. Par exemple, dans le sens $S \rightarrow M$ elle est initialement confrontée à des forces différentes de celles prévalant dans le métal. En outre il y a le phénomène de cristallisation [35] (avec déshydratation) qui n'existe pas lors de l'oxydation etc....

On attribue quelquefois les valeurs $1/2$ aux deux coefficients ($\alpha = \beta$) comme dans le cas d'une réaction infiniment rapide dans les deux sens et qui met à contribution une particule de taille très réduite comme le proton ; les coefficients sont alors désignés par le terme de « facteurs de symétrie » [32] ; mais ce cas reste hypothétique ou idéal.

3. L'ETAT STATIONNAIRE INTERFACIAL (EN L'ABSENCE DE i IMPOSE)

Deux réactions opposées se produisent simultanément à la même interface en l'absence de tout courant imposé. Chacune est compensée par l'autre. L'inégalité initiale entre les deux sens se résorbe avec le temps, ce qui engendre à terme deux réactions ayant même vitesse : l'une d'oxydation et l'autre de réduction. Il s'ensuit que $\overrightarrow{v_{ox}} = \overleftarrow{v_{red}}$ avec un flux net (différence entre les deux sens) de charges théoriquement nul caractérisées par une tension stable ${}^M \Delta \Phi_{stat}^S$ représentant un état interfacial stationnaire indépendant du temps. C'est un équilibre dynamique [31]. Les deux courants partiels $\overrightarrow{i_{ox}}$ et $\overleftarrow{i_{red}}$ (proportionnels à $\overrightarrow{v_{ox}}$ et $\overleftarrow{v_{red}}$ respectivement) sont alors égaux :

$$zF \overrightarrow{\rho_c} |Red|_{el} \exp \frac{\alpha z F \Delta \phi_{st}}{RT} = zF \overleftarrow{\rho_c} |Ox|_{el} \exp \frac{-\beta z F \Delta \phi_{st}}{RT} \quad (9)$$

Sous ces conditions, le courant spontané (non généré par quelque source externe que ce soit) net et qui n'était pas nul avant l'état stationnaire puisque $\overrightarrow{i_{ox}} \neq \overleftarrow{i_{red}}$ initialement

et tel que $i_{total} = i_{net} = \underbrace{\vec{i}_{ox}}_{>0} + \underbrace{\overleftarrow{i}_{red}}_{<0}$ devient nul à présent, contrairement aux courants partiels $\neq 0$. Ainsi :

$$i_T = \vec{i}_{ox} + \overleftarrow{i}_{red} = 0 \quad (10)$$

L'état stationnaire ayant été atteint, comment s'en assurer si ${}^M\Delta\Phi^S$, la tension interfaciale absolue, n'est pas accessible à la mesure puisqu'il faut fermer le circuit (2° borne du voltmètre) ?

La seule technique possible consiste à associer à cette interface (ou demi-chaîne) une 2° interface à connecter à la 2° borne pour former une chaîne électrochimique. Evidemment pour fermer le circuit (cycle) les deux interfaces seront reliées soit par immersion directe (même électrolyte), soit indirecte (deux compartiments électrolytiques séparés mais reliés par pont salin) selon le degré de compatibilité chimique des deux systèmes [32,36].

Mais alors dans ce cas, le voltmètre mesure un écart entre deux interfaces, ce qui n'est pas le but requis qui consiste à s'intéresser seulement à l'interface sous étude. Pour minimiser l'effet dû à la présence de la 2° interface, celle-ci est choisie de façon à conserver sa composition constante ; sa résistance aux transferts de charges doit tendre vers zéro : elle constitue un système de référence qui affecte peu les lectures du voltmètre. La tension de la chaîne Interface/ Electrolyte/ Référence mesurée est alors désignée par tension **relative** et se note **E** ou **e** [32,36]. Et pour faire référence à un état stationnaire établi, on peut la noter E_{st} : c'est un potentiel dit d'abandon ou libre également [37].

Il devient ainsi possible d'accéder à la tension E_{st} en enregistrant $E = f(t)$ pour une interface donnée isolée de tout courant imposé par une source externe. Selon la nature de l'interface M/ S, cette tension adoptera différents profils, tels ceux illustrés dans la figure 3 suivante :

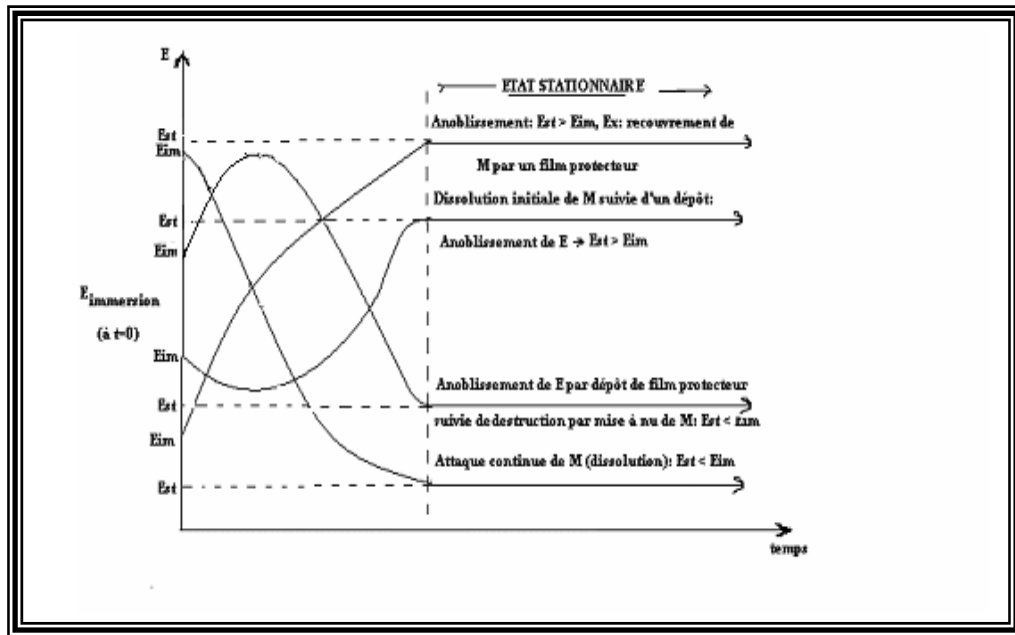


Figure 3 : Profils variables de $E = f(t)$ [37].

4. (IR) REVERSIBILITE INTERFACIALE

4.1. NOTION DE REVERSIBILITE

Les systèmes électrochimiques M/ S auront un comportement et des propriétés, même à l'état isolé, qui dépendent de leur nature. A l'origine, la notion de réversibilité est étroitement liée à l'aspect thermodynamique des systèmes caractérisés par leur état d'équilibre [38].

La réversibilité, en ce sens, implique qu'un système est capable de réintégrer à tout moment son état initial s'il s'en écarte. Mieux : il existe une succession infinie de microétats d'équilibre permettant au système d'inverser à tout moment le sens de variation du processus en cours. Ainsi, une telle évolution doit être infiniment lente pour espérer satisfaire une réversibilité qui reste hypothétique dès lors que le pas de variation est infinitésimal. Or les processus se déroulent dans leur quasi-totalité avec une vitesse finie, c'est pourquoi il est préférable d'introduire la réversibilité au sens pratique ou réel [38], soit celle qui obéit aux équations thermodynamiques de façon approchée et relative mais non absolue. En d'autres termes, un processus proche de la condition de réversibilité est assimilé à une transformation réversible.

L'écart à l'équilibre est une mesure de l'irréversibilité d'un système. Cette perturbation est fonction du pas de la mesure (rythme et précision), de son étendue, et donc de la vitesse avec laquelle le système réintègre son état initial.

Deux conditions permettent de s'inscrire dans ce contexte : soit la perturbation est minime, soit le retour à l'état initial est prompt relativement au temps consommé pour effectuer la mesure (la vitesse du processus est infinie dans les deux sens).

La notion de réversibilité est étroitement liée aux conditions expérimentales : celle-ci peut être accordée à un système donné dans certaines conditions et ne plus prévaloir pour ce système si ne serait-ce qu'une seule condition est modifiée.

A partir du moment où une réaction se déroule dans les deux sens à une interface M/S avec une cinétique propre à la réaction, et des conditions expérimentales initiales (température, pression, concentrations) dûment établies, il est alors possible d'apprécier la réversibilité à différentes interfaces qu'elles soient isolées (sans courant extérieur) ou polarisées (déviées de leur état stationnaire). Ce critère de réversibilité permet de classer les systèmes électrochimiques en deux grandes familles : les interfaces réversibles et celles irréversibles [15,32,37]. Décrivons-les.

4.2. IDENTIFICATION DES INTERFACES REVERSIBLES

Il s'agit de systèmes appartenant à une classe conventionnelle* ou spécifique dans laquelle, ils se scindent en deux groupes en fonction de la nature attaquant ou inerte* du métal, c'est-à-dire selon que le métal participe ou non au mécanisme réactionnel.

4.2.1 SYSTEMES ATTAQUABLES

Ils constituent les systèmes attaquables de n° espèce où n désigne le nombre de phases solides ou de réactions partielles (où figurent des électrons) liées au système.

* En réalité cette séparation n'est pas tout-à-fait justifiée puisqu'aucun système n'est réellement ni inattaquant ni réversible dès lors que : 1) il forme une interface avec des ions qui diffusent quelle que soit la nature de M ; 2) Si on impose à l'interface un courant (ou tension) suffisamment élevé, M se dissout : par exemple, si l'on immerge dans une solution ionique aqueuse du platine, ce dernier restera inerte tant que l'énergie qui lui est appliquée est insuffisante, et ce sont le solvant ou d'autres ions présents qui réagiront d'abord. 3) la réversibilité reste un concept idéal.

- **1° espèce :** Un seul corps solide M électroactif est immergé dans l'un de ses

sels à l'état dissous ($M_xX_y \begin{cases} \rightarrow xM^{y+} \\ \rightarrow yX^{x-} \end{cases}$), ou dans un composé de l'ion (complexe $[\text{TiF}_6]^{2-}$ par exemple car Ti^{4+} n'existe pas) tel qu'à l'état dissous.

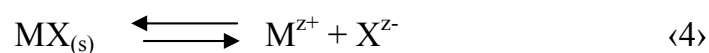
Le mécanisme correspondant est :



Le métal ne réagit pas avec le solvant ou ses ions tant que sa tension est maintenue dans le domaine d'électroinactivité correspondant au solvant (inerte), soit

$$\underbrace{-0.059PH}_{\text{réductionH}_2\text{O}} \leq e \leq \underbrace{1.23 - 0.059PH}_{\text{oxydationH}_2\text{O}} \text{ dans le cas de H}_2\text{O}.$$

- **2° espèce :** Le métal M est recouvert d'un 2° composé solide et insoluble de même cation que M (généralement son sel). Ce composé est alors en contact avec une solution contenant son anion. De telles électrodes réversibles et peu polarisables (voir plus loin) constituent de bonnes références. Le mécanisme réactionnel (avec deux réactions partielles) qui leur est associé est le suivant :



Ce mécanisme s'interprète ainsi dans le sens direct (réduction) de la réaction globale :

MX se dissocie en ses ions M^{z+} et X^{z-} , X^{z-} passe en solution et M^{z+} vient enrichir M (par déposition ou réduction) conformément au schéma (a) ci-dessous.

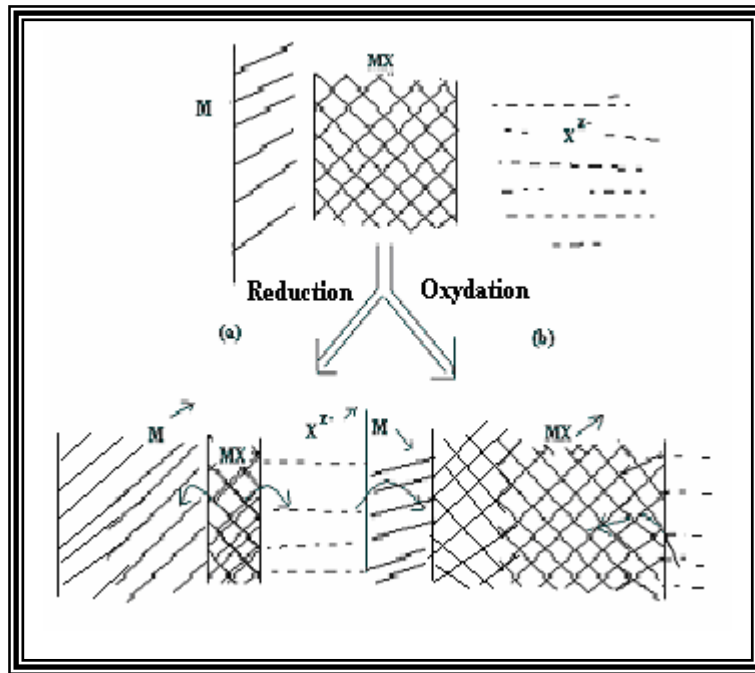


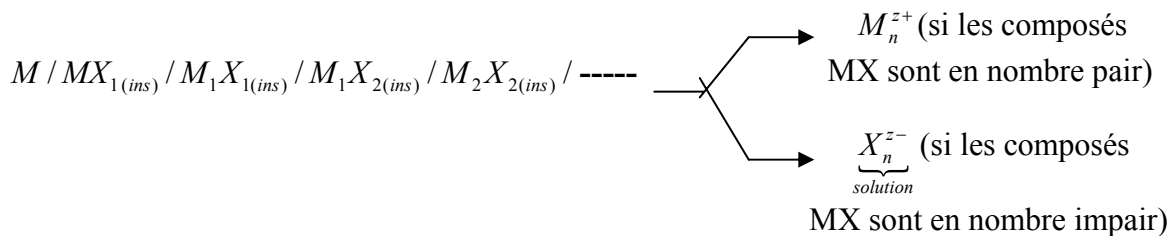
Figure 4: Mécanisme réactionnel d'un système de 2° espèce.

Dans le sens inverse (oxydation) de la réaction globale : M s'oxyde en M^{z+} (<5> sens inverse) et les M^{z+} formés accaparent des X^{z-} de la solution pour produire MX (<4> sens indirect). La couche de solide recouvrant M s'épaissit (schéma (b)).

De tels systèmes sont indicateurs d'anions, ce qui signifie qu'ils permettent de déterminer l'activité (ou la concentration) de l'anion X^{z-} .

⋮

- **n° espèce** : $(n - 1)$ composés solides se superposent sur le substrat métallique :



On notera l'alternance des paires semblables ($M_n \leftrightarrow M_n$) et ($X_n \leftrightarrow X_n$) où l'on retrouve un M commun ou un X commun par paire.

Ces systèmes seront indicateurs soit d'anions soit de cations selon la parité des composés (détermination de la concentration de l'ion en solution commun au dernier

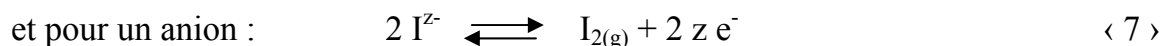
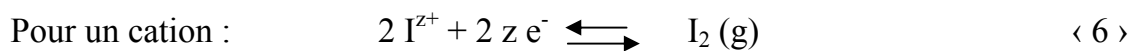
composé solide) Le mécanisme réactionnel se réfère à celui des systèmes de 2^o espèce avec autant de réactions de type <4 > qu'il y a de composés solides.

4.2.2 SYSTEMES INATTAQUABLES

Cette catégorie se répartit en deux séries : les systèmes à gaz et les systèmes redox*.

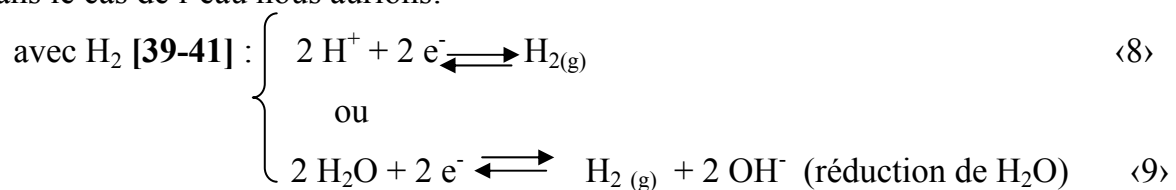
- **SYSTEMES A GAZ :** L'élément inerte M (par exemple platine platiné ou catalysé, carbone graphite, or...) ne sert que d'échangeur d'électrons sans participer au mécanisme réactionnel. M est au contact d'un gaz électroactif (donc pas N₂) peu soluble (H₂, O₂, Cl₂...), et l'ensemble (M + gaz) se trouve lui-même au contact d'une solution renfermant le complément oxydo/ réducteur du gaz : l'ion du gaz ou un ion du solvant (OH⁻ dans le cas de l'eau). Les électrodes de référence à hydrogène et celle à chlore sont classées dans cette catégorie.

Le mécanisme réactionnel faisant intervenir le gaz est soit son ion I (Cl⁻ par exemple avec Cl₂) ou ceux du solvant (H⁺ ou OH⁻ dans le cas de H₂O avec respectivement H₂ ou O₂), s'écrit :

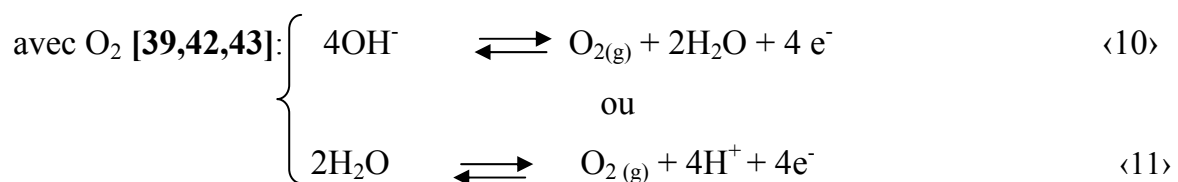


avec : I = H ou Cl ou O..

Dans le cas de l'eau nous aurions:



ou



* Bien que tous les systèmes mettent en jeu une réaction d'oxydoréduction, et sont donc « redox », cette dénomination est réservée, par convention, aux systèmes où le couple oxydant et réducteur sont à l'état dissous.

Remarque : Il est préférable de veiller à écrire tout mécanisme réactionnel dans le sens de la réduction afin d'éviter d'éventuelles erreurs lors des calculs des tensions de Nernst (voir plus loin).

- **SYSTEME REDOX :** L'élément inerte se trouve au contact d'espèces dissoutes seules à être électroactives (couple « redox »).

Le mécanisme réactionnel peut être symbolisé en général par :



Il peut également inclure, outre l'oxydant et le réducteur, des protons :



4.3. CARACTERISTIQUES DES INTERFACES REVERSIBLES À L'ETAT ISOLE [37]

Ces interfaces présentent un certain nombre de caractéristiques avantageuses comme nous le décrivons dans les lignes qui suivent.

- Elles sont reproductibles et donc fiables grâce à la conservation de l'état physique initial de l'interface. La nature physique de la surface n'est pas altérée (absence de films passifs et autres dépôts, de gaines gazeuses, ou d'adsorption de produits organiques, chimiques et autres ions contre M).
- L'état stationnaire, confondu ici avec l'état d'équilibre, s'instaure rapidement : d'où la multiplication des expériences par suite de gain de temps.
- Leur mécanisme réactionnel, pourvu que les conditions expérimentales soient bien cernées, est défini par une réaction globale unique ; ce qui simplifie l'accès aux paramètres qui en dépendent (tension, concentration et autres cinétiques).

▪ Leur tension d'équilibre (ou stationnaire) est calculable à partir d'une loi théorique établie par Nernst, ce qui permet, outre de situer la valeur de E à l'équilibre d'un système sans avoir à manipuler, mais d'accéder encore aux paramètres en rapport avec la réversibilité et qui requièrent cette valeur. Décrivons cette loi avec ses restrictions.

Loi de Nernst [44]

Dans tous les mécanismes réactionnels se rapportant aux systèmes conventionnels (parag.4.2.1 et 4.2.2.) figurent un oxydant, un réducteur et des électrons principalement.

La condition d'équilibre électrochimique qui lie ces systèmes diphasés s'exprime :

$$\sum \tilde{\nu} \tilde{\mu}_{i_M} = \sum \tilde{\nu} \tilde{\mu}_{i_S} \quad (11)$$

ou encore :

$$\sum \nu_i \tilde{\mu}_i + z e^- = 0 \quad (\Delta \tilde{\mu} = 0) \quad (12)$$

La somme des potentiels chimiques affectés de leur coefficient stoechiométrique respectif (ν) pour une espèce donnée i dans la phase métallique (M) est égale à celle des $\tilde{\mu}_i$ en solution (S). C'est équivalent à : la variation entre ces sommes est nulle [eq. (12)]. Ceci revient à dire que l'équilibre dynamique entre M et S est caractérisé par autant de charges qui s'écoulent dans le sens $M \rightarrow S$ qu'en sens inverse. Le flux net de charges est ainsi nul.

En combinant l'équation (1) avec l'équation (12), il vient :

$$\sum {}^M \Delta^S \mu_i + z F \Delta \Phi = 0$$

ou encore en considérant la tension relative, seule accessible, où $\Delta \Phi$ est remplacé par ΔE ou plus simplement par E , il résulte :

$$E = \frac{-\Delta \mu_i}{zF} \quad (13)$$

En remplaçant μ_i par son expression équivalente en fonction de l'activité d'une espèce i , soit μ_i par $\mu_i^\circ + RT \ln a_i$ (μ_i° = potentiel chimique standard) et dans le cas général d'une réaction de type < 12 > il résulte :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}^{\nu}}{a_{\text{red}}^{\mu}} \right) \quad (14)$$

où :

E_{eq} : Tension d'équilibre du système considéré relative à une référence donnée (en volts).

E° : Potentiel standard en volts ou tension normale égale à $-\frac{\Delta\mu_i^{\circ}}{zF}$ et rapportée à la même référence ($\Delta\mu_i^{\circ}$ exprime la différence des potentiels chimiques à l'état standard entre les produits et les réactifs de la réaction considérée affectés de leur coefficient stoechiométrique respectif).

R : Constante des gaz parfaits ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

T : Température absolue.

Z : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

a_{ox} et a_{red} : Activités de l'oxydant et du réducteur (et du proton quand il est présent). Le solvant considéré en excès est assimilé à une constante.

ν et μ : leur coefficient stoechiométrique respectif.

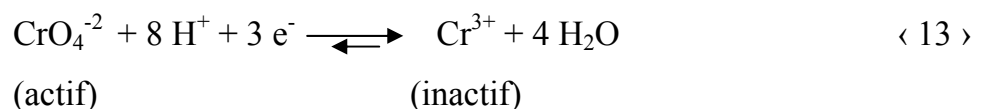
Quand un gaz est présent dans la réaction, c'est sa fugacité qui est prise en compte. Elle est intégrée (avec en exposant son coefficient stoechiométrique) dans le terme en log. L'équation (14) montre que lorsque le rapport post-logarithmique devient unitaire alors $E_{\text{eq}} = E^{\circ}$, autrement dit la tension normale et celle à l'équilibre sont confondues.

L'équation de Nernst peut également dériver de l'égalité des courants partiels [eq. (9)] en posant $\alpha + \beta = 1$ (voir plus loin) et en assimilant le rapport des ρ_c à E° . De plus amples détails sur l'équation de Nernst peuvent être puisés dans la littérature [31,32,44]. Ils sont d'un intérêt moindre pour ce travail. Par contre, l'attention doit être davantage focalisée sur les **restrictions** de cette loi qui rime avec « réversibilité » : plus elle est valable pour un système donné et plus il est réversible.

- Les tensions étant relatives à une référence puisque la mesure n'est accessible que pour un couple d'interfaces, il a bien fallu fixer un choix **arbitraire** pour un

premier système. Ce choix s'est porté sur l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) dont le potentiel E° est posé égal à 0.

- Le métal doit être **pur** pour que la valeur qui lui est attribuée soit effective.
- L'électrolyte doit être **pur** (sinon **purifié** par électrolyse...) car les impuretés organiques ou adsorptions diverses sont à l'origine de réactions secondaires concurrentielles qui modifient la vraie valeur de la tension.
- Le mécanisme réactionnel doit être parfaitement défini (réaction globale unique) afin que la mesure ou le calcul de E soient identifiés avec la nature d'un système donné.
- Cette loi $E = f(\ln \text{activités})$ est linéaire. Or l'activité des espèces n'est pas aisée à mesurer. Il serait donc préférable de substituer aux activités les concentrations. Or le tracé de $E = f(\ln |C|)$ s'écarte de la linéarité pour des solutions concentrées à cause du coefficient d'activité $\gamma \neq 1$ (ou $a \neq |C|$) et rend la loi caduque en toute rigueur. Cependant pour des solutions suffisamment diluées ($\leq 10^{-1}$ M en moyenne) où $\gamma \approx 1$, les activités peuvent être assimilées aux concentrations.
- Les conditions expérimentales (activités ou concentrations des espèces, notamment pression, température et pH) doivent être parfaitement cernées.
- **Tous** les constituants doivent être électroactifs, c'est-à-dire qu'ils doivent réagir avec une vitesse appréciable, en ce sens que leur concentration doit être **variable**. Si au moins une des espèces est électroinactive (vitesse très lente), la loi de Nernst s'exprimerait alors sans E° , mais avec une constante qui reste à définir et le terme $\frac{RT}{zF}$ serait différent. L'un des sens ne serait plus réversible. Exemple : le système redox Pt/ CrO_4^{-2} , Cr^{3+} correspond au mécanisme :



Cela ne correspond plus à un équilibre car le sens inverse possède une vitesse très faible et le dénominateur du terme logarithmique qui contient le réducteur $|\text{Cr}^{3+}|$ n'aurait plus de sens.

C'est aussi le cas quand l'un des constituants est trop dilué (loi dérivée mais non de Nernst) soit pour des concentrations $< 10^{-6}$ M en général. En conséquence, il faut éviter **une dilution excessive**.

- Enfin les tensions des systèmes redox (couple oxydoréducteur dissous) ne doivent pas chevaucher le domaine d'électroactivité correspondant au solvant qui doit rester inerte (assimilé à une constante) soit pour H_2O :

$$\underbrace{-0.06 pH}_{H_2O \text{ réagit par réduction}} \leq e \leq \underbrace{1.23 - 0.06 pH}_{H_2O \text{ réagit par oxydation}}$$

Tous ces points ont été exposés pour montrer les limites de la loi de Nernst d'une part et combien la réversibilité est un terme hypothétique [38].

- Pour une interface réversible, l'égalité des courants \vec{i}_{ox} et \overleftarrow{i}_{red} [éq. (9)] est évidemment symbolisée par un terme commun : i_0 appelé courant d'échange qui exprime la vitesse du flux constant de charges dans les deux sens à travers l'interface isolée et à l'équilibre [19,32]. Il suffit de substituer dans l'éq. (9) au terme $(\Delta\phi_{st})$, celui de E_{eq} . i_0 constitue une caractéristique thermodynamique d'un système réversible :

$$i_0 = zF \vec{\rho}_c |Red|_{el} \exp \frac{\alpha z F E_{eq}}{RT} = zF \overleftarrow{\rho}_c |Ox|_{el} \exp \frac{-\beta z F E_{eq}}{RT} \quad (15)$$

Mais il n'est accessible à la mesure que par méthodes cinétiques. Il dépend à la fois et des conditions expérimentales (concentrations, pressions, température, pH) et de la nature du système ($\rho_c, z, \alpha, \beta, E^\circ$).

4.4. NATURE DES INTERFACES IRREVERSIBLES

Comme première approche évidente : un système est irréversible s'il n'appartient pas aux deux groupes pré-décrits aux paragraphes 4.2.1. et 4.2.2., c'est-à-dire s'il n'est pas inclus dans la catégorie des systèmes conventionnels.

Avec les systèmes attaquables de n^o espèce, il suffit de considérer l'absence de l'espèce électroactive dissoute M^{z+} ou X^{z-} [qui devrait correspondre au solide à son contact (M ou MX)], pour que la tension de telles interfaces s'écarte de la valeur thermodynamique (de Nernst).

A titre d'exemples, les systèmes M/M^{z+} ($M' \neq M$) ou encore $M/ MX_{(ins)}/ X'$ ne sont pas conventionnels du moins initialement car si avec le temps M métal corrodable se trouve au contact d'un réactif corrosif, ce dernier le dissout plus au moins et des ions M^{z+} diffusent en solution, créant ainsi une interface dont la réversibilité a légèrement augmenté par rapport à l'état initial. Cependant, des réactifs pouvant donner naissance à des ions complexes par exemple $[MX_y]^{z-}$ (avec M issu de la dissolution du substrat) ou encore des réactifs conduisant à la formation de films passivants d'oxydes ou d'hydroxydes et qui occasionnent une résistance ohmique, ne favorisent pas l'émergence du couple M/ M^{z+} synonyme de plus grande réversibilité. De telles interfaces déplacent respectivement le potentiel de Nernst dans le sens négatif ou positif. Le cas de molécules gazeuses qui s'infiltreront dans les pores de solides poreux, ou qui s'adsorbent à la surface de M éloigne le système des conditions réversibles.

Quant aux systèmes inattaquables (métal inerte), si l'ion électroactif dans la solution (par exemple H^+ ou Cl^- ou OH^- ..) n'est pas au contact du gaz correspondant (H_2 ou Cl_2 ou O_2 .. respectivement) pour former un système à gaz, ou encore si l'ion oxydant ou réducteur est privé de son partenaire réducteur ou oxydant pour constituer un système redox, l'interface qui en résulte devient irréversible. Une telle interface est fonction à la fois de la nature de M et de S et de certaines conditions physiques (état de surface) et/ou expérimentales (concentrations et pressions souvent variables, agitation..) qui influent sur son degré d' (ir) réversibilité.

Le tableau (1) ci-dessous reflète la différence dans les valeurs de tensions stationnaires entre quelques systèmes réversibles et irréversibles.

Tableau.1: Valeurs des tensions pour quelques systèmes réversibles et irréversibles à substrat (métal) commun.

Métaux	E syst. rev. (V/ E.N.H.)	E syst. irrev. (V/ E.N.H.)
Pt	Pt/ Pt ²⁺ : 1.20 (a _{Pt} ²⁺ =1)	Pt/ PtO (pH=7) : 0.57
		Pt/ NaCl (3%) : 0.47
Ag	Ag/ Ag ⁺ : 0.80 (a=1)	Ag/ AgCl (pH=7) : 0.22
		Ag/ NaCl (3%) : 0.30
Ti	Ti/ Ti ²⁺ : -1.63 (a =1)	TiO ₃ / TiO ₂ (pH=7) : -0.50
		Ti/ NaCl (3%) : 0.37

La 1^o colonne est supposée obéir à la relation de Nernst à la différence de la seconde

4.5. CARACTERISTIQUES DES INTERFACES IRREVERSIBLES A L'ETAT ISOLE [37]

Puisqu'il y a intérêt à ce que toutes les interfaces conservent leur caractère réversible pour les qualités intrinsèques que cette notion revêt (paragraphe.4.3.), qu'est-ce qui peut compromettre ce critère ? Examinons leurs caractéristiques.

- Les **effets** traités dans le paragraphe précédent et qui modifient l'état physique initial de telles interfaces affectent sans cesse l'identité du système qui ne peut plus conserver un état originel constant. En un mot, s'il n'offre pas de critère de reproductibilité, il n'est plus fiable.
- L'état stationnaire s'instaure théoriquement au bout d'un temps infini [37]. En pratique, il est atteint après un temps beaucoup plus long qu'avec les systèmes réversibles. L'une des raisons fréquentes est que la solution en général ne contient pas de cations analogues à ceux de M quand il ne s'agit pas d'un simple solvant. En conséquence, une diffusion plus au moins lente (qui dépend de l'électropositivité de M) s'enclenche car l'état stationnaire impose au moins l'arrêt de la diffusion à sens

unique (de M vers S). L'obtention de ce palier s'avère souvent astreignante pour l'opérateur.

▪ Le mécanisme réactionnel n'est plus défini par une réaction unique, mais est déterminé par au moins deux réactions se produisant simultanément à travers la même interface : l'oxydation du métal (la plupart sont corrodables) en même temps que la réduction d'une espèce corrodante acceptrice d'électrons. Ces deux processus ciblent les **mêmes** sites actifs disséminés de façon régulière à travers toute la surface du métal, à défaut d'un site unique (métal pur). Certains auteurs [10,32] qualifient ces processus de « non concurrents » par opposition à « concurrents » où chaque réaction cible tel ou tel site. Ce dernier cas nécessite la connaissance des surfaces impliquées par chacun des processus et qui d'ailleurs varient dans le temps. Ce 2^{ème} cas est peu fréquent (par exemple dissolution d'un métal sous deux degrés d'oxydation distincts). Il sort du cadre de ce travail et ne sera pas considéré outre mesure. Ainsi un tel mécanisme à multi-étapes rend donc l'accès aux paramètres recherchés plus complexe (voir plus loin).

▪ Même quand il n'est traversé par aucun courant (à l'état isolé), un système irréversible n'est pas en équilibre thermodynamique. Chacun des deux processus précités (s'ils avaient été isolés) aurait eu sa propre tension thermodynamique. Mais comme ils coexistent dans un seul système, la tension de l'ensemble (deux processus simultanés) est en fait une combinaison intermédiaire entre les tensions thermodynamiques qui convergent vers une valeur commune : la plus élevée se réduit et la plus négative s'accroît après qu'un certain temps (assez long) se soit écoulé depuis l'immersion, soit à l'état stationnaire. Cette valeur de tension stable a reçu le nom de tension mixte ou de dissolution ou de corrosion (pour un matériau corrodable) et notée E_m ou E_{cor} en général [28]. A la différence de la tension de Nernst (système réversible), celle-ci n'est **pas calculable** car elle n'obéit à aucune loi théorique [10,37,45]. Cependant, elle est mesurable expérimentalement comme ce sera examiné ultérieurement.

A cause des effets décrits ci-dessus (état physique variable, paramètres tels la pression, l'agitationinstables), une telle tension est mal définie et peu reproductible d'une expérience à l'autre.

▪ Malgré l'absence de courant imposé par une source externe, un courant dit de corrosion i_{cor} (par analogie avec E_{cor}) se manifeste à travers l'interface. Il traduit le flux d'électrons équivalent pour assurer le déroulement des deux réactions simultanées mais inverses. Il est donc commun au couple de réactions. C'est un courant partiel dont la présence témoigne d'un processus global spontané entre les deux réactions partielles. Il a même module pour ces deux processus lorsque la tension est égale à E_{cor} . i_{cor} est une caractéristique du système irréversible au même titre que i_0 l'était pour celui réversible [45]. A l'instar de i_0 , et bien qu'il représente un paramètre correspondant à un système isolé, i_{cor} n'est accessible à la mesure qu'à partir de l'exploitation de la cinétique électrochimique [46].

4.6. NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA POLARISATION INTERFACIALE

La thermodynamique électrochimique permet de prévoir la possibilité ou non d'une transformation à une interface (représentée par une électrode dite test ou E_T), mais est impuissante à dire avec quelle vitesse elle se déroule. Or nous avons vu combien ce facteur était important dans ces processus. Ce rôle complémentaire est dévolu à la cinétique électrochimique [46,47].

Cette vitesse, exprimée par i , dépend de certains paramètres dont le principal est la tension E (relative car seule mesurable et qui nécessite donc une référence) correspondant à l'électrode E_T dès lors que si E varie i en fait de même et réciproquement.

Que i soit imposé c'est-à-dire un paramètre dont on fixe à souhait le pas de variation (ou variable indépendante) et E le paramètre dont on mesure l'effet de cette variation (ou variable dépendante) en un mot il s'agit de l'étude de $E = f(i)$ ou que l'on inverse la tendance soit $i = f(E)$, dans les deux cas le circuit doit être fermé et ce rôle est assuré par une 3^o électrode dite auxiliaire ou contre électrode C.E. inactive (se

référer au volet expérimental). De telles courbes s'intitulent « courbes intensité-potentiel » [47] dont le tracé relève de différentes techniques électrochimiques (voir aspect expérimental). A l'état stationnaire, il a été établi que $\vec{i}_{ox} = \overleftarrow{i}_{red}$ (avec \vec{i}_{ox} et $\overleftarrow{i}_{red} \neq 0$ mais $i_T = 0$) [48].

Si par exemple un courant quelconque i est imposé depuis une source externe à un système dans cet état, son effet sur les courants partiels \vec{i}_{ox} et \overleftarrow{i}_{red} (présents rappelons-le déjà à l'état isolé) va dépendre de son signe. En effet, si le courant imposé est positif ou anodique, il va accroître la valeur de i_{ox} lui-même > 0 . Par conséquent $|\vec{i}_{ox}|$ devient supérieur à $|\overleftarrow{i}_{red}|$. Si le courant imposé est négatif, il en résulte $|\overleftarrow{i}_{red}| > |\vec{i}_{ox}|$.

Sous ces conditions, la valeur initiale de la tension correspondant à l'état stationnaire $E_{(i=0)}$ (E_{eq} pour les systèmes réversibles et E_m ou E_{cor} pour ceux irréversibles) va varier par convention dans le même sens que i : E_i va croître si i croît et décroître si i diminue. On dit que le système est **polarisé** [20,33], c'est-à-dire que l'état stationnaire du système a été perturbé ou a subi un écart dans un sens ou l'autre.

Cette perturbation ou polarisation P agit « à contrario » de la vitesse i puisqu'elle traduit un effet retardateur sur le processus : P est d'autant élevée que i est faible dans l'absolu.

En comparant les processus de deux systèmes par exemple dans un diagramme $P-i$ que nous supposerons, par commodité, linéaire, soit :

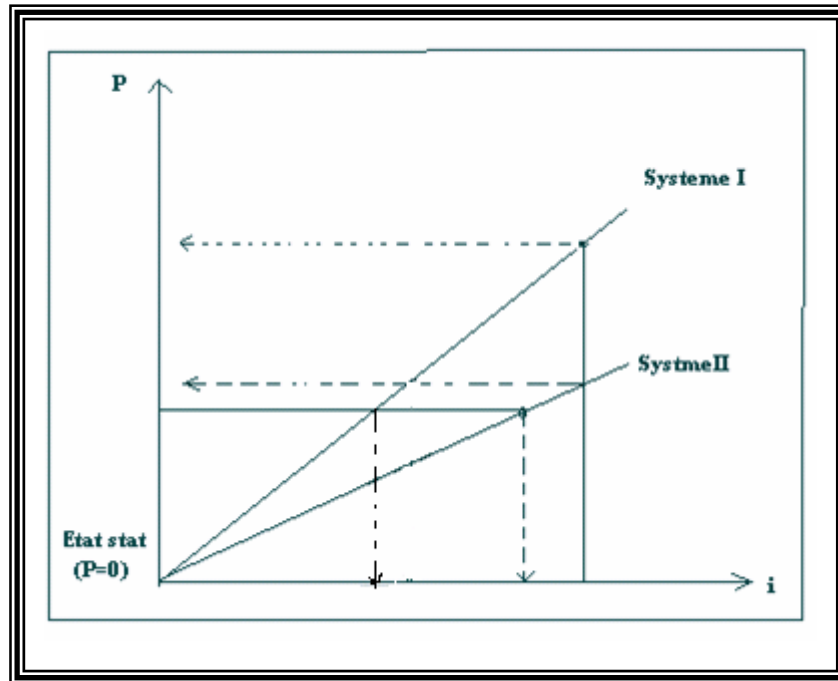


Figure 5 : Vitesses comparatives des processus de deux systèmes.

Pour un même i : $P_I > P_{II} \rightarrow$ le retard sur I est plus appréciable par rapport à II d'où $v_{II} > v_I$.

ou : pour un même P : $i_{II} > i_I \rightarrow v_{II} > v_I$ (on retrouve bien sûr le même résultat). La perturbation étant un écart de tension (et donc une tension), les pentes symbolisent (avec ces droites) une résistance.

La comparaison des profils des courbes de polarisation pour divers systèmes permet donc de comparer les vitesses des processus pour un même i ou une même valeur de la polarisation en sachant que ces vitesses sont liées à leur réversibilité.

Les effets retardateurs d'un processus électrochimique sont multiples. Excluons d'emblée celui dû à la cristallisation (ou phase de germination ou incorporation des cations dans le réseau cristallin) qui ne fait pas partie de ce travail. En conséquence, il est fait abstraction du régime cinétique où l'activation et la cristallisation sont en compétition. Un autre régime est plus fréquemment étudié : le régime d'activation/diffusion. Ce régime est caractérisé par plusieurs effets retardateurs (ou résistances) :

- Le transfert interfacial hétérogène ou activation.
- La diffusion de l'espèce depuis le sein de l'électrolyte jusqu'à la zone interfaciale.
- La chute ohmique de tension ($Re I$) dûe à la résistance de l'électrolyte lors du transport du courant dont les courbes équipotentielles peuvent être perturbées (phénomène de convexion).
- Les réactions secondaires qui alimentent ou consomment l'espèce électroactive [35]. Afin de faire en sorte que le processus se limite au seul transfert qui représente l'acte électrochimique à proprement parler, il faut donc évacuer les autres polarisations (ou tout au moins les rendre négligeables).

La diffusion peut être réduite, voir éliminée, par une agitation suffisante qui assure l'homogénéisation et le renouvellement immédiat des charges à l'interface. Sous ces conditions, les concentrations interfaciales $|Ox|_{el}$ et $|Red|_{el}$ peuvent être assimilées à celles du sein $|Ox|_0$ et $|Red|_0$ respectivement, c'est-à-dire aux concentrations à l'équilibre ou standard [eq. (4), (6), (7), (8), (9) et (15)].

La chute ohmique peut être minimisée en plaçant la référence le plus près possible de l'électrode test grâce à l'usage d'un tube capillaire qui réduit au maximum la quantité de solution entre les deux électrodes. De plus si un électrolyte support inerte est rajouté à la solution en quantité suffisante, il favorisera (voir conduira presque exclusivement) la conduction du courant grâce à une fluidité ou mobilité maximale des ions [34,49]. Inactif et plus concentré que l'espèce électroactive, cet électrolyte favorisera la reproductibilité des résultats. Il est bon de préciser que la présence d'un électrolyte support n'est pas nécessaire si la solution est très conductrice ($Re I =$ négligeable). Aujourd'hui certains potentiostats corrigent systématiquement cette chute ohmique [42,49].

Les réactions secondaires peuvent être évacuées ou neutralisées en veillant d'abord à la pureté maximale des produits, puis en utilisant des membranes sélectives et des substances qui réagissent avec les espèces parasites.

Sous ces conditions, le régime est supposé se réduire exclusivement à l'activation. Il est dit **pur**. Ce transfert est caractérisé par une réaction globale souvent

polyélectronique, somme de plusieurs étapes monoélectroniques dont l'une est déterminante car elle fixe par sa lenteur la vitesse du processus global. Elle est dite étape limitante. Le reste des étapes est considéré à l'équilibre (vitesse infinie). La présence de l'adsorption ou la désorption des produits et des étapes chimiques influentes est prise en compte dans le mécanisme [49].

Remarque : par opposition au qualificatif « pur », un régime à plusieurs étapes dont la vitesse est finie est dit « mixte ».

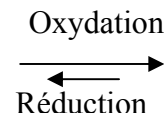
Examinons la polarisation en termes d'interfaces réversibles et irréversibles.

4.7. POLARISATION DES INTERFACES REVERSIBLES

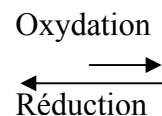
Sous l'effet du courant, la tension d'une interface réversible s'écarte dans un sens ou l'autre (suivant le signe de i) de sa valeur thermodynamique E_{th} . Elle prend une valeur E_i . L'écart entre ces deux tensions est désigné par le terme surtension notée η :

$$\eta = E_i - E_{th} \quad (16)$$

Si $i > 0$: $E_i > E_{th}$ et $\eta > 0$. L'oxydation est favorisée selon



Si $i < 0$: $E_i < E_{th}$ et $\eta < 0$. La réduction est assistée selon



L'équilibre stationnaire initial est rompu. Le système s'oxyde ou se réduit pour une densité de courant fixée et le profil $E_i (= \eta + E_{th}) = f(i)$ ou $\eta = f(i)$ à une constante près, va évoluer jusqu'à un palier plus ou moins horizontal : un nouvel état stationnaire, sous courant cette fois, s'instaure.

Deux facteurs d'influence de ces profils justifient la réversibilité des systèmes : l'ampleur des transferts (ou vitesse réactionnelle) et l'absence des modifications interfaciales physiques (ou impolarisabilité). Examinons ces deux aspects qualitatifs avant l'aspect quantitatif qui traite des paramètres à même de mesurer la réversibilité.

4.7.1. AMPLEUR DES TRANSFERT INTERFACIAUX

La richesse des transferts dépend de la vitesse de la réaction correspondante liée à la nature du système. La réaction est **rapide** dans le sens de l'oxydation ou sens anodique et dans le sens de la réduction ou sens cathodique. La courbe de polarisation $\eta = f(i)$ obéit à un profil symétrique conforme au schéma ci-après où une faible surtension η (ou tension E) correspond à un courant élevé (pente à l'origine faible voire nulle ou horizontale).

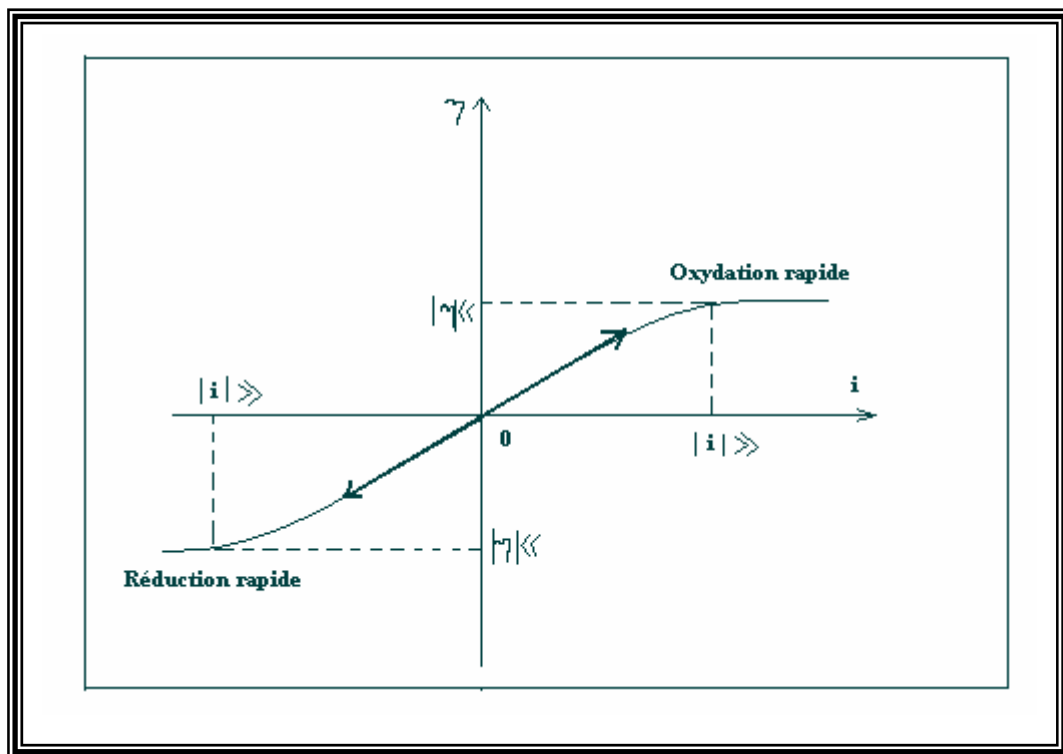


Figure 6 : Profil $\eta = f(i)$ symétrique : Oxydation et réduction rapides

Du fait que la marge d'évolution de la surtension soit étroite implique que le risque qu'un tel système atteigne la tension d'un autre soit peu probable (voire nul). Avec ces vitesses infinies, le système est en permanence en équilibre. C'est le cas de processus réactionnels correspondant aux électrodes utilisées comme références ou encore de métaux tels Cd, Sn et Pb. En vertu de ce qui a été établi sur les vitesses comparatives (Fig.5), plus la courbe est confondue avec l'axe des i , plus la vitesse s'accroît et plus le système est réversible.

Cette réversibilité peut se limiter à un seul sens quand une étape intermédiaire se manifeste : ainsi Ni (ou Fe ou Cr) nécessite des énergies de déshydratation puis de cristallisation (lors de la réduction) plus élevées par rapport au cuivre et qui ne compensent plus la dissolution rapide (assurée sans ces énergies). A cause de cette étape « retour » cathodique lente, la courbe devient dissymétrique (Fig 7(a)).

Un processus anodique lent provoqué par un dégagement d'oxygène aux surtensions élevées sur platine poli (Fig 7(b)) reflète une dissymétrie opposée.

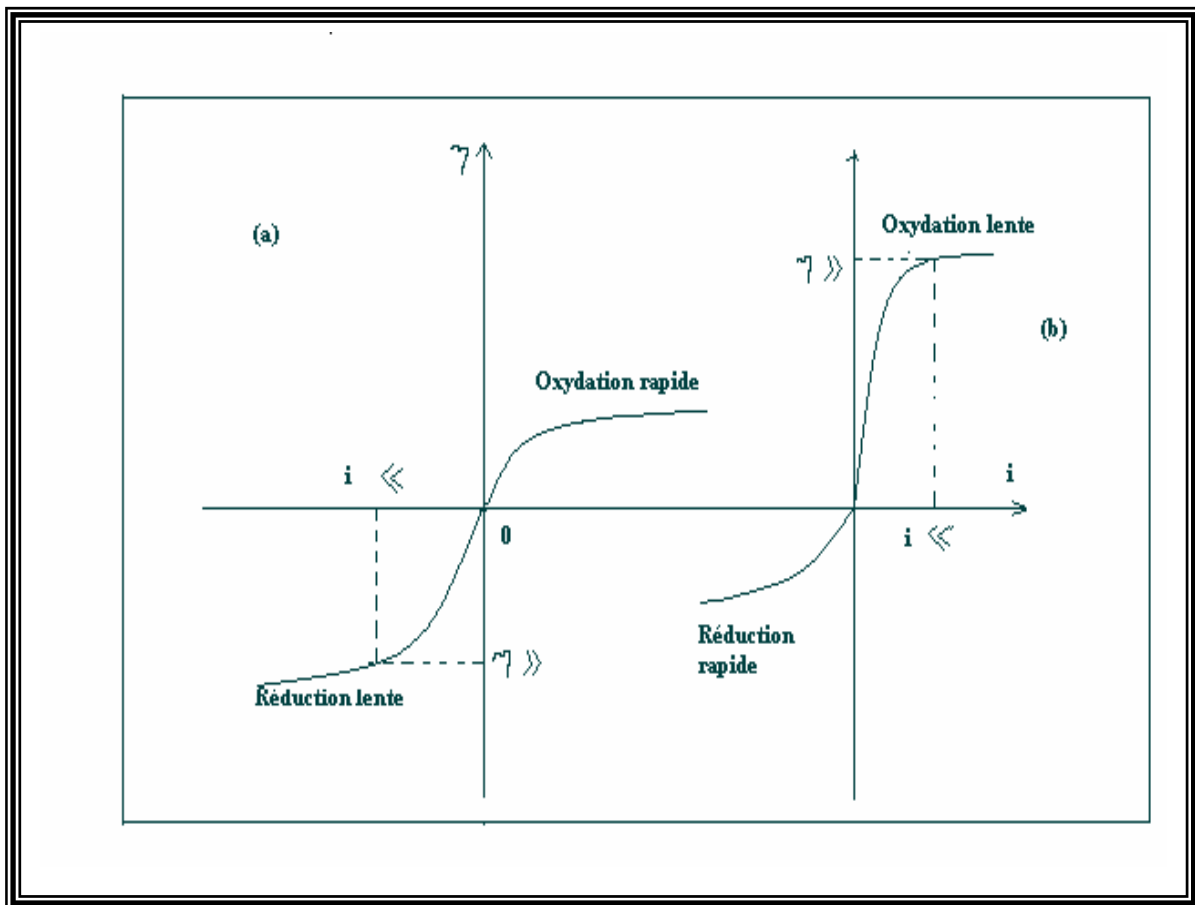


Figure 7 : Profils $\eta = f(i)$ dissymétriques : (a) réduction lente, (b) oxydation lente.

4.7.2. STABILITE DE LA NATURE PHYSIQUE INTERFACIALE INITIALE (IMPOLARISABILITE)

Après passage (courbe aller) puis rupture (courbe retour) du courant, le système reprend sa valeur stationnaire initiale $E_{(i=0)}$, conformément à la figure. 8 ci-dessous. Il n'atteint pas la tension d'un autre système où une autre réaction s'enclenche et risque

d'altérer la nature du système initial. Un tel système reste fidèle à son aspect originel [34].

Les courbes de polarisation aller et retour se superposent. Les processus anodique et cathodique sont successifs. De tels profils sont d'autant plus vrais que les polarisations sont réalisées au voisinage de l'équilibre (excitation minime du système en imposant soit un faible courant, soit une faible surtension), et dans des conditions expérimentales telles que la concentration interfaciale de l'espèce électroactive C soit suffisamment élevée (puisque la vitesse est fonction de C) et maintenue constante grâce à une agitation homogène. En effet, une concentration appréciable évite le phénomène supplémentaire déjà mentionné de la migration des ions depuis le sein de la solution vers l'interface ce qui se traduit par une instabilité de la surtension dont l'amplitude est grande même pour de petits courants (fluctuations, inflexions). Une concentration faible, par ailleurs, déplace la tension vers un domaine où l'interface subit des modifications, même si elle est réversible à l'origine. Exemple : le système $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ dans HCl **très dilué** quitte l'intervalle $-0.3 \text{ V/ECS} \leq E \leq 1.1 \text{ V/ECS}$ qui le caractérise pour devenir électrode à hydrogène ou à chlore [34].

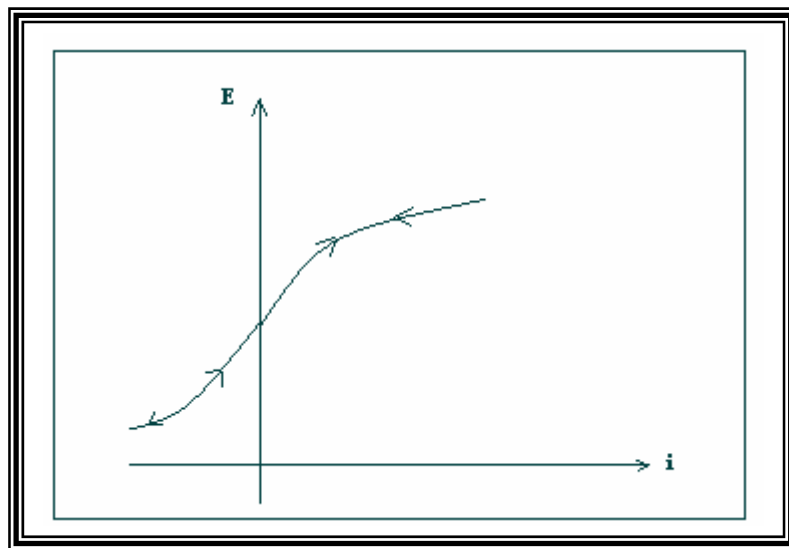


Figure 8 : Système impolarisable (une seule tension d'équilibre).

De tels systèmes (Fig.8) stables sont dits impolarisables, c'est-à-dire : ils ont une résistance qui tend vers zéro et la tension n'est pas altérée aisément par le passage

du courant, autrement dit sa valeur reste proche de celle de l'équilibre. Les charges s'écoulent sans rétention à travers l'interface.

4.7.3. ASPECT QUANTITATIF : MESURE DE LA REVERSIBILITE ABSOLUE ET RELATIVE DES SYSTEMES

La réversibilité absolue est celle qui intéresse un seul système ; elle est intrinsèque au système. Tandis que la réversibilité relative est un critère comparatif qui rend compte du degré de réversibilité entre plusieurs systèmes.

➤ PARAMETRE i_0

Avec l'approximation raisonnable ou plausible introduite précédemment et qui consistait à restreindre le régime cinétique à une activation ou transfert pur et en combinant les équations (10), (15) et (16), il résulte

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (17)$$

c'est la loi de Butler-Volmer qui relie i à η lors de la polarisation [13,44,50,51,52]. Elle contient le paramètre i_0 ou courant d'échange du système à l'état isolé. Sa valeur comparative pour plusieurs systèmes rend compte de leur réversibilité relative : plus i_0 est élevé, plus l'échange ou transfert des charges à l'équilibre est riche, moins l'électrode est polarisable et plus la réversibilité augmente [32]. L'étude de la polarisation peut être effectuée soit en présence d'un champ faible pour $\eta \leq 10$ mV ou si un courant faible est imposé (voisinage de l'équilibre) soit d'un champ appréciable (loin de l'équilibre) pour $\eta \geq 100$ mV et ce dans le but d'accéder à i_0 .

- Au voisinage de l'équilibre : En partant de l'équation (17), le développement en série de Taylor au 1^o ordre, et en supposant la somme $\alpha + \beta = 1$ dans le cas d'interfaces réversibles [34], conduit à une loi approchée de type Ohm :

$$\eta = \frac{RT}{zF i_0} i \quad (18)$$

Ainsi, dans ce domaine, le tracé linéaire de $\eta = f(i)$ donne une pente passant par l'origine qui contient i_0 déductible à condition que z soit connu. Le classement de deux ou plusieurs systèmes d'après la valeur de i_0 aboutit à une comparaison de leur réversibilité (voir résultats).

- Loin de l'équilibre : si le courant imposé est positif il favorise l'oxydation en amplifiant $\overrightarrow{i_{ox}}$ sans que $\overleftarrow{i_{red}}$ varie (ou l'inverse dans le cas d'un courant négatif). Si ce courant imposé est important au point de rendre l'autre $\leq 1\%$ du courant [15] cela revient à considérer le crochet de l'éq. (17) ≤ 0.01 . soit si $\alpha + \beta = 1$ il en résulte $|\eta| \geq \frac{0.118}{z}$ en volts ($|\eta| \approx 100$ mV pour $z = 1$). Ainsi dans ce domaine des hautes surtensions, l'un des deux courants de l'équation (17) peut être négligé (celui correspondant à la réaction non favorisée : $\overleftarrow{i_{red}}$ si i imposé est > 0 et $\overrightarrow{i_{ox}}$ si i imposé est < 0).

En réarrangeant la relation de Butler-Volmer ($\alpha + \beta = 1$) et en passant aux logarithmes népériens, il vient :

$$\text{Ln } i = a + b \eta \quad (19)$$

avec $a = \ln i_0$ et $b =$

$$\begin{cases} \frac{\alpha z F}{RT} : \text{ pour une oxydation} \\ -\frac{\beta z F}{RT} : \text{ pour une réduction.} \end{cases}$$

C'est la loi de Tafel supposée linéaire pour des surtensions élevées [29,39,53]. L'équation précédente indique que les deux processus (anodique et cathodique) ont un point d'intersection de coordonnées (e_{eq} , ou $\eta = 0$ et $\ln i = \ln i_0$). Le tracé semi-logarithmique de $\ln i = f(E$ ou $\eta)$ ci-dessous permet l'accès à i_0 [54,55]. Mais attention ! rappelons que i_0 ne dépend pas exclusivement de la nature du système, il dépend également de conditions expérimentales comme la concentration.

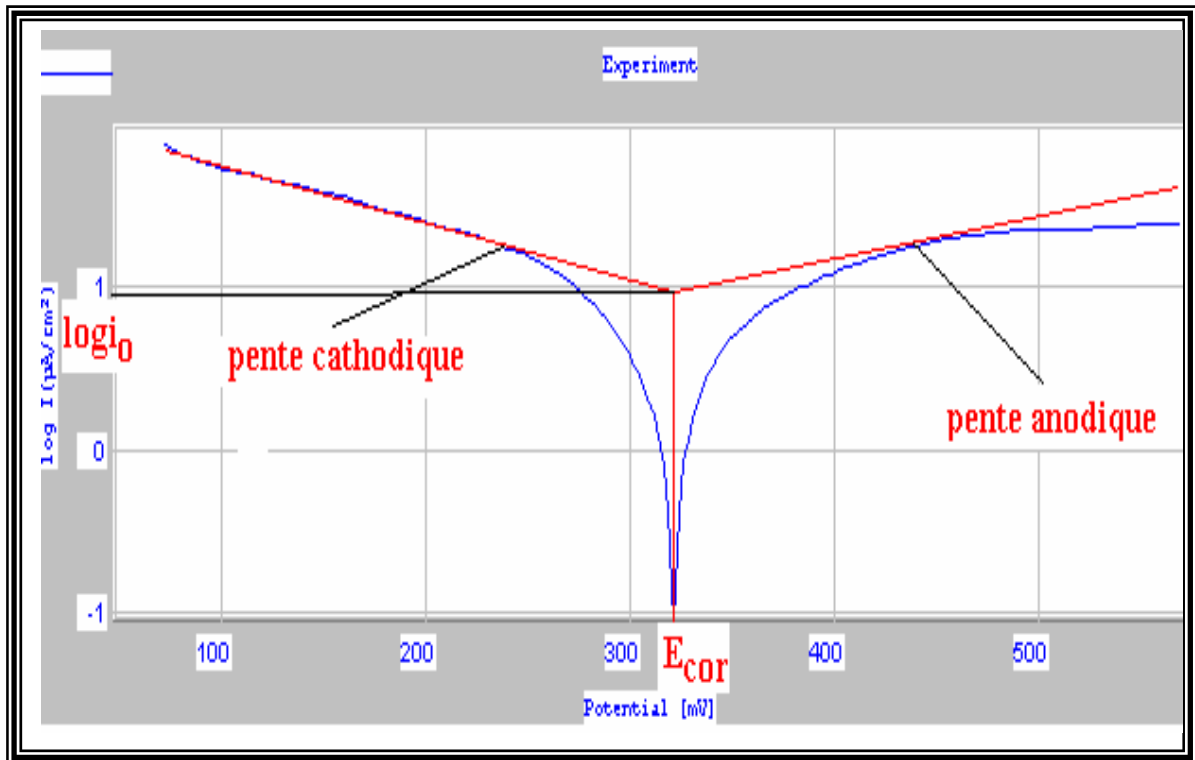


Figure 9 : Pentas de Tafel : accès à i_0 .

➤ COEFFICIENTS DE TRANSFERT α et β

Si z est connu : soit si le mécanisme est élucidé, soit quelquefois, si la valeur de z est révélée par le nombre de vagues (ou inflexions) reflétées par les branches des polarisations, les pentes de Tafel permettent alors de calculer α et β contenus dans le coefficient b précédent .

Si à présent la concentration devient un paramètre **variable** pour un système donné, il est alors possible d'accéder aux coefficients de transfert même **sans connaître z** .

En voici la démonstration.

A l'équilibre, tirons le rapport $\frac{|Ox|}{|Red|}$ de l'expression de Nernst où nous admettons que

les coefficients stoechiométriques sont tous égaux à 1 par souci de simplicité.

$\frac{|Ox|}{|Red|} = \exp \frac{zF}{RT} (E_{eq} - E^\circ)$. Elevons les deux membres à la puissance $-\beta$:

$$\exp \frac{-\beta z F}{RT} (E_{eq} - E^0) = \left[\frac{|Ox|}{|Red|} \right]^{-\beta} \quad (20)$$

Par ailleurs, réarrangeons l'équation (15) de manière à intégrer le terme entre parenthèses de l'équation (20) (on multiplie par $\exp^x \exp^{-x} (\equiv 1)$ où $x = \frac{\beta z F E^0}{RT}$) :

$$i_0 = z F \overleftarrow{\rho}_c |Ox| \exp \frac{-\beta z F}{RT} (E_{eq} - E^0) \exp \frac{-\beta z F E^0}{RT} \quad (21)$$

En combinant (20) et (21) par substitution de $\exp \frac{-\beta z F}{RT} (E_{eq} - E^0)$ par $\left[\frac{|Ox|}{|Red|} \right]^{-\beta}$, il résulte :

$$i_0 = z F \overleftarrow{\rho}_c |Ox| \left[\frac{|Ox|}{|Red|} \right]^{-\beta} \exp \frac{-\beta z F E^0}{RT} \quad (22)$$

Et en passant aux logarithmes népériens :

$$\ln i_0 = \ln z F \overleftarrow{\rho}_c - \frac{\beta z F E^0}{RT} + (1 - \beta) \ln |Ox| + \beta \ln |Red| \quad (23)$$

L'expression (23) peut être simplifiée en posant $k^\circ = \overleftarrow{\rho}_c \exp \frac{-\beta z F E^0}{RT}$ soit

$z F k^\circ = z F \overleftarrow{\rho}_c \exp \frac{-\beta z F E^0}{RT}$ puis $\ln z F k^\circ = \ln z F \overleftarrow{\rho}_c - \frac{\beta z F E^0}{RT}$. Il vient :

$$\underline{\ln i_0 = \ln z F k^\circ + (1 - \beta) \ln |Ox| + \beta \ln |Red|} \quad (24)$$

Les équations soulignées indiquent que, si par exemple la concentration $|Red|$ est maintenue constante (donc intégrée avec le terme en k° ou $\overleftarrow{\rho}_c$) ou si $|Red| = 1$ comme dans le cas d'un système M^{z+}/M (auquel cas $\ln |Red|$ s'annule), la seule variable serait alors $|Ox|$ et le tracé de $\ln i_0 = f(\ln |Ox|)$ conduit aux coefficients β et α (puisque $\alpha + \beta = 1$). Ou encore si la même démonstration est répétée avec α au lieu de β , le tracé de $\ln i_0 = f(|Red|)$ en maintenant $|Ox|$ constant aboutirait à α puis β .

Si aucune des deux concentrations n'est maintenue constante ou si $|Red| \neq 1$ comme dans le cas d'un système oxydoréducteur à l'état dissous il suffit de remanier l'équation (24) ci-dessus. En effet,

$$\ln i_0 = \ln zFk^\circ - \beta \ln|Ox| + \ln|Ox| + \beta \ln|Red|$$

puis
$$\ln \frac{i_0}{|Ox|} = \ln zFk^\circ + \beta \ln \left(\frac{|Red|}{|Ox|} \right) \quad (25)$$

le graphe de $\ln \left(\frac{i_0}{|Ox|} \right) = f \left[\ln \left(\frac{|Red|}{|Ox|} \right) \right]$ donne $\beta \left(\equiv \frac{d \ln \left(\frac{i_0}{|Ox|} \right)}{d \ln \left(\frac{|Red|}{|Ox|} \right)} \right)$.

Dans un système réversible, il est établi [10,14,32] que la somme des coefficients $\alpha + \beta$ est théoriquement égale à l'unité. Auquel cas la connaissance d'un des coefficients permet de déduire la valeur de l'autre par simple différence à 1. Ainsi lorsque α et β déterminés **séparément** ont une somme égale ou proche de 1, ce critère atteste alors de la réversibilité intrinsèque du système.

A titre d'exemple, Lewartowicz [32] a établi les valeurs de α et β pour les systèmes suivants (tableau 2).

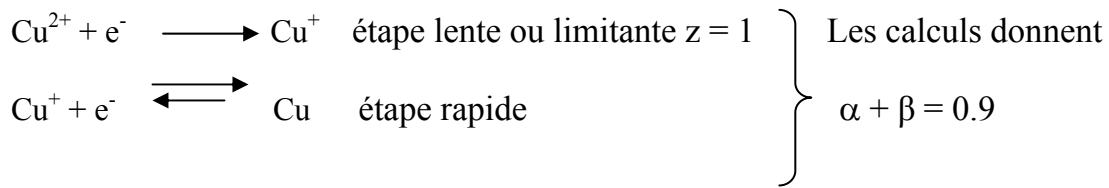
Tableau.2 : Coefficients de transfert de quelques systèmes réversibles ($\alpha + \beta = 1$)

Systèmes redox réversibles	α	β
Fe ⁺² /Fe ⁺³	0.48	0.52
Ce ⁺³ /Ce ⁺²	0.42	0.58
Quinone/ Hydroquinone	0.44	0.56

Remarque : Il arrive que, même pour des interfaces supposées réversibles d'après leur nature, la somme $\alpha + \beta$ s'écarte de l'unité. En effet, si l'on exclut les cas de mécanismes à étape unique (ou monoélectroniques) sans diffusion (voir analyse des courbes de polarisation) où cette somme avoisine 1, les mécanismes polyélectroniques (multi -étapes) intègrent souvent dans le processus global une étape limitante chimique ou électrochimique qui ne correspond pas au degré d'avancement de la réaction globale [56,57] (coefficient stoechiométrique \neq de 1). Exemple : considérons



Mais avec la dismutation du cuivre Cu^+ selon par exemple



La présence de la diffusion retardatrice est un autre critère qui dévie cette somme de l'unité et donc écarte le système de la réversibilité.

Une concentration de l'espèce électroactive faible influe sur α seul qui fluctue d'une expérience à l'autre ; de même dans le cas du dépôt de certains métaux, processus qui inclut l'étape de cristallisation « non symétrique » à celle de la dissolution.

Des solutions complexantes au contraire reflètent une valeur erronée de β . Enfin une altération chimique de l'électrode peut créer une chute ohmique parasite supplémentaire qui réduit cette somme par rapport à l'unité (cas de Al ou Mg au contact de H_2O qui s'oxyde). Dans la plupart des cas le principe de microréversibilité est remis en cause et α et β s'éloignent tous deux de la valeur médiane 0.5 qui caractérise la réversibilité idéale.

➤ RESISTANCE R_a

Au voisinage de l'équilibre une loi linéaire de type Ohm a été établie [eq. (18)].

Le rapport $\frac{\eta}{i}$ ayant les dimensions d'une résistance (de transfert interfacial), il indique quelle surtension un système requiert pour une densité de courant donnée, c'est-à-dire quelle est la **polarisabilité** du système ? Si la concentration risque de varier avec le courant, i_0 qui est fonction également de C peut en dépendre aussi. C'est pourquoi, il est préférable de considérer la résistance différentielle au voisinage de l'équilibre définie comme :

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{c=cte} = \frac{RT}{zFi_0} \quad (26)$$

Le paramètre R_a est donc une mesure de la polarisabilité d'un système : l'interface est d'autant polarisable (retient les charges), soit peu réversible, que R_a est élevé ou i_0 faible [58,59] et réciproquement si $R_a \rightarrow 0$. A la différence de i_0 , la déduction de R_a ne nécessite pas la connaissance de z . Elle s'exprime en $\Omega \cdot \text{unité de surface}$.

➤ **CONSTANTE DE VITESSE ρ_e :**

$\overrightarrow{\rho_e}$ (pour l'oxydation) ou $\overleftarrow{\rho_e}$ (pour la réduction) peuvent être déduits des expressions de i_0 [eq. (15)] si le reste des paramètres est accessible. ρ_e présente l'inconvénient de dépendre à la fois de paramètres expérimentaux (C et T) ainsi que de ceux liés à la nature du système (z , α ou β E_{eq} ou E° et i_0 bien sûr).

Cependant, il est possible de travailler à température constante (ambiante par exemple) et d'isoler le terme en concentration pour accéder à une constante qui soit seulement fonction de la nature du système. Comment ? Il suffit de remplacer E_{eq} par son expression de Nernst dans l'équation (15) et en sachant que $\alpha + \beta = 1$. Ce qui donne :

-pour l'oxydation :

$$i_0 = \left[zF \overrightarrow{\rho_e} \exp \frac{\alpha z F E^\circ}{RT} \right] |Ox|^\alpha |Red|^\beta .$$

- pour la réduction :

$$i_0 = \left[zF \overleftarrow{\rho_e} \exp \frac{-\beta z F E^\circ}{RT} \right] |Ox|^\alpha |Red|^\beta .$$

si l'on divise par zF les deux membres, il vient pour les deux équations :

$$\frac{i_0}{zF} = \frac{[]}{zF} |Ox|^\alpha |Red|^\beta .$$

Le rapport $\frac{[]}{zF} = \frac{i_0}{zF |Ox|^\alpha |Red|^\beta} = \overrightarrow{\rho_e} \exp \frac{\alpha z F E^\circ}{RT} = \overleftarrow{\rho_e} \exp \frac{-\beta z F E^\circ}{RT}$ n'est rien d'autre que

la constante k° apparue dans l'équation (24) ci-dessus. Elle est dénommée **constante de vitesse standard** qui s'exprime en $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ généralement. k° mesure la réversibilité d'un système [33]. C'est un critère relatif (ou comparatif) : plus k° est élevé et plus le système est réversible. k° peut être déterminé à partir des équations (24) ou (25) : il est

issu de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\ln i_0 = f(\ln|C|)$, à condition que z soit connu. Mais on peut aussi comparer la réversibilité à partir du paramètre ρ_e (clé : résultats).

Remarque : en reprenant l'équation (15) sur l'égalité des deux expressions de i_0 , il est possible de tirer E_{eq} en admettant que $\alpha + \beta = 1$. Et par identification du terme E° , il résulte :

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\overleftarrow{\rho}_c}{\overrightarrow{\rho}_c} \right) \quad (27)$$

Cette relation permet, si l'une des constantes de vitesse est connue, de déduire celle de la réaction opposée.

➤ VITESSE DES PROCESSUS ET REVERSIBILITE PAR EXPLOITATION DES COURBES DE POLARISATION

La comparaison des valeurs de i (vitesse) pour une même surtension ou de celles de η (effet retardateur) pour un même i pour différents systèmes à partir des courbes de polarisation permet de déduire le degré de réversibilité relative, d'un processus anodique ou cathodique à condition que l'interprétation des branches ne souffre d'aucune ambiguïté (profils continus). Ainsi plus i est élevé (même η) ou plus η est réduit (même i) et plus le système est réversible. En outre, la comparaison des deux branches à l'intérieur d'un même système fournit d'autres indications (voir résultats).

Par ailleurs, si la courbe $\log i = f(E \text{ ou } \eta)$ ne présente pas de linéarité dans la zone de Tafel, c'est que le régime cinétique inclut la diffusion qui exclut la relation valable en activation pure seulement, où la vitesse du processus est lente et celle de diffusion infinie dans ce cas. Lorsque des surtensions appréciables sont requises correspondant à des courants faibles et donc à un processus lent et que la droite de Tafel est évidente, c'est que le processus est peu réversible [15]. Ainsi l'exploitation (par comparaison surtout) des courbes de polarisation offre des indications supplémentaires sur la réversibilité des systèmes.

4.8. POLARISATION DES INTERFACES IRREVERSIBLES

En présence d'un courant issu d'une source externe, la tension E à l'état stationnaire d'une interface irréversible isolée soit E_m ou E_{cor} s'écarte dans le sens cathodique ou anodique (suivant le signe de i). Cet écart est dénommé polarisation notée π [46,47] :

$$\pi = E_i - E_{cor} \tag{28}$$

π présente les mêmes conventions de signe que pour η . Rappelons que deux réactions simultanées se déroulent : le corps donneur d'électrons (D) qui s'oxyde (généralement le métal) et le corps accepteur d'électrons (A) qui se réduit (souvent le proton ou l'eau en milieu aqueux).

Conformément à la figure ci-après, même en l'absence de courant imposé un courant de corrosion spontanée existe.

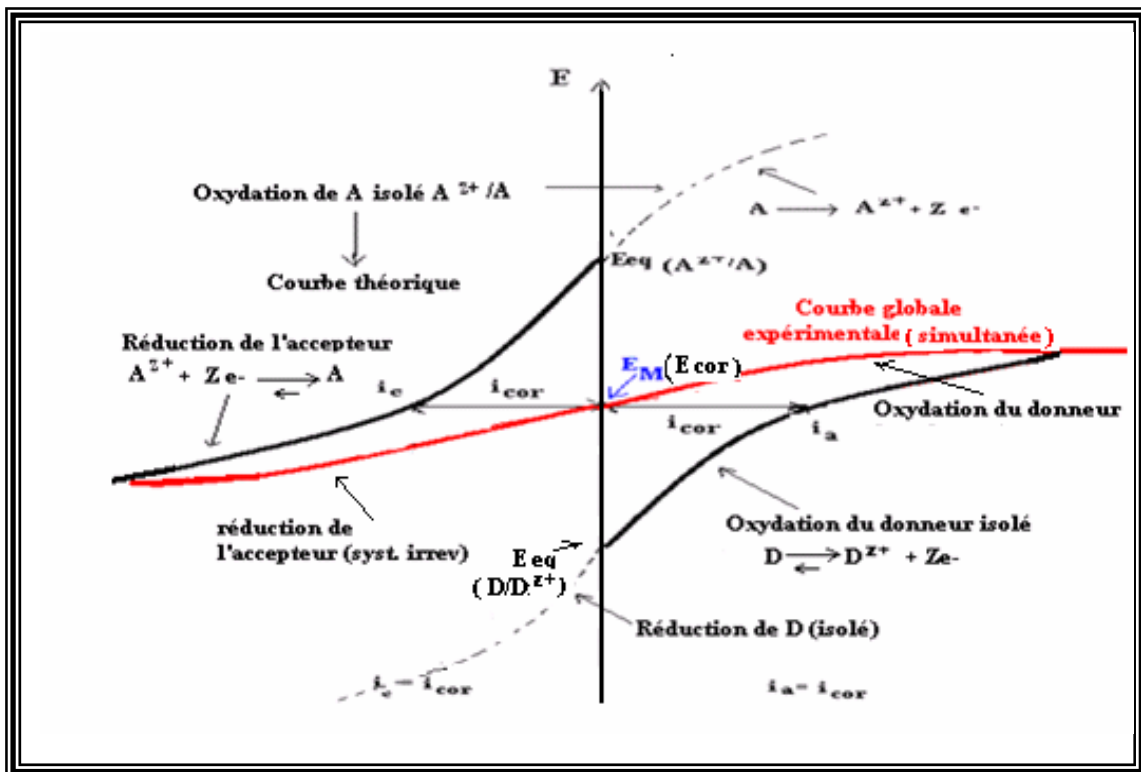


Figure 10 : Polarisation d'un système irréversible.

A la tension mixte ou E_{cor} , les deux courants de corrosion (anodique et cathodique) ont même module. Sous l'effet de i_{cor} , la réaction spontanée, tant que $E_{\text{eq}}(D^{z+}/D) \leq E \leq E_{\text{eq}}(A^{z+}/A)$, suivante a lieu :



La polarisation π va évoluer jusqu'à ce qu'un état stationnaire sous courant s'instaure.

Comme pour les systèmes réversibles, avant de traiter l'aspect quantitatif (paramètres qui mesurent l'((ir) réversibilité), examinons les deux critères qui justifient l'irréversibilité : l'ampleur des transferts interfaciaux et la présence des modifications interfaciales.

4.8.1. AMPLEUR DES TRANSFERTS INTERFACIAUX

La réaction est **lente** dans les sens anodique et cathodique conformément au schéma ci-dessous

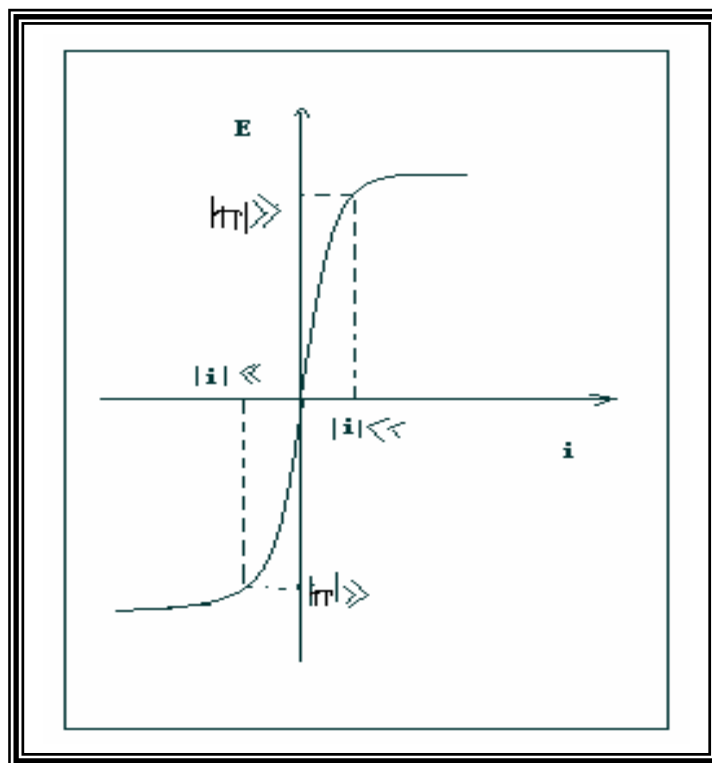


Figure 11 : Oxydation et réduction lentes.

Le profil est symétrique. Un courant faible subsiste même pour une polarisation π élevée. La pente à l'origine est de ce fait élevée et se rapproche d'une verticale. Plus la pente est redressée (parallèle à l'axe des E) et plus la vitesse (ou i) est faible et plus le système est irréversible. Dans de telles circonstances, la surtension enregistre souvent une instabilité dans les valeurs. Le cas idéal est représenté par des systèmes tels Pt (H₂)/H⁺ ou Hg (H₂)/ H⁺. Du fait que la surtension soit étendue, cela augmente le risque que la tension sous courant atteigne celle correspondant à un autre système réversible qui serait au contact du système initial (par exemple le solvant même à l'état de traces se manifeste alors par ses réactions). Bien qu'inertes initialement, Pt ou Hg n'interviennent qu'en dernier si la tension atteint leur domaine d'électroactivité respectifs. De tels systèmes sont dits « idéalement polarisables » [33].

L'irréversibilité peut concerner une seule branche (l'autre étant réversible). Ce cas a été décrit avec les systèmes réversibles antérieurs (s'y référer).

4.8.2. MODIFICATION PHYSIQUE INTERFACIALE (SYSTEME POLARISABLE)

La nature physique de l'interface est modifiée par rapport à son état initial par :

- Des dépôts solides (cristallisation de métaux étrangers au substrat de base, oxydes...)
- Des couches isolantes adsorbées (organiques et autres ions...)
- Des gaines gazeuses (H₂ cathodiquement, O₂ anodiquement...)
- Une étape supplémentaire (complexation, précipitation).

De tels systèmes sont soumis au moins à une deuxième réaction qui se superpose à la première : mécanisme à étapes multiples.

Après passage puis rupture du courant, de telles interfaces ne reprennent pas leur tension stationnaire initiale qu'elles avaient avant le passage de i .

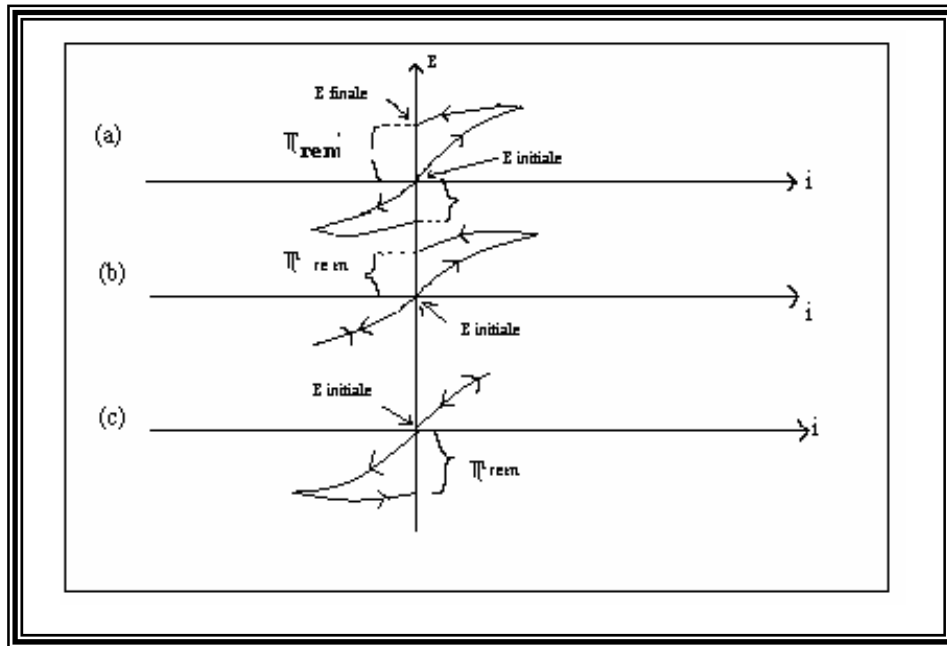


Figure 12 : Modification de la tension stationnaire de systèmes irréversibles

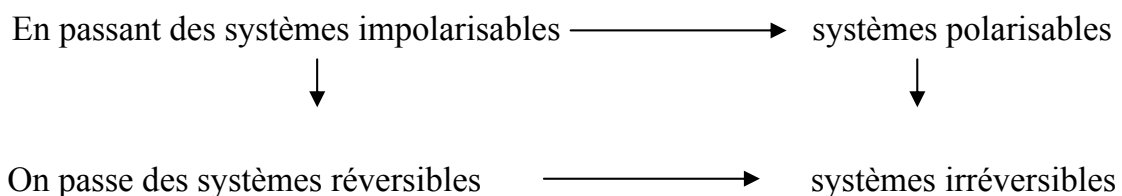
Les courbes de polarisations anodique et cathodique aller ne se superposent plus avec celles retour [fig.12 (a)] ou encore, la superposition se limite à un seul processus [fig.12 (b) et (c)].

Exemple : le système $\text{Pt (H}_2\text{)/ H}^+ \text{(Cl)}$ perd définitivement sa tension anodique initiale sous l'effet d'un dégagement de chlore gazeux tandis qu'un courant cathodique est sans effet sur le système.

On appelle polarisation rémanente, π_{rem} , l'écart entre les tensions initiale et finale [34] :

$$\pi_{rem} = E_f - E_i \quad (29)$$

Avec π_{rem} positive (ou anodique) si la nouvelle tension E_f est $> E_i$ et négative dans le cas contraire (cathodique).



La polarisabilité d'une interface augmente avec son irréversibilité et réciproquement (ce résultat a déjà été établi antérieurement avec les paramètres). Exemple : si le système Pt/ Fe^{2+} , Fe^{3+} + HCl très dilué est polarisé avec un faible courant, il se modifie pour devenir électrode à hydrogène ou à chlore. On est passé d'un système polarisable ou irréversible à un système impolarisable ou réversible.

Avec des métaux tels Cu ou Hg en présence du couple oxydoreducteur (Fe^{2+} , Fe^{3+}) l'inverse est observé : c'est-à-dire que le système réversible et impolarisable devient irréversible ou polarisable au contact du couple (H^+ , H_2).

Remarques :

1- La nouvelle tension E_f acquise après polarisation rémanente par un système peut s'annuler soit spontanément après coupure du courant (cas de Cu/ H_2SO_4 où Cu retient mal H_2 à sa surface), soit de façon provoquée, par exemple après une forte agitation (qui peut évacuer la couche gazeuse superficielle présente car vulnérable) ou après avoir fait varier la pression du gaz : on parle de **dépolarisation** et le système momentanément irréversible réintègre à-peu-près son état originel. Exemple : le système C_(gr)/ HCl (1N) polarisé cathodiquement acquiert une polarisation rémanente instable qui s'élimine par agitation (H_2 superficiel est évacué). Mais lorsqu'il est polarisé anodiquement, $\pi_{\text{rém}}$ (égale approximativement à $1V/ \text{ECS}$) résiste à l'agitation et il fonctionne désormais comme une électrode à chlore [34].

2- La polarisation rémanente peut se manifester seulement au-delà d'un certain seuil de courant : un système peut subir une légère polarisation (tout en étant agité pour que sa concentration interfaciale reste constante) de façon à demeurer au voisinage de l'équilibre. Son état stationnaire s'établit rapidement puis il retrouve son état initial sans aucune modification dès que cesse la perturbation. C'est le cas de systèmes tels Ni/ Ni^{2+} (SO_4^{2-}) polarisé cathodiquement et tant que $i \leq -0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$. Mais si $i > -0.5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ou si la concentration interfaciale varie, la polarisation rémanente se produit et traduit un état évolutif du système (instabilité). D'ailleurs, même un système irréversible par nature peut retrouver sa tension initiale (pas d'altération) s'il subit une variation d'énergie qui ne l'éloigne que peu de son état d'équilibre.

3- La nouvelle tension E_f acquise par un système suite à une polarisation rémanente peut correspondre à un équilibre reproductible [fig. 13 (a)] ci-dessous [34]. C'est le cas de systèmes tels Pt/ CuSO_4 : E_f appartient au nouveau système formé : Cu recouvre Pt et le nouveau système Cu/ Cu^{2+} apparaît. C'est encore le cas du système Ni/ H_2SO_4 ou NaOH qui se transforme en système à hydrogène sous l'effet d'une réaction cathodique ($2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2$).

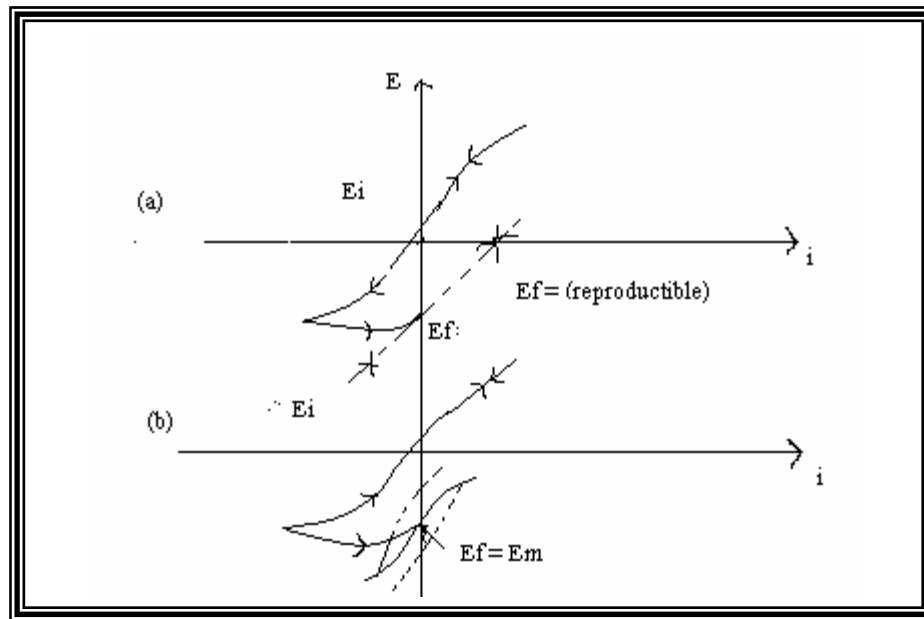


Figure 13 : Polarisation rémanente (a) reproductible ou (b) mixte.

E_f peut aussi correspondre à une tension mixte irréproducible [Fig. 13.(b)]. Exemple : Ni/ Ni^{2+} (SO_4^{2-}) à 0.1M, se convertit en Ni/ H_2 (système irréversible à processus simultané).

4.8.3.ASPECT QUANTITATIF : DETERMINATION DES PARAMETRES DES SYSTEMES IRREVERSIBLES

Pour des raisons pratiques et à l'instar d'un certain nombre d'auteurs, nous assimilerons π à η dans les notations qui vont suivre.

➤ **Paramètre i_{cor}** : Il joue le même rôle que i_0 (réservé aux systèmes réversibles). La loi de Butler–Volmer [eq. (17)] est remaniée et s'exprime dans ce cas où deux réactions simultanées se manifestent [10,44,50]:

$$i = i_{cor} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_c z_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (30)$$

Avec :

α_a : Coefficient de transfert de la réaction anodique du système donneur D/ D^{z+} (généralement le métal).

β_c : Coefficient de transfert de la réaction cathodique du système accepteur A/ A^{z+} (réactions du solvant ou ses ions en principe)

z_a et z_c : sont le nombre d'électrons respectifs mis en jeu dans ces réactions.

Evidemment ce qui a été rapporté sur i_0 à propos de sa valeur comparative quant à la réversibilité de n systèmes est reconduit ici. En outre, si l'intersection des deux pentes de Tafel pour déduire la valeur précise de i_{cor} s'avère souvent délicate à localiser [10,45,58] [Clé : Fig.9] simultanément, il est possible alors de se contenter de pentes plus accessibles séparément pour déduire i_{cor} , à condition que la pente linéaire au voisinage de E_{cor} (R_a) soit connue [28,45].

En effet, le développement en série de Taylor de l'équation (30) au voisinage de E_{cor} [54,59] et limité au 1^o ordre sachant que $b_a = \frac{\alpha_a z_a F}{RT}$ et $b_c = -\frac{\beta_c z_c F}{RT}$ aboutit à :

$$i_{cor} = \frac{1}{R_a} \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (31)$$

C'est l'équation de Stern et Geary [60,61]. Celle-ci nécessite une étude à la fois au voisinage de l'état isolé (pour accéder à R_a) et loin de l'équilibre (b_a et b_c).

➤ COEFFICIENTS DE TRANSFERT α_a et β_c

Dans les systèmes réversibles, les coefficients α et β concernent la même réaction et lorsque l'un est connu, l'autre est déduit de leur somme ($\alpha + \beta = 1$). De plus la loi de Nernst a pu être exploitée pour les déterminer sans même avoir z . Dans ce cas $\alpha + \beta \neq 1$ d'une part et la loi de Nernst ne peut plus prévaloir. Aussi l'accès à α_a et β_c

suppose impérativement la connaissance de z_a et z_c , soit le mécanisme, et ce à partir des quantités b_a et b_c ci-dessus. Leur détermination devrait vérifier que $\alpha + \beta \neq 1$.

➤ **RESISTANCE R_a :**

Ce qui a été établi concernant ce paramètre pour les systèmes réversibles est reconduit ici.

➤ **IRREVERSIBILITE PAR EXPLOITATION DES COURBES DE POLARISATION**

Les vitesses de deux ou plusieurs systèmes peuvent être comparées pour une même surtension en superposant les courbes ou en consultant les valeurs. (se référer au paragraphe. 4.7.3).

Il sera également opportun de comparer l'irréversibilité absolue et relative des systèmes en termes de polarisation rémanente.

Remarque :

Il serait intéressant de vérifier lorsqu'un système, irréversible par sa nature, demeure au voisinage de E_{cor} (peu polarisé) s'il peut être assimilé plus au moins à un système réversible. Dans ces conditions, ce qui a été exposé à propos des systèmes réversibles devrait se vérifier ici. (Les résultats seront à même d'y apporter une réponse).

Aspect experimental

ASPECT EXPERIMENTAL

L'aspect expérimental comporte, en général, deux volets essentiels : la description des équipements nécessaires pour assurer les expériences puis le mode de fonctionnement des différents instruments pour accéder aux mesures et partant, aux courbes et paramètres requis. Ces deux volets sont examinés dans ce chapitre.

I. MATERIEL REQUIS

Il se compose : des produits chimiques commerciaux et solutions préparées dérivant de ces produits, des électrodes, de la cellule avec ses accessoires et enfin des chaînes de mesures électrochimiques.

I.1. Produits chimiques commerciaux

Les produits chimiques utilisés sont de marque « Fluka ». Leur identité, degré de pureté, masse atomique, concentration(s) et destination sont consignés dans le tableau ci-après.

Tableau.1 : Produits chimiques à l'état brut

Nature des produits	Degré de pureté (%)	Masse atomique	Concentration(s)	Destination
FeCl ₂ .4H ₂ O (solide)	>99	198.81	0.1, 0.5 et 1M	Electrolyte actif
FeCl ₃ . 6H ₂ O (solide)		270.30	0.1, 0.5 et 1M	
CuSO ₄ . 5H ₂ O (solide)		249.68	0.1, 0.5 et 1M	
NiSO ₄ . 6H ₂ O (solide)		262.86	0.1, 0.5 et 1M	
H ₂ SO ₄ (liquide)	>96	98.08	1N	
Na ₂ SO ₄ (solide)	>99	142.04	0.2 et 0.5M	Electrolyte support 0.5M dans CuSO ₄ et 0.2M dans NiSO ₄
KCl (solide)	>99.5	74.56	0.5M	Electrolyte support incorporé avec Fe ²⁺ et Fe ³⁺
HCl (liquide)	>99.9	36.46	0.1M	Rinçage décapant de E.T
HC ₂ Cl ₃ (liquide)	>99	131.5	0.1M	Lavage purificateur de E.T
NaOH (solide)		40	0.375 M	Dégraissage électrolytique de E.T
Na ₂ CO ₃ (solide)	>99.5	105.99	0.472 M	Dégraissage électrolytique de E.T
H ₃ PO ₄ (liquide)	85	98	1 volume pour 2 volumes H ₂ O	Polissage électrolytique de E.T

I.2. Préparation des solutions

Le solvant aqueux, préparé au laboratoire sous forme d'eau bidistillée dont la mesure du pH affiche une valeur de 6.56, a servi à diluer les produits ci-dessus listés, aux concentrations requises. Les quantités correspondantes des composés à l'état solide ont été préalablement pesées au moyen d'une balance de précision avant d'être étendues jusqu'au volume nécessaire. Les composés liquides quant à eux, sont simplement dilués en ajustant soigneusement le volume correspondant avec le solvant.

Les produits chimiques destinés aux traitements de l'état de surface des échantillons sont imposés par les procédures classiques prescrites conformément à leurs propriétés aseptisantes, décapantes, électrolytiques...en vue d'une meilleure reproductibilité. Les électrolytes inertes accompagnant les espèces électroactives (électrolyte actif) facilitent leur mobilité grâce à des concentrations souvent appréciables, (voir tableau 1). Ils sont également imposés par la nature de ces espèces en comportant un anion commun : (K)Cl⁻ pour les espèces chlorurées et (Na₂)SO₄²⁻ pour celles sulfatées. Quant aux électrolytes actifs, ils ont été choisis de manière à former avec les métaux disponibles C_(gr), Cu et Ni des systèmes électrochimiques ayant une nomenclature variable (un système de 1^o espèce, un système redox et enfin un système mixte – voir théorie) et par conséquent, supposés présenter un degré de réversibilité variable. Ce que vérifieront nos résultats. Pour les systèmes dont l'influence de la concentration a été examinée, trois valeurs arbitraires de C (voir tableau), parmi les plus courantes (en électrochimie) mais distinctes, ont été retenues.

I.3. Electrodes

En électrochimie, d'une manière générale, un montage est limité à **deux** électrodes soit pour effectuer des mesures thermodynamiques de tension E de systèmes M/ S à l'état isolé, où l'échantillon (métal en général) constitue l'électrode à tester ou de travail symbolisée par E.T et la valeur de E ne peut être que relative à une deuxième interface particulière prise comme référence (consulter la théorie) et notée

E.R. (ou REF parfois) ; soit pour constituer une pile (générateur de courant ou chaîne galvanique) dont on veut étudier le fonctionnement et dans ce cas, les deux électrodes (anode et cathode ou pôle - et +) vont constituer un couple galvanique. C'est aussi le cas lorsque la réaction électrochimique à l'interface sous étude est caractérisée par une vitesse négligeable (le courant qui la traverse est extrêmement faible) [62].

Ces deux aspects (mesure de la tension ou couple galvanique) peuvent ne pas être dissociés, mais au contraire combinés en quelque sorte dans un montage à **trois** électrodes : E.T, E.R et une 3^o électrode dite auxiliaire ou contre électrode symbolisée par C.E. En effet, la tension de E.T. (seule électrode d'intérêt) est toujours mesurée relativement à E.R. ; tandis qu'un courant circule entre E.T et C.E ; sauf qu'à la différence du couple galvanique (générateur) précédent, le tandem E.T. – C.E., grâce à un potentiomètre ou mieux potentiostat (plus automatisé et donc plus pratique), est engagé dans un circuit type « récepteur » (ou cellule ou chaîne électrolytique) en opposition, c'est-à-dire qui inverse la tendance génératrice de courant en réceptrice (réaction opposée à celle spontanée d'une pile). Ces trois électrodes sont à présent décrites en se focalisant sur le rôle de la plus importante : E.T.

I.3.1. Electrode de référence (E.R)

Dans la plupart des cas et pour des raisons pratiques, l'électrode de référence est au calomel saturé (ou E.C.S.), c'est-à-dire une solution aqueuse saturée en chlorure de potassium au contact d'une pâte de chlorure mercureux recouvrant du mercure. Une allonge (capillaire de Luggin ou siphon) permet d'assurer la jonction avec l'électrolyte. Sa forme éfilée est prévue de façon à ne pas perturber les lignes équipotentielles [15] du courant. Néanmoins, la présence d'un électrolyte support dispense déjà de cette condition. L'électrode de référence est une électrode commerciale de marque Tacussel, c'est pourquoi nous ne nous étendrons pas outre mesure sur sa description.

Pour minimiser la chute de tension ohmique due au passage de i dans l'électrolyte (qui oppose une résistance), E.R. est disposée tout contre E.T. De la sorte, la tension est mesurée au sein même de la zone interfaciale, seule d'intérêt.

I.3.2. Electrode auxiliaire (C.E)

Elle est généralement constituée d'un matériau inerte servant seulement à échanger les électrons entre les deux interfaces à travers le circuit externe. C.E doit présenter certaines spécificités pour que l'intérêt soit exclusivement concentré sur les variations de E.T. La surface de C.E exposée à l'électrolyte doit être suffisamment grande primo pour uniformiser au mieux le passage du courant ; et secundo afin qu'elle soit peu polarisable ($E_{C.E}$ constant) ou inactive par rapport à E.T. En effet, pour que le rôle de C.E soit limité à fermer le circuit, en assurant le flux d'électrons transmis à la chaîne électrolytique, la vitesse réactionnelle au niveau de C.E doit être très élevée comparativement à E.T pour éviter qu'elle n'engendre un effet retardateur préjudiciable au processus. Ainsi avec une vitesse faible à travers l'interface E.T/ solution, la cinétique globale se confond avec celle de cette interface. Evidemment cela dépend donc de la nature de E.T. Si ça n'est pas le cas (vitesse de E.T appréciable relativement à celle de C.E) alors la condition Surface $(C.E) \gg S_{(E.T)}$ doit être satisfaite impérativement.

Deux contre-électrodes ont été utilisées :

- l'une en carbone graphite : cylindre de 5 mm de diamètre immergé dans la solution avec une hauteur de 35 mm, de sorte que la surface exposée atteigne 5.7cm^2 approximativement.
- L'autre en platine : fil de 10 mm de long et 1 mm de section formant une surface voisine de 0.32cm^2 .

I.3.3. Electrode de travail (E.T.)

Sont traitées dans cette section : leur nature, élaboration, la préparation de leur état de surface et leur visualisation micrographique

❖ Nature des matériaux

Notre choix s'est porté sur le carbone graphite, le cuivre et le nickel. Ce choix est d'abord imposé pour des raisons de disponibilité. Cependant, il s'avère d'emblée convenir à notre travail dès lors qu'il permet de couvrir à priori (supposition à

confirmer par les résultats) l'ensemble des systèmes programmés sur le plan du degré de leur réversibilité, à savoir : totale, partielle et exclue.

Ces trois matériaux sont de pureté presque absolue égale à 99.99% (% en masse). Le carbone graphite et le cuivre sont des échantillons commerciaux d'origine française tandis que le nickel a été proposé gracieusement par le Haut Commissariat à la Recherche (H.C.R.). Le graphite et le cuivre sont des bâtonnets cylindriques chacun de diamètre égal à 5 mm. Le nickel se présente sous forme de billes (sphériques) de diamètre de 11 mm.

❖ Elaboration des électrodes

L'échantillon est scellé à un fil de cuivre assurant le contact électrique avec le circuit extérieur. Le fil est isolé de la solution grâce à une gaine en plastique. A l'exception de la surface de base circulaire exposée à la solution, le reste du cylindre est isolé par enrobage dans une résine thermodurcissable. Le schéma de E.T est esquissé dans la **Fig.1** suivante :

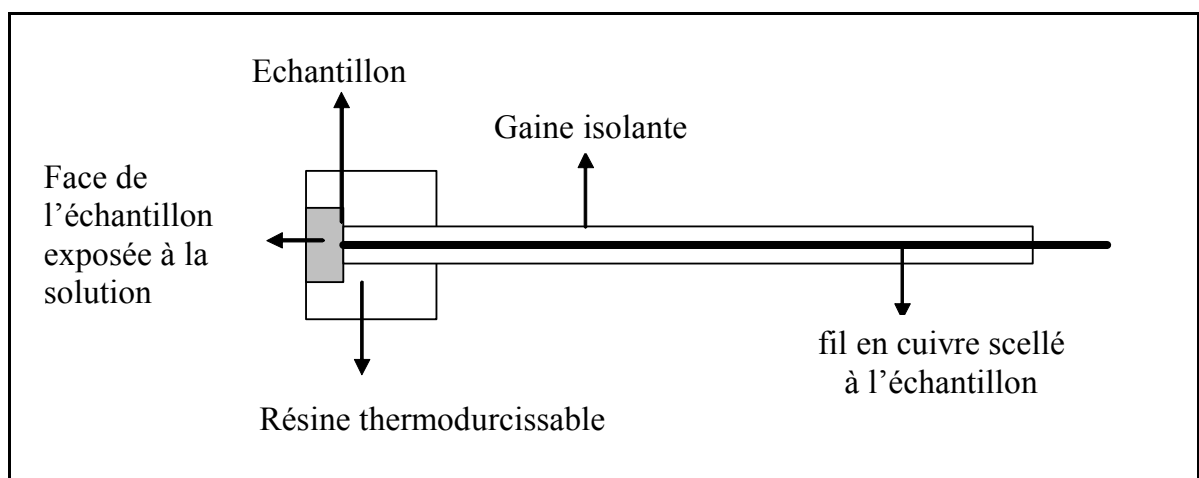


Figure 1 : Schéma de l'élaboration des électrodes de travail.

❖ Préparation de l'état de surface des électrodes :

Une fois élaborée, la surface active de E.T est soumise aux opérations successives de pré-traitement ci-dessous et ce avant chaque essai, par souci de reproductibilité des résultats.

-
- Polissage mécanique au moyen d'une polisseuse de marque Presi Mecapol 2B munie d'un disque rotatif revêtu de papier abrasif de granulométrie décroissante (240 à 1200 μ) refroidi en permanence sous un filet d'eau. Le polissage est ensuite affiné sur feutrine imbibée d'une suspension d'alumine de 1 μ m.
 - Rinçage dans H₂O distillée (élimination des matières abrasives) puis dans du trichloréthylène (action dégraissante).
 - Séchage à l'air comprimé ou au papier filtre.
 - Dégraissage électrolytique (voir Fig.2) : l'échantillon est placé comme cathode dans une solution chaude (50°C) de NaOH + Na₂CO₃ pendant deux minutes avec une densité de courant de 4 A.dm² (action de saponification des OH⁻ qui décomposent et éliminent les impuretés organiques + action mécanique de l'hydrogène).
 - Dégazage (sans retirer les électrodes) à 60°C dans H₂O distillée soumise à un barbotage d'azote pour évacuer l'hydrogène infiltré dans les pores lors du dégraissage.
 - Polissage électrolytique (Fig.2) avec l'échantillon (Cu ou Ni) pris comme anode immergée dans un bain peu hydraté (consulter le tabl.1) pendant une minute avec la même densité de courant que lors du dégraissage. Ce polissage a pour objet de réduire l'écaillage dû aux pré-traitements métallurgiques et mécaniques préliminaires. Une couche visqueuse anodique (observée effectivement) se forme initialement. Elle est accompagnée d'un film très mince d'oxyde dont l'appréciation est d'un intérêt moindre pour ce travail. Ces effets sont suivis d'une dissolution sélective (réduction des dénivellations par diffusion ionique plus intense dans les creux) connue sous le nom « d'effet de pointe ». Le polissage sous cette densité de courant aboutit à une texture cristalline lisse (peu oxydée) mais non brillante (qui serait trop oxydée dans ce cas par un courant beaucoup plus élevé) [63,64,65].
 - Rinçage dans HCl à 10% à froid pour éliminer les oxydes précédents puis dans H₂O distillée et finalement dans la solution d'étude avant d'insérer E.T dans la cellule.
 - Dans le cas du cuivre, un traitement particulier supplémentaire est préconisé : Dépôt cathodique sous intensité de 10 mA pendant 5 mn avec une anode auxiliaire de grande surface (Cu étant immergé dans CuSO₄ à la concentration d'étude + Na₂SO₄).

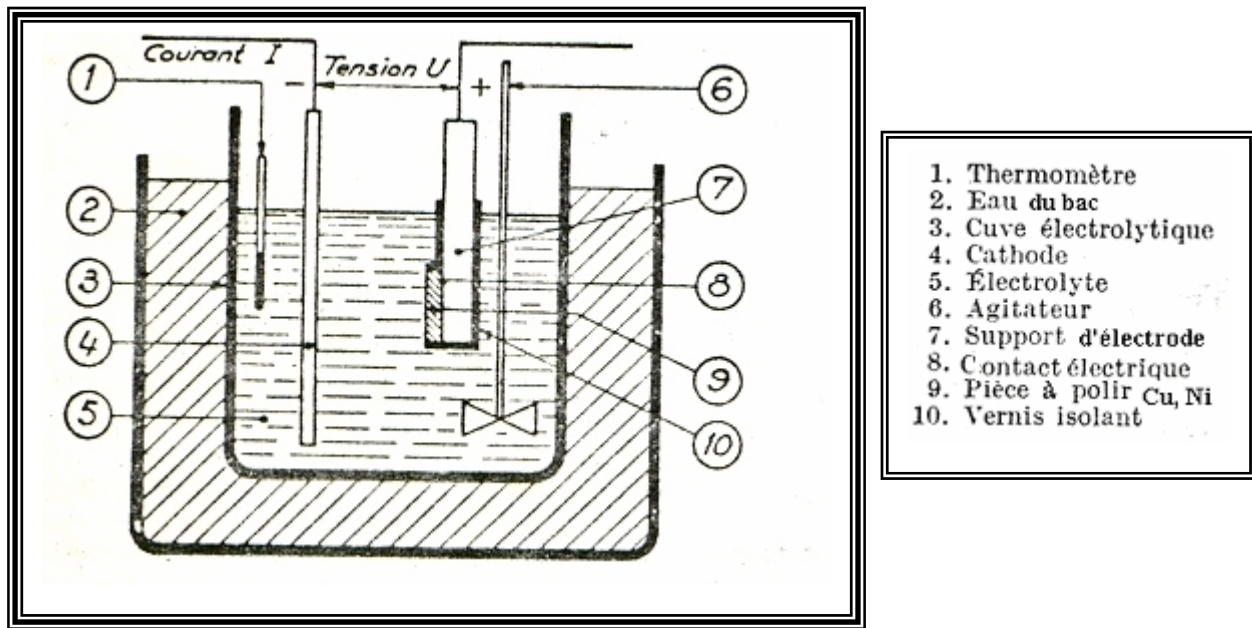


Figure 2 : Chaîne pour le dégraissage et polissage électrolytiques

❖ Examen micrographique

Celui-ci a été réalisé sur les surfaces de Cu et Ni afin de contrôler l'état des surfaces, particulièrement après leur polissage, grâce à un microscope optique de marque Zeiss. Puis les échantillons observés ont été photographiés à l'aide d'un appareil numérique. Si l'examen s'avère non satisfaisant (traitement insuffisant ou impropre), la procédure est répétée autant de fois que nécessaire. Les reproductions sont présentées à la fin de cette section.

Leur examen révèle : une surface de nickel homogène (photo 1), tandis que la photo 2 présente, une surface de cuivre après polissage électrolytique laissant apparaître la texture cristalline du métal.

I.4. Cellule de mesures avec ses accessoires

I.4.1. La cellule

Il s'agit d'un cylindre classique en verre pyrex de 250 ml de contenance, à double paroi pour permettre la circulation d'un courant d'eau. Elle est munie d'un couvercle à cinq rodages pour admettre les trois électrodes, le thermomètre et le flexible acheminant l'azote à l'intérieur de la solution. La cellule est reliée au bac rempli d'eau grâce à un circuit fermé.

I.4.2. Ses accessoires

❖ Thermostat

Un thermostat couplé à une résistance chauffante plongée dans le bac permet d'ajuster puis de maintenir constante la température du flux d'eau (25°C) circulant en permanence entre les parois de la cellule sous pression atmosphérique.

❖ Agitateur magnétique

L'homogénéisation en tout point de la solution est assurée grâce à un agitateur magnétique de marque Gallenkamp sur lequel repose la cellule, celui-ci entraîne la rotation régulière et permanente d'un barreau magnétique tapissant le fond de la cellule et minimisant ainsi les phénomènes diffusionnels gênants [34,66] en assurant un régime hydrodynamique reproductible grâce à une vitesse adéquate : ni trop lente (présence alors d'un gradient de concentration et donc de diffusion), ni excessive (perturbation des lectures à cause des bulles- fluctuations). Avec des concentrations interfaciales constantes, l'état stationnaire est plus rapide à établir.

I.5. Chaînes de mesures électrochimiques

Deux chaînes de mesure ont été sollicitées selon la nature des expériences. Elles sont reproduites dans les figures 3 et 4.

I.5.1. Chaîne de type E.G.G. pilotée manuellement

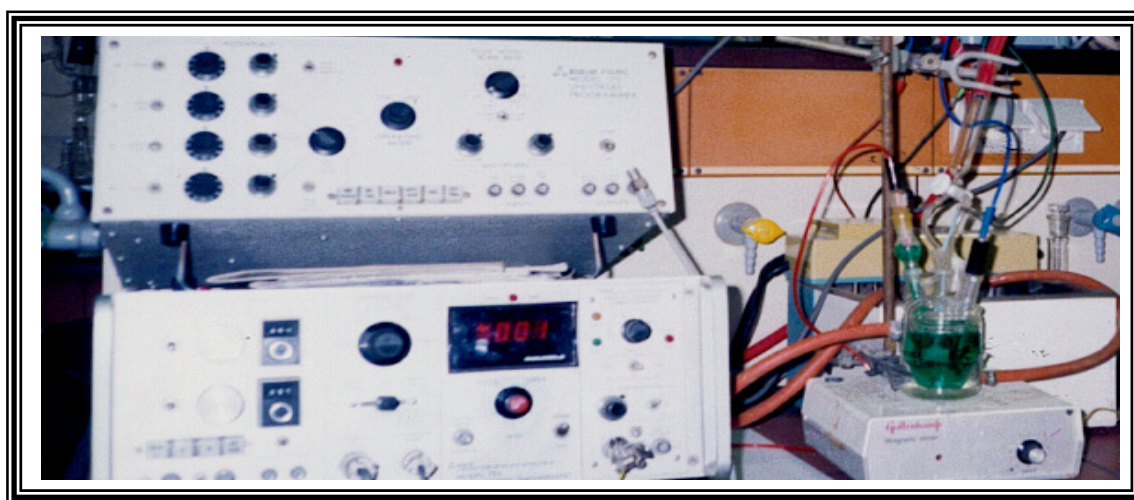


Figure 3 : Reproduction de la chaîne de mesure de type E.G.G.

Cette prise de vue exhibe les éléments suivants :

- Un potentiostat/ galvanostat de type E.G.G. P.A.R. modèle 173 (incluant le modèle 378 « électromètre probe ») permettant d'imposer le potentiel et de lire le courant correspondant et réciproquement.
- Un convertisseur (modèle 376) des courants linéaires en courants logarithmiques, relié au potentiostat.
- La cellule pré-décrite dont les électrodes sont également connectées au potentiostat. Cette chaîne a assuré les divers pré-traitements électriques des électrodes en imposant soit un courant négatif (dégraissage) soit positif (polissage).

I.5.2. Chaîne de type « Voltalab Radiometer Analytical » pilotée automatiquement



Figure 4 : Vue d'ensemble de la chaîne « Voltalab Radiometer Analytical ».

L'ensemble « Voltalab Radiometer Analytical » est constitué d'un potentiostat de type P.G.P. 201. Il est piloté par un logiciel Voltmaster 4.0 permettant le tracé automatique des courbes expérimentales de polarisation correspondant aux variations de E et i et qui aboutit à la déduction des valeurs des paramètres électrocinétiques requis.

II. PROCEDURES EXPERIMENTALES

Elles s'articulent autour de deux étapes consécutives : une étape préparatoire des différents éléments expérimentaux mis en place et qui constituent le dispositif expérimental de mesures, réglés de façon à satisfaire au mieux aux conditions requises.

Une 2^o étape succède à celle-ci. Elle décrit les méthodes d'accès aux mesures proprement dites et que nous désignerons par le terme « profils expérimentaux ».

II.1. Installation et contrôle des équipements

Il est impératif d'exécuter successivement les opérations standard suivantes préalablement à toute expérience.

- Le bac est rempli d'eau portée à la température souhaitée grâce à la résistance chauffante.
- La cellule avec ses accessoires (électrodes, thermomètre, flexible d'azote et barreau magnétique) sont rincées avec la solution d'étude avant d'y insérer les accessoires.
- 100 ml de solution électrolytique (volume toujours identique par souci de reproductibilité) sont introduits dans la cellule.
- L'agitateur est enclenché à la vitesse requise.
- Le thermostat est réglé à 25°C. La température est contrôlée régulièrement grâce au thermomètre destiné à cet effet. Elle est réajustée au besoin.
- La solution en milieu désaéré est désoxygénée par admission d'azote acheminé à travers son flexible. Ce barbotage gazeux évacue l'oxygène de l'air dissous initialement dans la solution grâce à un fort débit pendant les quinze premières minutes qui précèdent l'expérience. Puis un flux d'entretien plus faible est maintenu tout au long des essais pour dissuader toute infiltration ultérieure (l'étanchéité n'étant jamais absolue). L'oxygène constitue un facteur d'instabilité et donc d'irréproductibilité des mesures.
- La chaîne électrochimique est chauffée, préalablement programmée puis connectée électriquement aux autres éléments concernés.
- A moins que le circuit reste ouvert ($i=0$) (études thermodynamiques), celui-ci est fermé ($i \neq 0$) à l'instant où l'expérience s'amorce.

II.2. Profils expérimentaux

Ils sont soit **communs** à toute manipulation ultérieure, indépendamment de sa nature, et représentent une phase préliminaire en même temps que déterminante ; soit **spécifiques** en fonction des objectifs assignés. Ces profils sont donc décrits séparément.

II.2.1. Manipulation préalable : mesure du potentiel libre stationnaire

Quels que soient les objectifs (corrosion, électrolyse, production d'énergie ... par tracé intentio ou potentiodynamique des courbes de polarisations, loin ou au voisinage de l'équilibre ...) et la méthode (intentio ou potentiostatique) ciblés, l'accès à la valeur du potentiel libre stationnaire est **préalable** pour cerner les limites du potentiel à imposer lors des polarisations, lesquelles limites sont généralement équidistantes de part et d'autre de cette valeur d'équilibre (domaines cathodique et anodique).

La chaîne constituée par le montage à deux électrodes (E.T + E.R – évoqué antérieurement) permet d'enregistrer à des intervalles de temps programmés, l'évolution de la tension de E.T. Ce qui correspond aux courbes $E = f(t)$, et ce dès l'immersion ($t=0$) jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire correspondant à un palier atteint au bout d'un temps variable en fonction de la nature du système M/ S et des conditions expérimentales. Le potentiel E le long de ce palier est constant, autrement dit indépendant du temps tant qu'aucune perturbation extérieure n'intervient.

La comparaison des profils et temps mesurés pour atteindre le palier d'une part, et celle entre les valeurs de E calculées (Nernst) et E_{stat} d'autre part, requièrent l'enregistrement de telles courbes.

II.2.2. Manipulations spécifiques

II.2.2.1. Tracé des courbes potentiocinétiques globales $i = f(E)$ ou $\log i = f(E)$

Les courbes de polarisations globales sont tracées en mode potentiocinétique [37], c'est-à-dire que différentes valeurs de E sont fixées au moyen du potentiostat P.G.P. 201 dans un intervalle imposé par le potentiel précédent pré-établi (généralement, il est de 500 mV environ de part et d'autre de E_{cor} et suffisant ainsi pour enregistrer la plupart des phénomènes électrochimiques susceptibles de se manifester). Les courants correspondants sont alors enregistrés.

Le balayage des tensions s'effectue en principe progressivement à partir des potentiels cathodiques les plus négatifs ($E_{\text{imposé}} < E_{\text{libre}}$) vers les potentiels anodiques ($E_{\text{imposé}} > E_{\text{libre}}$) les plus positifs. Le rythme de sa variation ou vitesse de balayage est apprécié de façon à couvrir dans un temps raisonnable l'essentiel des phénomènes qui se manifestent à l'interface. En effet, la vitesse choisie est de 1 mV/ sec [67,68,69]. Cette valeur n'est ni excessive au point de masquer une ou plusieurs étape(s) essentielle(s) du processus en cours ; ni trop faible au point d'engendrer des polarisations astreignantes.

Loin de l'équilibre, l'écart entre les valeurs imposées à E et celle de l'équilibre est assez grand, mais les pas de variations successifs se resserrent à mesure que la tension se rapproche de la valeur de E_{cor} , afin d'affiner cette dernière. La conversion du processus cathodique en processus anodique s'accompagne de l'inversion du signe de i et du passage par $E = E_{\text{cor}}$ pour $i = 0$. Théoriquement, cette valeur du potentiel de dissolution E_{cor} devrait correspondre à celle de E_{stat} pré-établie à partir de $E = f(t)$ puisqu'aucun courant n'est imposé dans les deux cas. Mais un écart, aussi faible soit-il, existe toujours entre E_{cor} et E_{stat} . Ce décalage se justifie avant tout à cause de l'appréciation dans l'extrapolation du palier et dans l'inversion plus ou moins affinée du signe de la tension. Quand bien même cette différence pourrait être rendue négligeable par des tracés délicats, elle subsisterait encore à cause de modifications physico- chimiques du système telles que : dégagement d'hydrogène (puisque le système est d'abord polarisé par réduction cathodique), variation du PH pour les

mêmes raisons (et donc changement de nature de la solution), réactions parasites (précipitation, complexation...).

Cette technique permet d'accéder systématiquement aux paramètres requis (i_0 ou i_{cor} , b_a , b_c , α , β ...) déduits des courbes enregistrées puis exploitées par le logiciel destiné à cet effet. En outre, l'analyse des profils semi-logarithmiques $\log i = f(E)$ rend compte de l'ampleur des transferts interfaciaux, mesurée grâce à la comparaison des vitesses pour une même surtension et donc du degré de réversibilité. Par ailleurs, la linéarité dans la zone médiane de ces profils (Tafel) peut quelquefois renseigner sur la réversibilité d'un système. De plus, la présence plurielle de vagues (inflexions) au cours de l'évolution de ces graphes fournit des indications supplémentaires liées à l'irréversibilité du système.

Les systèmes polarisés en mode potentiocinétique sont : $C_{(gr)}/ FeCl_3 + FeCl_2 + KCl$; $Cu/CuSO_4 + Na_2SO_4 (0.5M)$; $Ni/ NiSO_4 + Na_2SO_4 (0.2M)$ et $Cu/ H_2SO_4 (1N)$, $pH \approx 1$.

- L'influence de la concentration de l'électrolyte a été limitée aux trois premiers systèmes présumés réversibles car ils sont seuls à permettre l'accès aux courbes $\log i_0 = f(|C|)$ (voir théorie) avec évidemment i_0 déduit comme précédemment des courbes semi-logarithmiques. Rappelons que trois concentrations ont été sélectionnées : 0.1 ; 0.5 et 1M.

II.2.2.2. Tracé des courbes au voisinage de l'équilibre

En restreignant l'étude de $i = f(E)$ aux surtensions ≤ 10 mV (théorie), la courbe $\eta = f(i)$ correspondant à l'intervalle 0 – 10 mV est déduite. Son allure linéaire conformément à une loi approchée de type Ohm permet de calculer la pente assimilée à une résistance, et si z est connu, les valeurs des coefficients de transfert α et β et partant k° sont déterminées.

II.2.2.3. Tracé des courbes de polarisation partielle- dépolarisation $i = f(E)$

Le montage classique à trois électrodes est toujours de rigueur dans ce cas. L'électrode est polarisée par imposition d'une tension E arbitraire grâce au potentiostat P.G.P. 201 piloté par le logiciel qui produit automatiquement la portion initiale de la courbe $i = f(E)$ ou courbe aller, reflétant l'écart par rapport à l'état originel ou isolé

du système mesuré par $E_i \neq E_{(i=0)}$. Puis le système est déconnecté par ouverture du circuit : c'est la courbe retour ou dépolarisation. Un temps donné s'écoule pour permettre au système de réintégrer un état stable à nouveau. La tension finale E_f est comparée à celle initiale $E_{(i=0)}$ pour déceler une éventuelle polarisation rémanente π_{rem} .

Les quatre systèmes proposés ont été polarisés par cette méthode.

La même procédure a été réalisée pour les interfaces Ni/ NiSO₄ et Cu/ H₂SO₄, mais en imposant une tension faible (≤ 10 mV) afin de s'assurer si ces deux systèmes dont la réversibilité n'est pas intégrale, conservent cette propriété (état originel) au voisinage de l'équilibre.

II.2.2.4. Tracé des courbes chronopotentiométriques $E = f(t)$

L'électrode est polarisée dans le temps (évolution de la tension) pour une valeur fixée de i , puis la courbe $E = f(t)$ est enregistrée. Il s'agit d'une méthode comparative avec la précédente qui révèle la présence ou non de π_{rem} à certaines valeurs de i , connue sous le nom de chronopotentiometrie [70,71].



*Résultats
discussion*

RESULTATS ET DISCUSSION

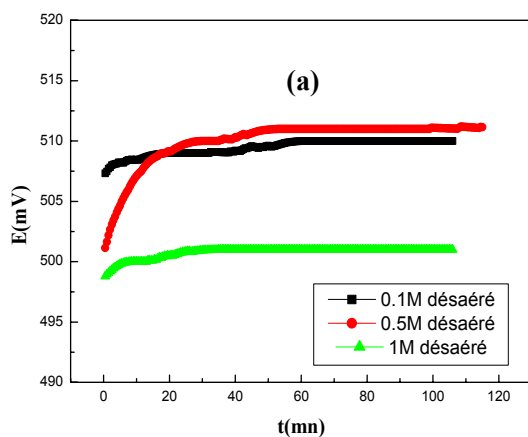
I.COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE SPONTANE DES SYSTEMES CONSIDERES

L'évolution du potentiel d'abandon d'un système électrochimique en circuit ouvert (électriquement isolé), obtenu à partir de l'immersion après une durée variable en fonction de sa nature, fournit des indications très utiles quant aux phénomènes se manifestant à sa surface.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps pour les systèmes : $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} ; $Cu/CuSO_4$; $Ni/NiSO_4$ et Cu/H_2SO_4 et pour les milieux désaéré et aéré sont représentées dans les figures (1a, 2a, 3a, 4a) et (1b, 2b, 3b, 4b) respectivement.

I.1. Comportement électrochimique spontané du système redox

a. En milieu désaéré



b. En milieu aéré

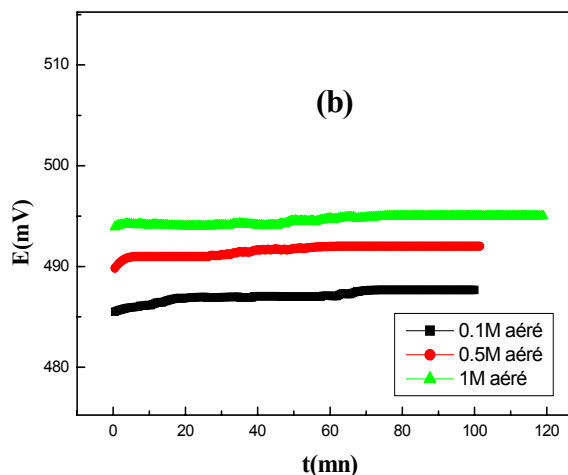


Figure 1 : Variation du potentiel libre du système $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} en fonction du temps à $25^{\circ}C$ en milieu : (a) désaéré, (b) aéré pour les concentrations 0.1M, 0.5M et 1M en Fe^{2+} et Fe^{3+} .

I.2. Comportement électrochimique spontané du cuivre dans son sel (CuSO_4)

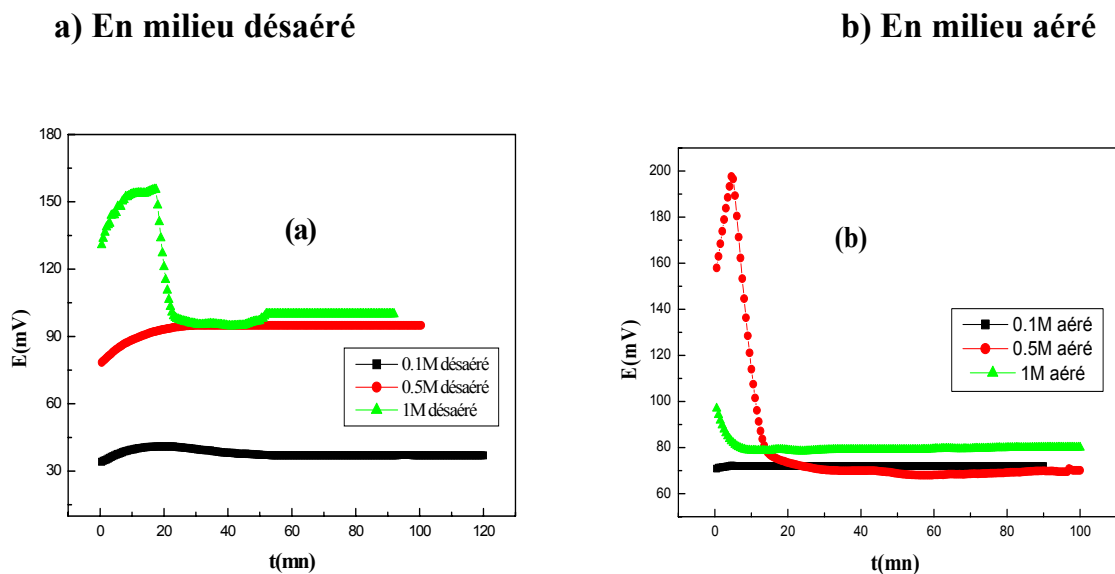


Figure 2 : Variation du potentiel libre du système Cu/CuSO_4 en fonction du temps à 25°C en milieu : (a) désaéré, (b) aéré, pour les concentrations 0.1M, 0.5M et 1M en Cu^{2+} .

I.3. Comportement électrochimique spontané du nickel dans son sel (NiSO_4)

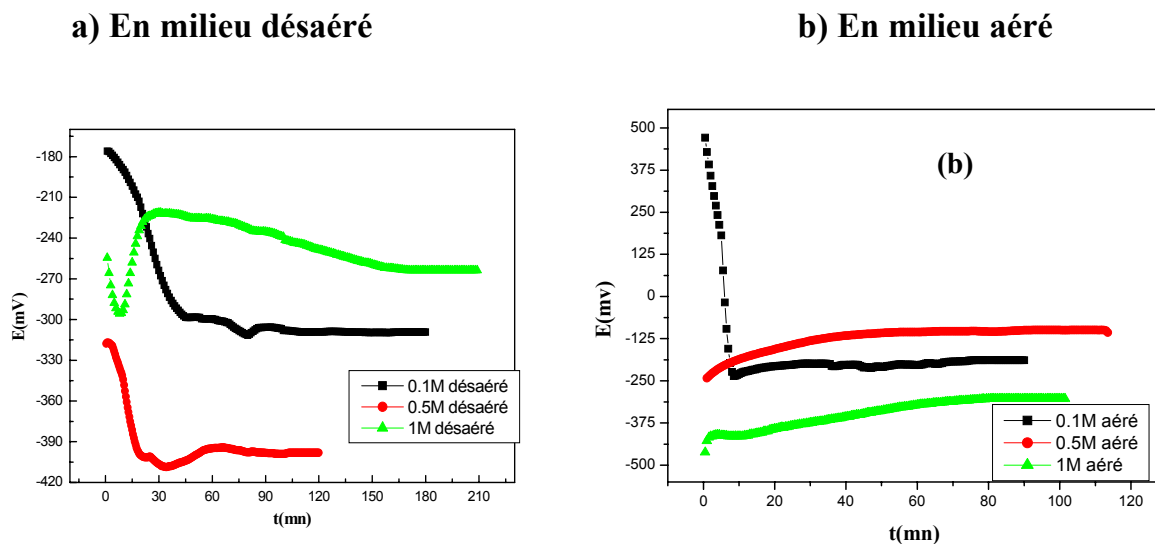


Figure 3 : Variation du potentiel libre du système Ni/NiSO_4 en fonction du temps à 25°C en milieu : (a) désaéré, (b) aéré, pour les concentrations 0.1M, 0.5M et 1M en Ni^{2+} .

I.4. Comportement électrochimique spontané du cuivre dans l'acide sulfurique

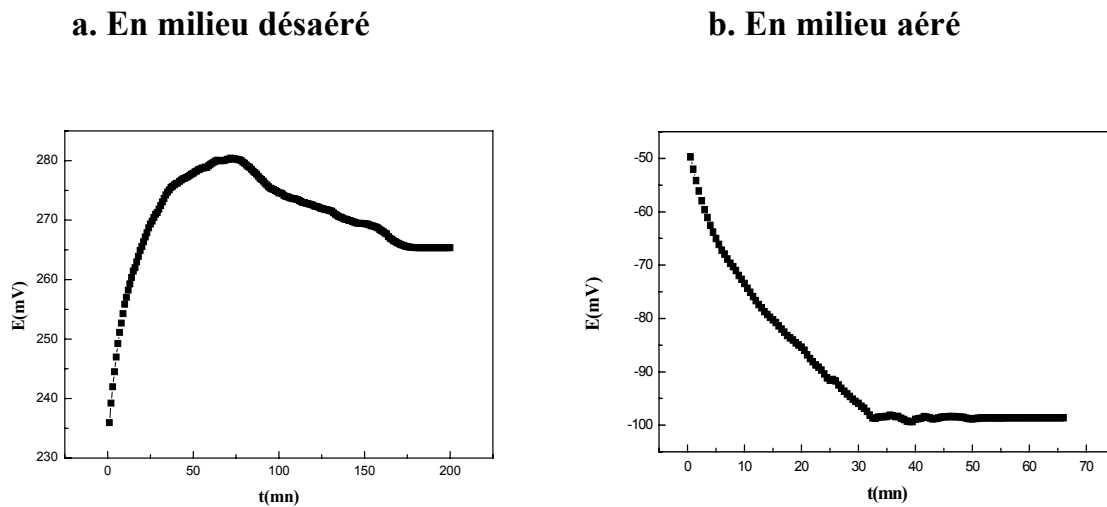
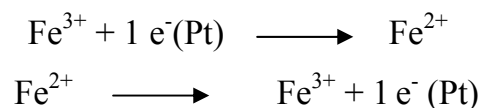


Figure 4 : Variation du potentiel libre du système Cu/H₂SO₄ en fonction du temps à 25°C en milieu : a) désaéré, b) aéré, (H⁺ =0.5M)

- Analyse des profils obtenus**

C_{gr}/Fe²⁺, Fe³⁺ :

Les trois profils de la fig.1 que ce soit en milieu désaéré ou aéré montrent que le potentiel se déplace vers des valeurs plus positives durant les quinze premières minutes mais de façon peu significative avant de se stabiliser définitivement (formation d'un palier). Un électron est échangé réversiblement entre Fe³⁺ et Fe²⁺ conformément aux deux demi- réactions :



Avant l'instauration du palier, les réactions précédentes d'oxydation et réduction sont concurrentielles et se font avec des vitesses inégales. Tant que ces vitesses sont différentes, le potentiel interfacial n'est pas constant. Mais dès que l'écart se nivelle, le potentiel se stabilise et il y a établissement d'un état stationnaire. Néanmoins, le graphite étant inerte, la concentration en ions dissous du fer a peu

d'effet sur les valeurs de la tension qui se situe autour de (500 ± 10) mV : d'où une réactivité pratiquement constante (tabl.2).

Si la présence de l'oxygène est sans effet sur le profil croissant de E, En revanche, il contribue à réduire légèrement les valeurs stationnaires de la tension, augmentant ainsi la réactivité des ions du fer. En outre, plus la solution est diluée et plus l'effet d'oxygène (voir tableau.1) se manifeste sur la tension en accentuant la réactivité des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} probablement à cause de sa teneur croissante.

Cu/CuSO₄

Une augmentation du potentiel suivie d'une chute brutale durant quinze minutes avant stabilisation est enregistrée principalement pour le milieu CuSO_4 1M désaéré et pour les deux milieux aérés les plus concentrés (sans accroissement pour 1M). Cet effet traduit la formation initialement d'une couche passive protectrice suivie de sa destruction par les ions SO_4^{2-} . Cette couche est généralement due à la formation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [72, 73,74].

Pour expliquer la formation d'un tel hydroxyde à partir des milieux acides ou neutres, certains chercheurs [75] ont estimé que le pH interfacial augmentait après un séjour variable jusqu'à une valeur compatible (basique) avec la formation de cette couche passive.

Il est évident que le PH dépend de la concentration en ions OH^- . Mais ces ions hydroxyles sont liés aux ions cuivriques dès lors que plus la concentration en Cu^{2+} augmente (de 0.1 à 1M) et plus la couche $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est favorisée, ce qui a pour effet de diminuer l'attaque et d'anoblir donc le potentiel (de 37 à 100 mV/ECS dans le tableau.2 o...ou à travers ce que reflètent ces profils). Cette constatation traduit le lien entre la concentration de espèces (Cu^{2+} , OH^- ...) et la tension enregistrée en termes de réactivité.

Les courbes de la fig.2b montrent l'influence de l'oxygène sur les profils différents par rapport au milieu désaéré. En effet, l'accroissement initial correspondant au

développement d'une couche protectrice n'est conservé que pour 0.5M. Comme pour le système redox, la présence d'oxygène réduit les valeurs des tensions stationnaires (clé : tableau.1) sauf qu'ici son effet est supérieur à 0.5M.

Ni/NiSO₄

Les courbes de variation du potentiel libre en fonction du temps pour l'électrode de nickel au contact de NiSO₄ à différentes concentrations représentées dans la fig.3 ont différentes allures : les courbes décroissent d'une façon continue et appréciable en milieu désaéré (0.1 et 0.5M) au-delà de 40 mn et en milieu aéré à partir de 10 mn (avec un déclin important : plus de 600 mV) pour la solution diluée, avant l'établissement d'un palier.

Aucune couche protectrice ou d'adsorption due à la présence des ions SO₄²⁻ ne se forme donc à ces concentrations. Pour la concentration 1M en milieu désaéré, la courbe amorce une diminution du potentiel durant les premières minutes suivie d'un anoblissement puis d'une réduction lente de la tension avant stabilisation traduisant ainsi l'attaque éphémère du métal puis la formation d'une couche protectrice passivante peu résistante.

En milieu aéré un troisième type d'évolution est enregistré dans les solutions peu diluées (0.5 et 1M) : anoblissement continu du potentiel jusqu'au palier. Cette évolution s'explique en milieu aéré où le potentiel stationnaire pour 1M bien que croissant, reste inférieur à celui des deux autres concentrations (-310mV) : en effet, la présence d'oxygène dissous consomme des ions Ni²⁺ [76] selon :



Ce qui justifie l'accroissement de la tension de façon continue mais lente. Cette lenteur peut s'expliquer par un effet compensatoire négatif où la consommation des

Ni^{2+} oblige le métal à céder de nouveaux cations, d'où sa réactivité (tension la plus basse).

En milieu désaéré, l'augmentation des SO_4^{2-} (1M) crée une adsorption contre le métal au bout de quelques minutes qui le protège temporairement (la tension s'accroît). En même temps, l'accroissement des Ni^{2+} favorise la couche protectrice $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Mais cette présence en (excès) des Ni^{2+} et SO_4^{2-} empêche toute réactivité du métal d'où : une tension stationnaire supérieure (-260mV).

Pour les solutions diluées, l'attaque est franche car l'adsorption est alternée probablement de zones qui mettent à nu le métal (masquage partiel) : film moins compact et donc profils en déclin.

Cependant si pour 0.5M le potentiel stationnaire est rendu moins actif grâce à O_2 , en revanche avec le sel le plus concentré l'oxygène est défavorable au nickel.

Cu/H₂SO₄

Les courbes de la figure (4) présentent une seule variation (pour une seule concentration) du potentiel libre du cuivre immergé dans l'acide sulfurique en fonction du temps car le système n'étant pas conventionnel (voir théorie), l'influence de la concentration est d'un intérêt moindre pour l'accès aux paramètres ultérieurs.

On enregistre une augmentation continue du potentiel depuis l'immersion jusqu'à l'apparition d'un pic, suivi d'un déclin lent jusqu'au palier en l'absence d'oxygène. Cela est dû à la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde protectrice [77,78] et d'une couche d'adsorption des SO_4^{2-} . Mais le dégagement gazeux d'hydrogène observé traduit une consommation en H^+ depuis la zone cathodique, ce qui amène le cuivre à réagir en cédant des Cu^{2+} (attaque après le pic). Comme les Cu^{2+} réagissent avec les OH^- pour former une couche de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, celle-ci atténue cette attaque, d'où un profil en déclin lent. Il est à noter que ce système étant irréversible, le palier est long à atteindre et un début d'état stationnaire s'amorce.

Tandis que sa présence déplace le potentiel de façon continue ou irréversible vers des valeurs plus négatives depuis l'instant initial jusqu'à l'établissement du palier

(autour de -100 mV). L'influence de l'oxygène est manifeste quant à la valeur du potentiel stationnaire : O_2 rend le cuivre plus réactif dans H_2SO_4 et sert d'oxydant.

Globalement, si l'on réfère à l'aspect qualitatif selon lequel plus un profil est exempté de variations (croissance et/ou décroissance) du potentiel entre l'immersion et l'état stationnaire traduisant ainsi des modifications interfaciales en cours et plus le système reste fidèle à son état originel, c'est-à-dire susceptible d'être réversible ; alors il est incontestable que le système redox en milieu aéré semble le mieux placé pour satisfaire ces conditions et à un degré moindre les solutions diluées pour $Cu/CuSO_4$ et celles concentrées ou moyennement concentrées en milieu aéré pour $Ni/NiSO_4$. Il serait cependant prématuré de conclure avant que d'autres critères (notamment quantitatifs) n'aient été examinés.

- **Délai écoulé avant palier**

Un état stationnaire est caractérisé par la stabilisation du potentiel (théoriquement définitive) après un temps variable en fonction de la concentration ainsi que la nature du système. Plus cet état est prompt à s'instaurer, et plus le système est supposé réversible.

Effectivement, l'état stationnaire du système redox (surtout en milieu aéré) et à un degré moindre du cuivre dans son sel est atteint après un délai plus court par rapport aux autres systèmes.

La gamme de concentrations étant identique, seule la nature des systèmes justifie ces différences entre eux. Evidemment, la concentration influe par sa variation à l'intérieur d'un même système. Elle semble de peu d'effet pour $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} (paliers atteints aux mêmes temps) de même que pour $Cu/CuSO_4$, mais ces temps sont variables pour $Ni/NiSO_4$: plus la concentration s'accroît et plus l'état stationnaire est différé.

C'est dans H_2SO_4 (surtout désaéré) que l'état stationnaire est long à s'instaurer pour le cuivre (à partir de 180 mn). Ce système correspond à une tension mixte qui dépend non plus du seul cuivre mais de réactions sollicitant le solvant et des produits

de corrosion ainsi que les conditions expérimentales telles la nature du réactif et l'état de surface.

Lorsque le potentiel pris par les systèmes mixtes (potentiel de corrosion) est mesuré, il n'atteint pas généralement immédiatement une valeur stationnaire en fonction du temps[11] car l'interface métal-solution se trouve modifiée dans le temps par la formation de produits de corrosion insolubles ou d'un gaz (comme l'hydrogène par exemple) qui affectent son état de surface, ce qui correspond au mécanisme réactionnel d'un système différent du système initial considéré et pour lequel une valeur du potentiel est évolutive dans le temps ; c'est ce que la fig.4 illustre avec un palier atteint après trois heures en milieu désaéré car l'absence d'oxygène n'a probablement pas favorisé l'émergence d'une couche stabilisatrice.

En outre, la solution ne contenant pas initialement d'ions Cu^{2+} de même nature que le métal (Cu), celui-ci va devoir en libérer suffisamment avant qu'un équilibre s'instaure d'où un écoulement progressif.

Le principe selon lequel une solution concentrée a tendance à favoriser un état stationnaire rapide dans les systèmes conventionnels [32,37] n'a pas été observé pour nos systèmes et nos conditions.

En résumé, d'après la comparaison des temps d'établissement des différents paliers issus des courbes $E=f(t)$ et correspondant à un potentiel stable dans le temps, pour les systèmes étudiés considérés à l'état spontané (sans courant imposé), le système redox (principalement en milieu aéré), le cuivre dans son sel en milieu aéré et le nickel dans son sel en milieu aéré et dilué semblent répondre à des temps relativement courts. Ils peuvent être par conséquent qualifiés dans ce sens de réversibles. De tels résultats ne corroborent pas intégralement ceux issus des profils bien que certaines similitudes y figurent. Mais ce 2^o critère est plus crédible car il repose sur un aspect mesurable et donc parfaitement comparable : le temps d'accès au palier.

Les temps d'obtention des paliers en fonction des systèmes et milieux sont consignés dans le tableau.1 ci-après.

Tableau (1) : temps d'obtention de l'état stationnaire pour les différents systèmes étudiés en fonction de la concentration.

Systèmes	Milieu	Concentrations (M)	Temps d'accès au palier (mn)
$C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	Désaéré	0.1	60
		0.5	50
		1	30
	Aéré	0.1	30
		0.5	40
		1	10
Cu/CuSO ₄	Désaéré	0.1	40
		0.5	30
		1	52
	Aéré	0.1	5
		0.5	30
		1	10
Ni/NiSO ₄	Désaéré	0.1	95
		0.5	80
		1	165
	Aéré	0.1	22
		0.5	40
		1	80
Cu/H ₂ SO ₄	Désaéré	0.5	175
	Aéré	0.5	40

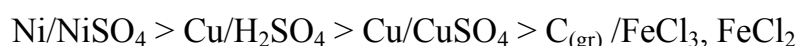
• **Comparaison entre les tensions expérimentales et celles calculées (à partir de Nernst)**

Le tableau 2 ci-dessous illustre les valeurs de la tension stationnaire établie expérimentalement [courbes $E = f(t)$] et celles calculées à partir de Nernst.

Tableau (2) : Valeurs comparatives des potentiels stationnaire (libre) et calculé (Nernst) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré).

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	$E_{\text{stationnaire}}$ expérimental Désaéré (mV/ECS)	$E_{\text{stationnaire}}$ expérimental Aéré (mV/ECS)	$E_{\text{équilibre}}$ calculé (mV/ECS)
$C_{\text{gr}}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.1	511	488	530
	0.5	510	492	530
	1	500	495	530
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	68
	0.5	95	70	80
	1	100	80	98
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-502
	0.5	-324	-125	-481
	1	-260	-303	-472
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	-

Ainsi globalement le classement des différents systèmes par ordre de réactivité décroissante à concentration égale issu du tableau 2 ci-dessus est le suivant :



Par contre l'absence d'oxygène perturbe l'ordre précédent entre Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ au profit de ce premier :



La comparaison des valeurs issues du tableau 2 révèle :

➤ Pour $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ et $Cu/CuSO_4$, en milieu désaéré, un rapprochement entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir de l'équation de Nernst particulièrement pour la solution concentrée du système $Cu/CuSO_4$ et toutes les concentrations du système redox.

➤ Pour $Ni/NiSO_4$, bien que le milieu désaéré donne davantage de satisfaction quant à leur comparaison, les chiffres restent éloignés du calcul théorique.

➤ Cu/H_2SO_4 n'est pas exploitable par Nernst, car sa tension est mixte (elle met en jeu au moins deux réactions : celle du cuivre et celle de l'hydrogène). Le mécanisme ici n'est pas élémentaire ou à réaction unique bien définie.

La théorie stipule que plus un système obéit à la loi de Nernst et plus il est thermodynamiquement réversible. Selon ce principe, il semble donc que les deux premiers soient (en tout cas) beaucoup plus réversibles que les deux derniers.

La différence entre les valeurs calculées et celles expérimentales peut s'expliquer de multiples façons :

- les mesures en laboratoire de la tension expérimentale, sont effectuées pratiquement toujours relativement à l'électrode au calomel saturé (E.C.S). Or la référence peut inclure des impuretés, des défauts dans la fabrication ... à même d'induire des erreurs.

- La tension théorique s'applique à des métaux et solutions de pureté absolue, ce cas idéal n'est jamais atteint en pratique (impuretés, gaz ...) surtout quand la solution est aérée c'est-à-dire exposée aux contaminations de l'air.

- On substitue dans le calcul, aux activités (en toute rigueur), des concentrations plus aisées d'accès alors qu'en principe le calcul s'applique pour des concentrations $\leq 0.1M$ (coefficient d'activité $\gamma \approx 1$).

- Pour ce qui est du domaine d'électroactivité du solvant ciblant les systèmes redox (ici $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$) qui pourraient impliquer le solvant, la tension E_{syst} électrochimique doit être telle que :

$$\underbrace{-0.06PH}_{\text{réductionH}_2\text{O}} \leq E_{\text{sys}} \leq \underbrace{1.23 - 0.06PH}_{\text{oxydationH}_2\text{O}}$$

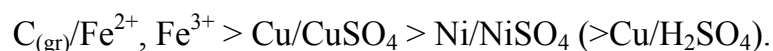
et notre système est hors de portée car $E \approx 0.5V$ est bien dans l'intervalle requis.

- il faudrait que tous les constituants impliqués dans le mécanisme soient électroactifs, c'est-à-dire qu'ils aient une vitesse appréciable dans les deux sens (ce que vérifiera le calcul ultérieur des constantes de vitesse $\overleftrightarrow{\rho_e}$) afin d'attester de la réversibilité de la réaction et donc de la validité de la relation de Nernst dans toute sa rigueur.

- Enfin, il est établi que lorsque le potentiel expérimental est inférieur à celui de Nernst, il y a eu complexation partielle des espèces électroactives, leur concentration a donc diminué et la tension mesurée est amoindrie : c'est le cas de $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$. Tandis que lorsque ce même potentiel est au contraire supérieur à la valeur calculée, on parle généralement de passivation car le potentiel s'anoblit. C'est le cas de Cu (sauf à 0.1M) et de Ni dans leurs sels respectifs où des couches d'oxydes et d'hydroxydes protègent le métal.

En résumé, tous ces facteurs justifient amplement l'écart entre les valeurs théoriques calculées et celles expérimentales, sans pour autant remettre en cause la nature réversible vraie du système.

S'il fallait classer le degré de réversibilité de ces systèmes d'après leur rapprochement avec le calcul de Nernst nous aurions dans un sens décroissant :



II. ETUDE ELECTROCINETIQUE

II.1. LA POLARISATION REMANENTE

II.1.1. Par méthode potentiodynamique

L'étude de la polarisation rémanente des systèmes considérés en partant de la valeur de $E_{\text{stat}} \equiv E_{(i=0)}$ correspondant à l'état stationnaire des courbes $[E = f(t)]$

précédentes (sans courant imposé) est illustrée dans les courbes 5 à 12 $E=f(i)$ suivantes.

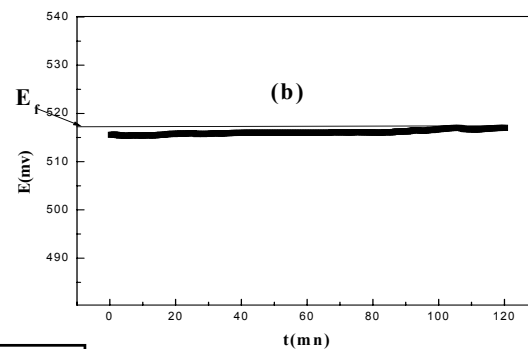
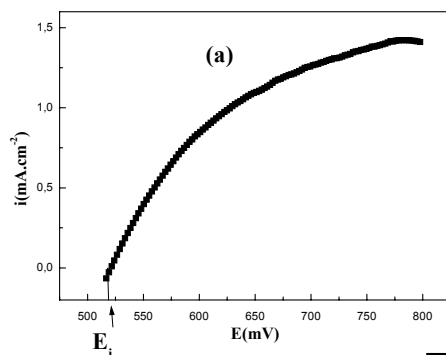
La série de courbes (a) $i=f(E)$ correspond à la polarisation aux différentes concentrations des différentes interfaces en imposant des surtensions positives ($E_i > E_{stat}$) ou anodiques

Les courbes (b) $E=f(t)$ représentent la réintégration supposée du système (courbes-retour) vers son état initial sinon vers un nouvel état après interruption de la polarisation ; états caractérisés par des valeurs stables dans le temps. Les résultats sont affichés pour les milieux aéré et désaéré. Les courbes a' et b' traduisent les résultats obtenus pour des surtensions négatives ($E_i < E_{stat}$) ou cathodiques.

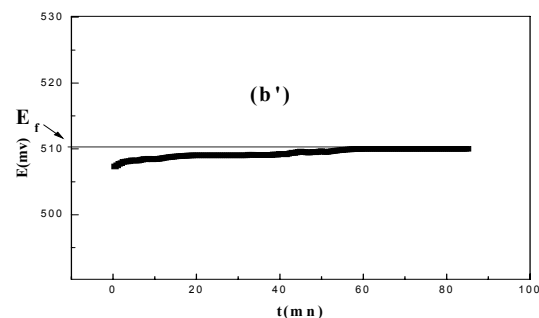
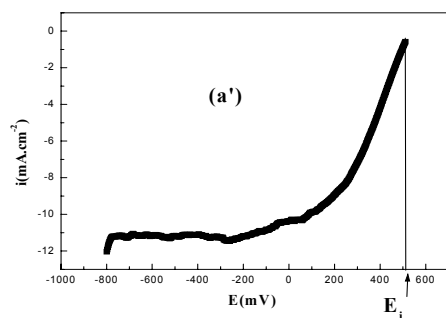
Les courbes (Fig. 5 à 12 suivantes) de la colonne de gauche correspondent à la polarisation tandis que celles de droite illustrent la dépolarisation.

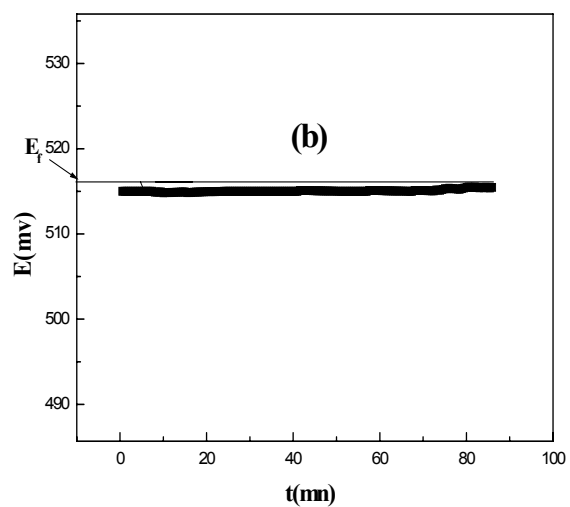
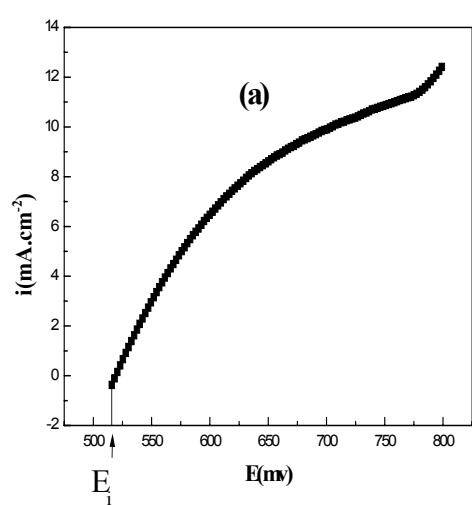
II.1.1.1. le système redox :

a) milieu désaéré

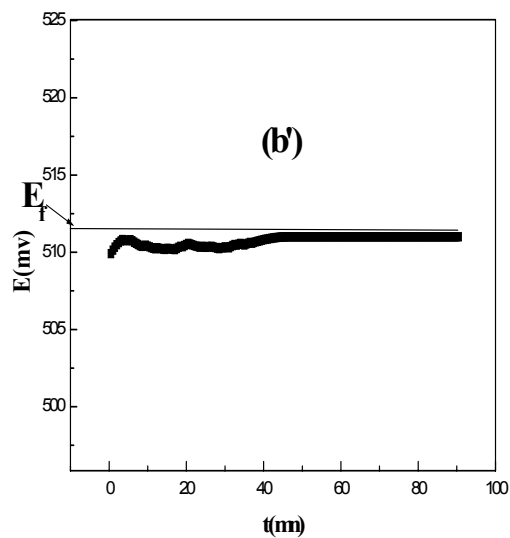
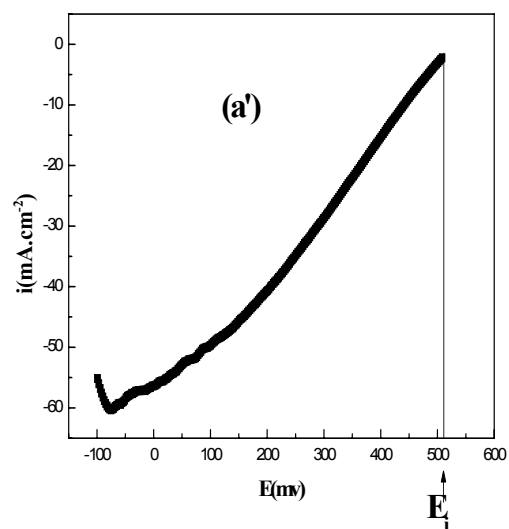


C=0.1M





C=0.5M



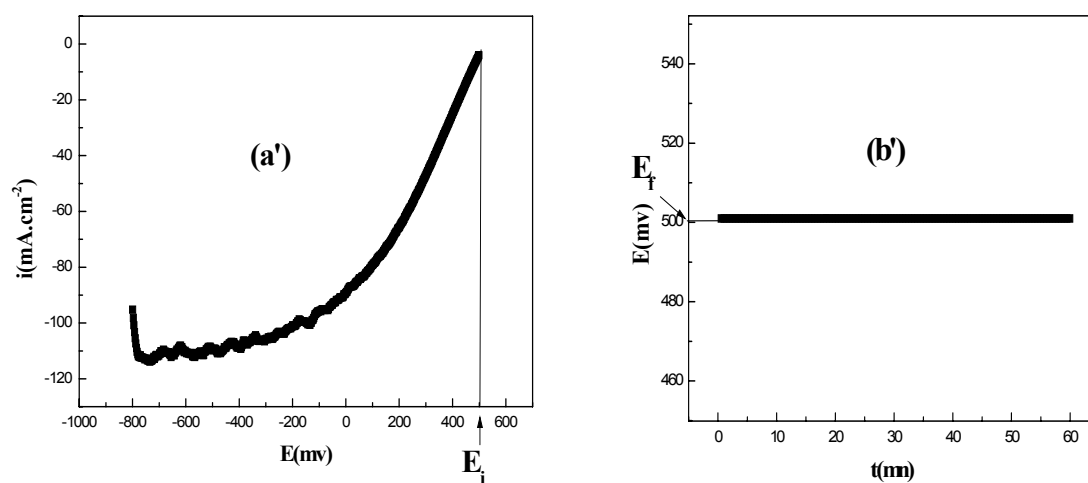
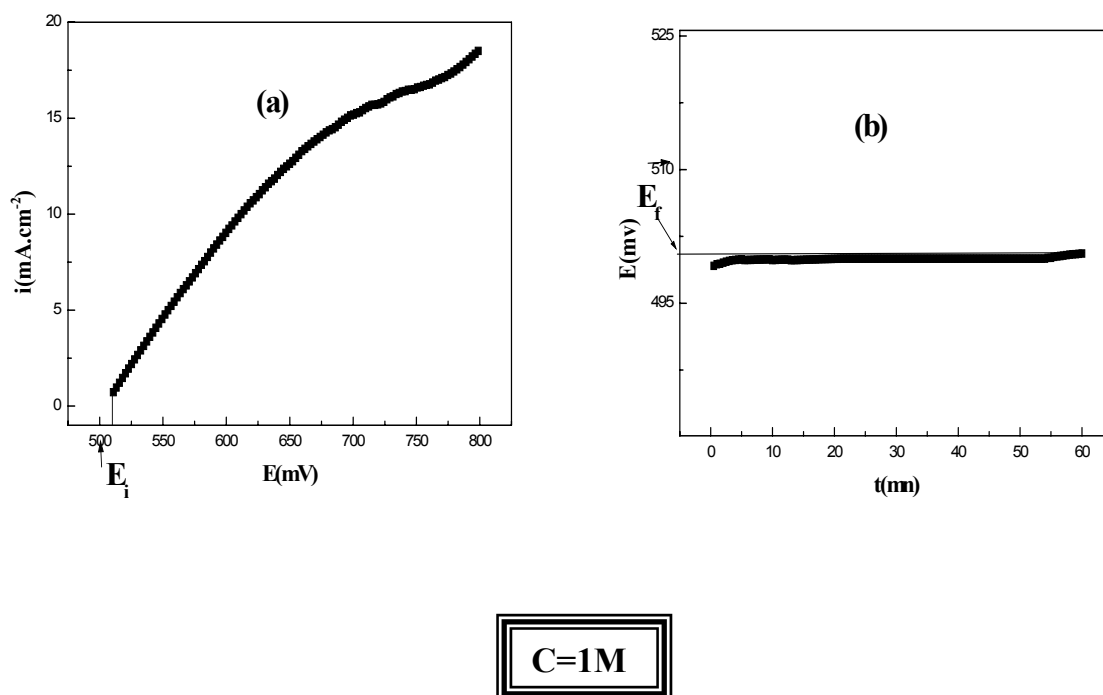
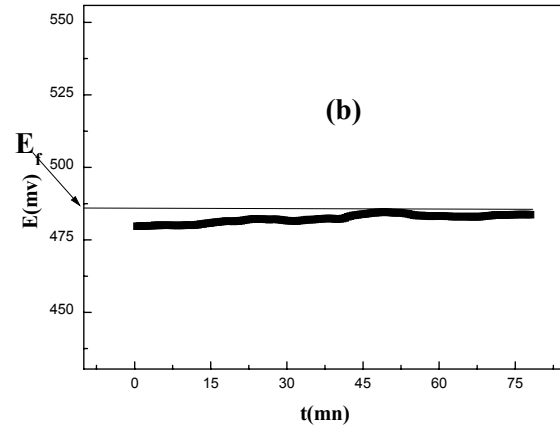
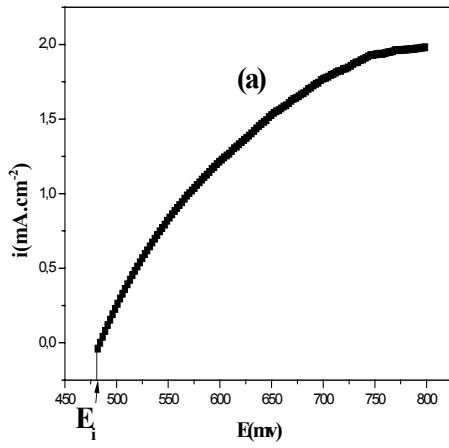
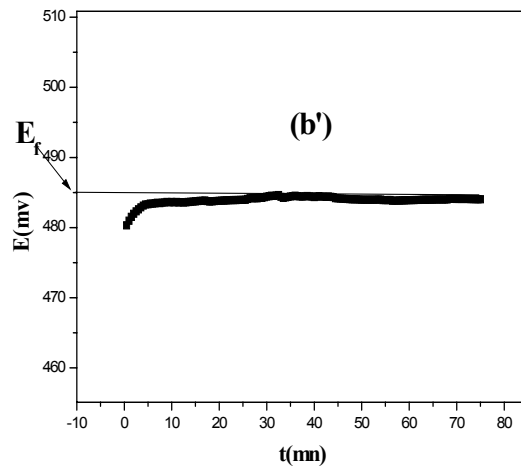
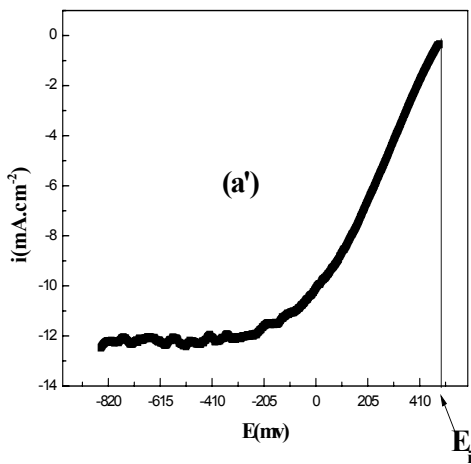


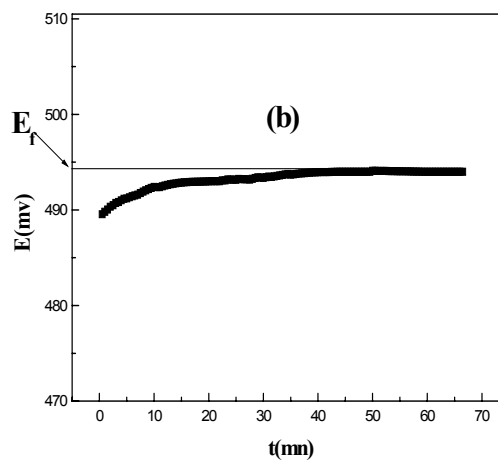
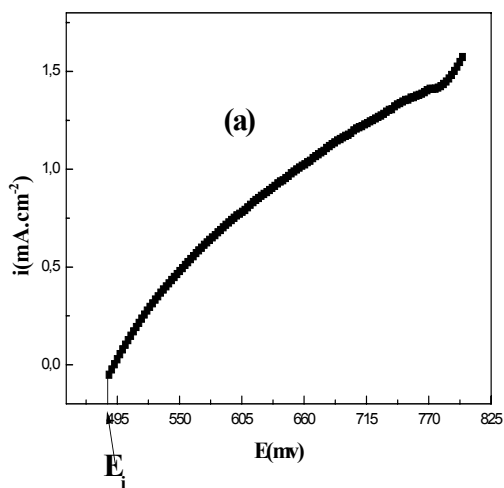
Figure 5 : Cycle « polarisation – dépolarisation » pour le système $C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ désaéré pour 0.1, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique ; (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

b) milieu aéré

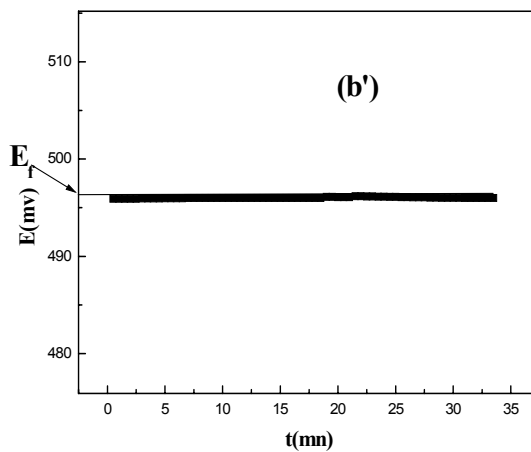
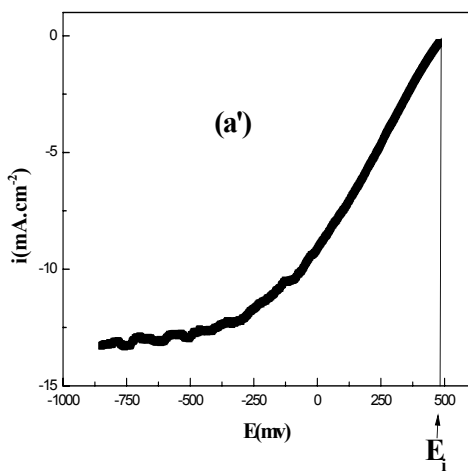


C=0.1M





C=0.5M



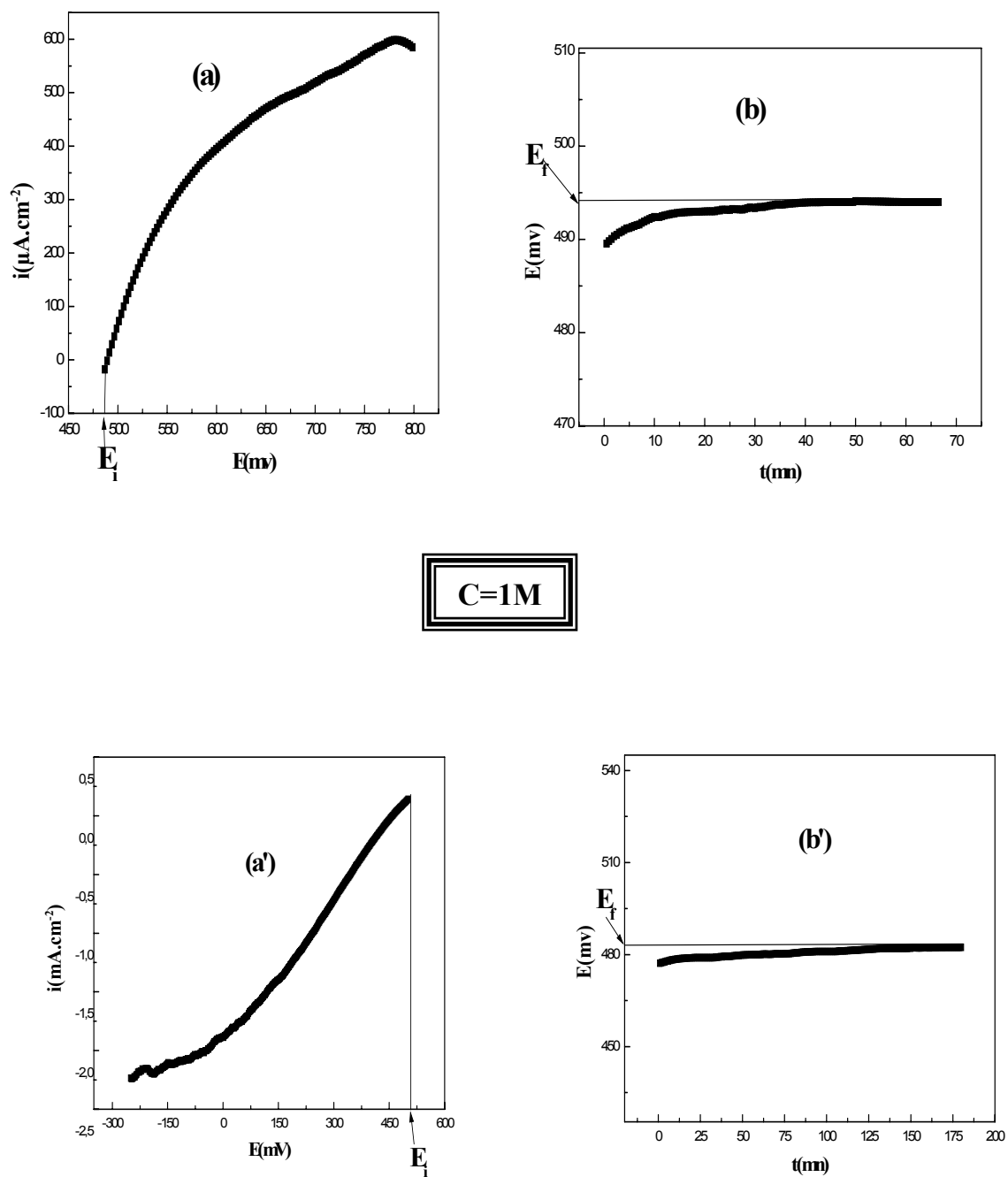
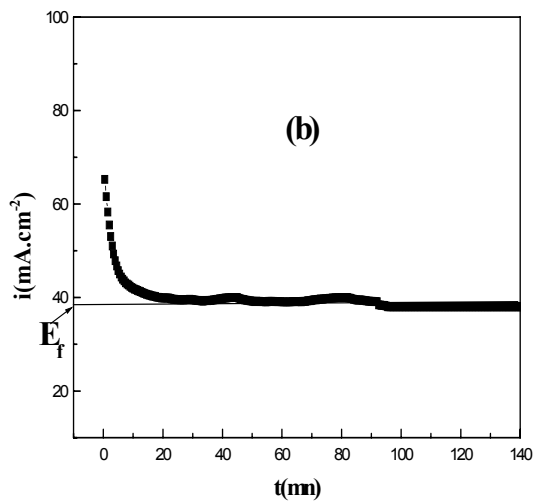
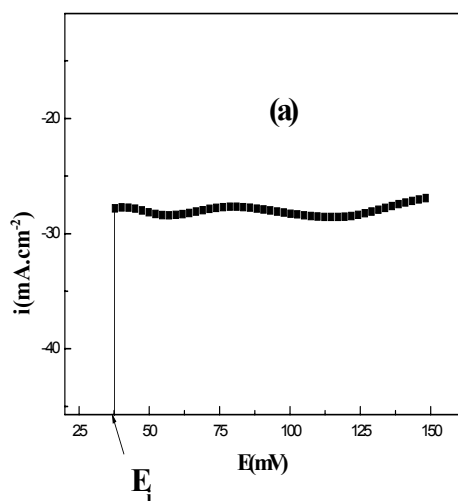


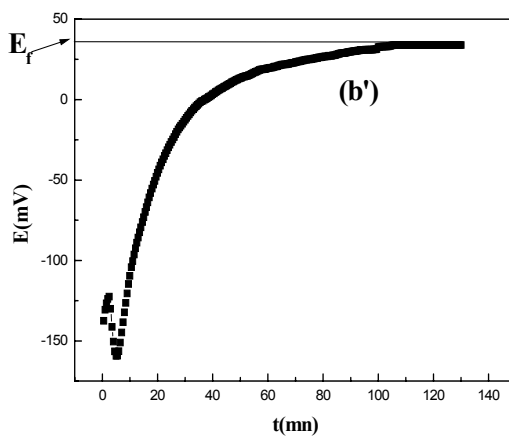
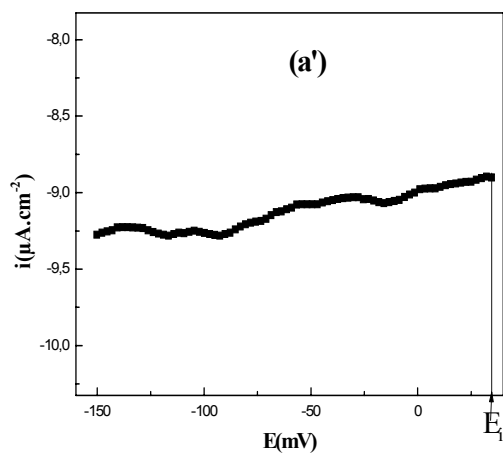
Figure 6 : Cycle « polarisation – dépolarisation » pour le système $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ aéré pour 0.1, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique ; (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

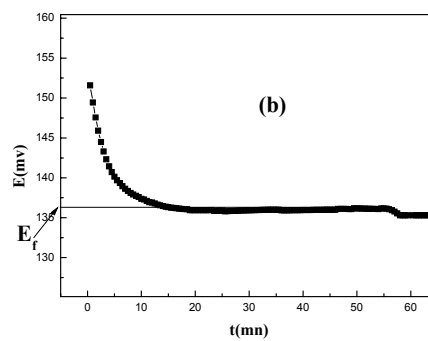
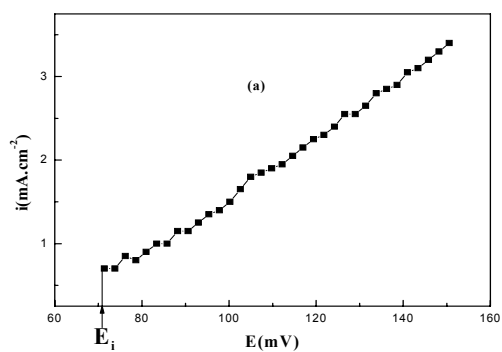
II.1.1.2. Système Cu/ CuSO₄

a) désaéré

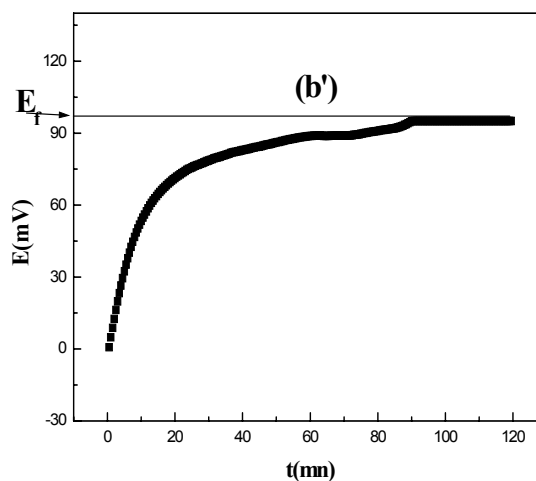
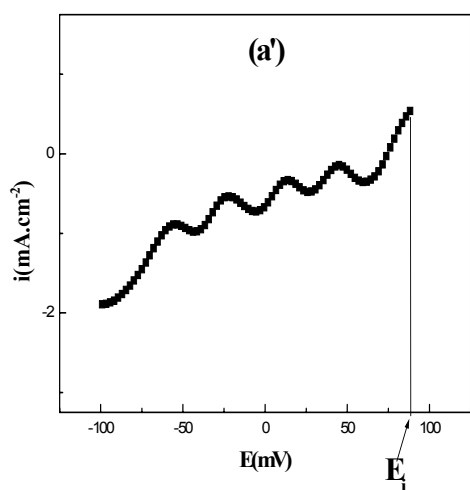


C=0.1M





C=0.5M



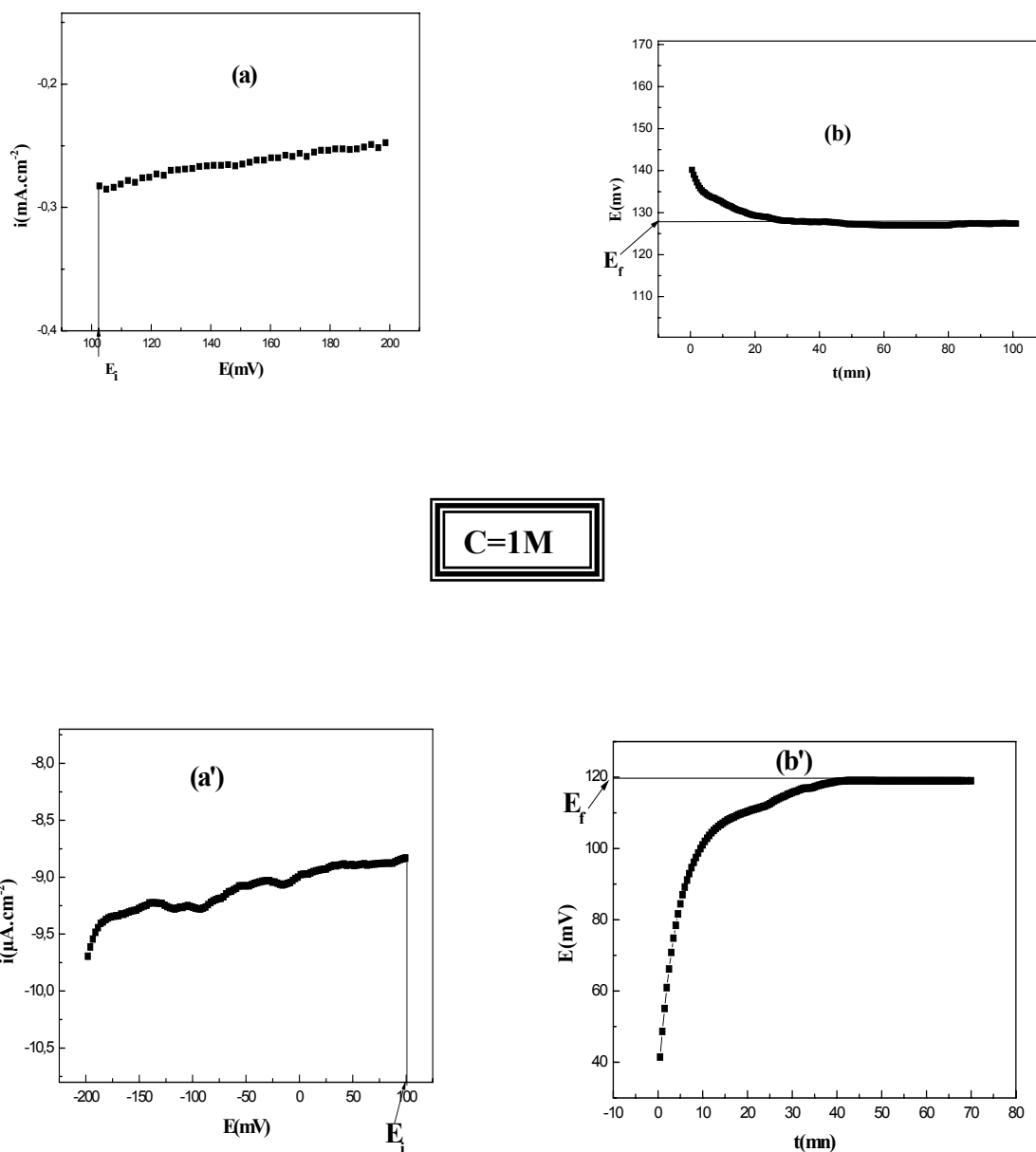
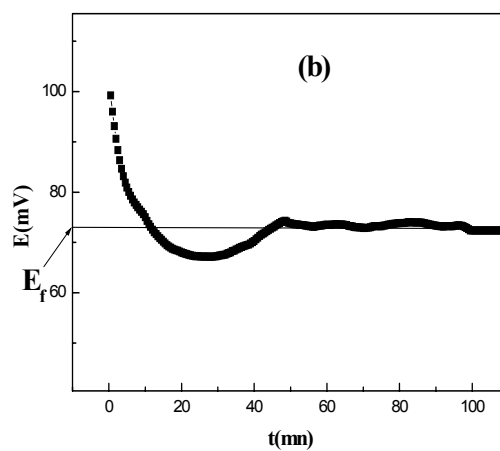
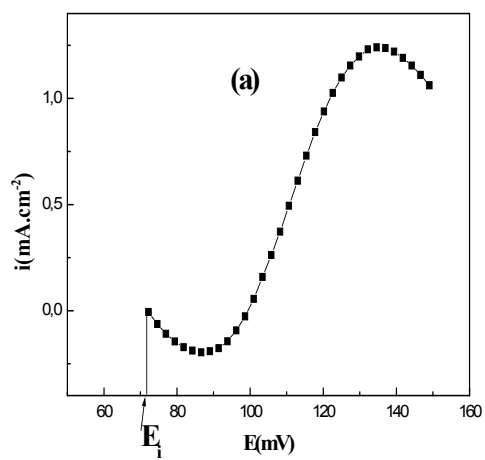
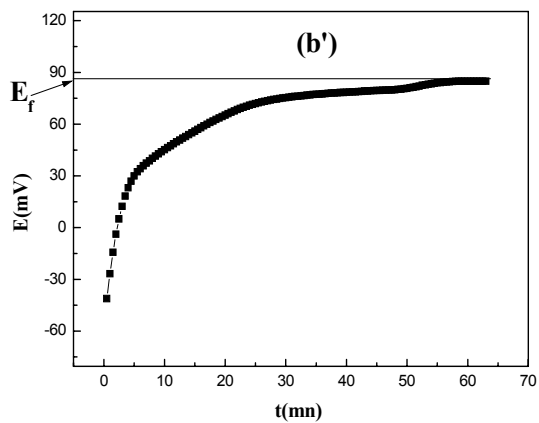
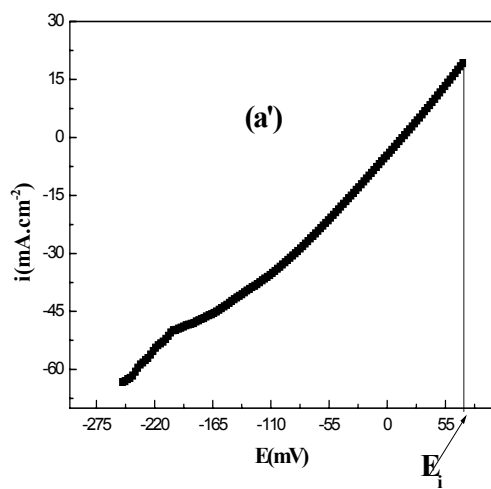


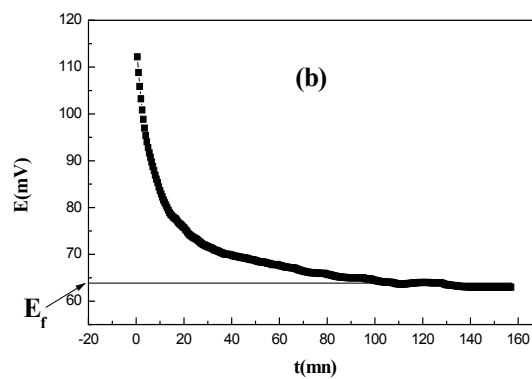
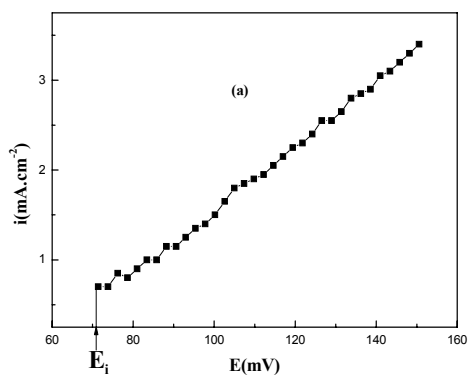
Figure 7 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du cuivre dans CuSO_4 désaéré pour 0.1, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique, (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

b) aéré

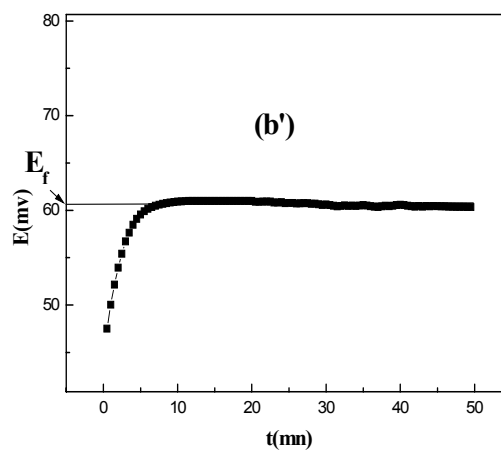
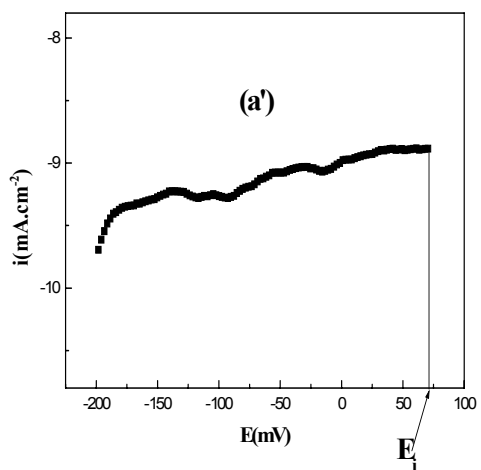


C=0.1M





C=0.5M



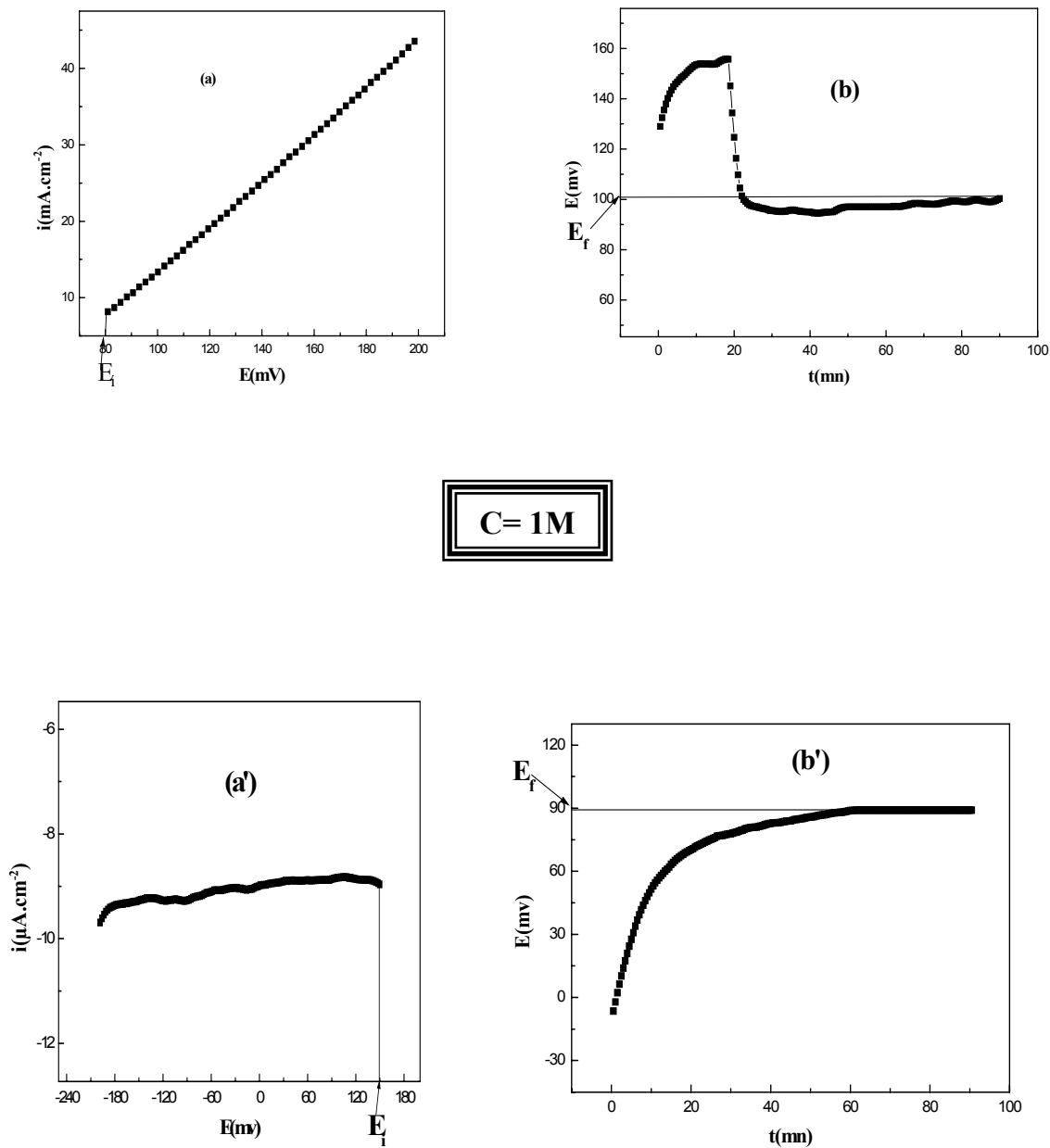
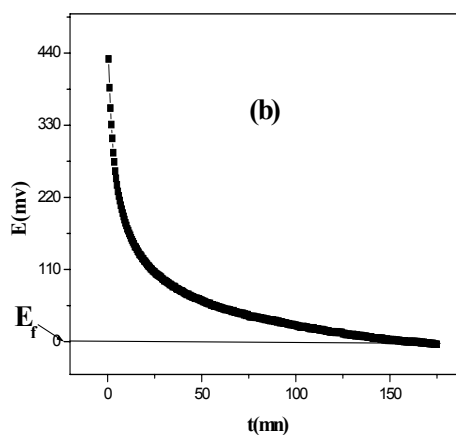
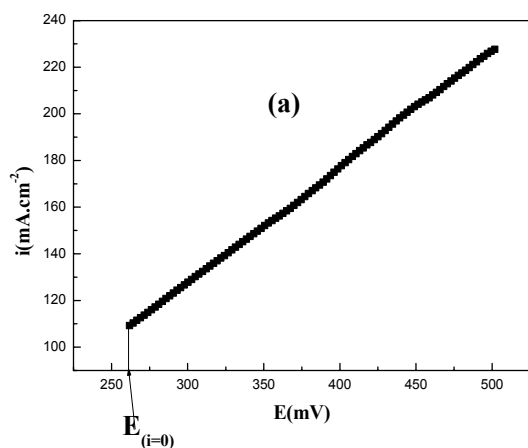


Figure 8 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du cuivre dans CuSO₄ aéré pour 0.1, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique ; (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

II.1.1.3. Système Cu/ H₂SO₄

a) désaéré



C=0.5M

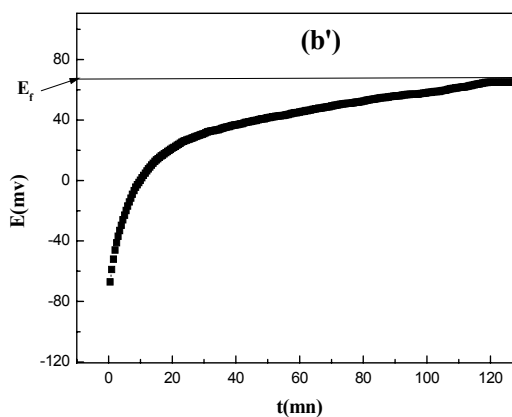
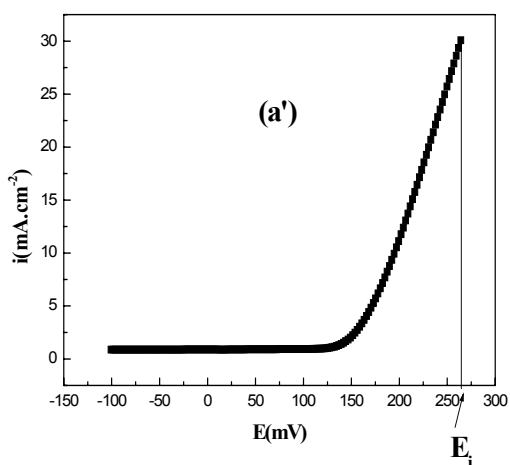


Figure 9 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du cuivre dans l'acide sulfurique désaéré 25°C : (a) polarisation anodique ; (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique, (b') dépolarisation

b) En milieu aéré

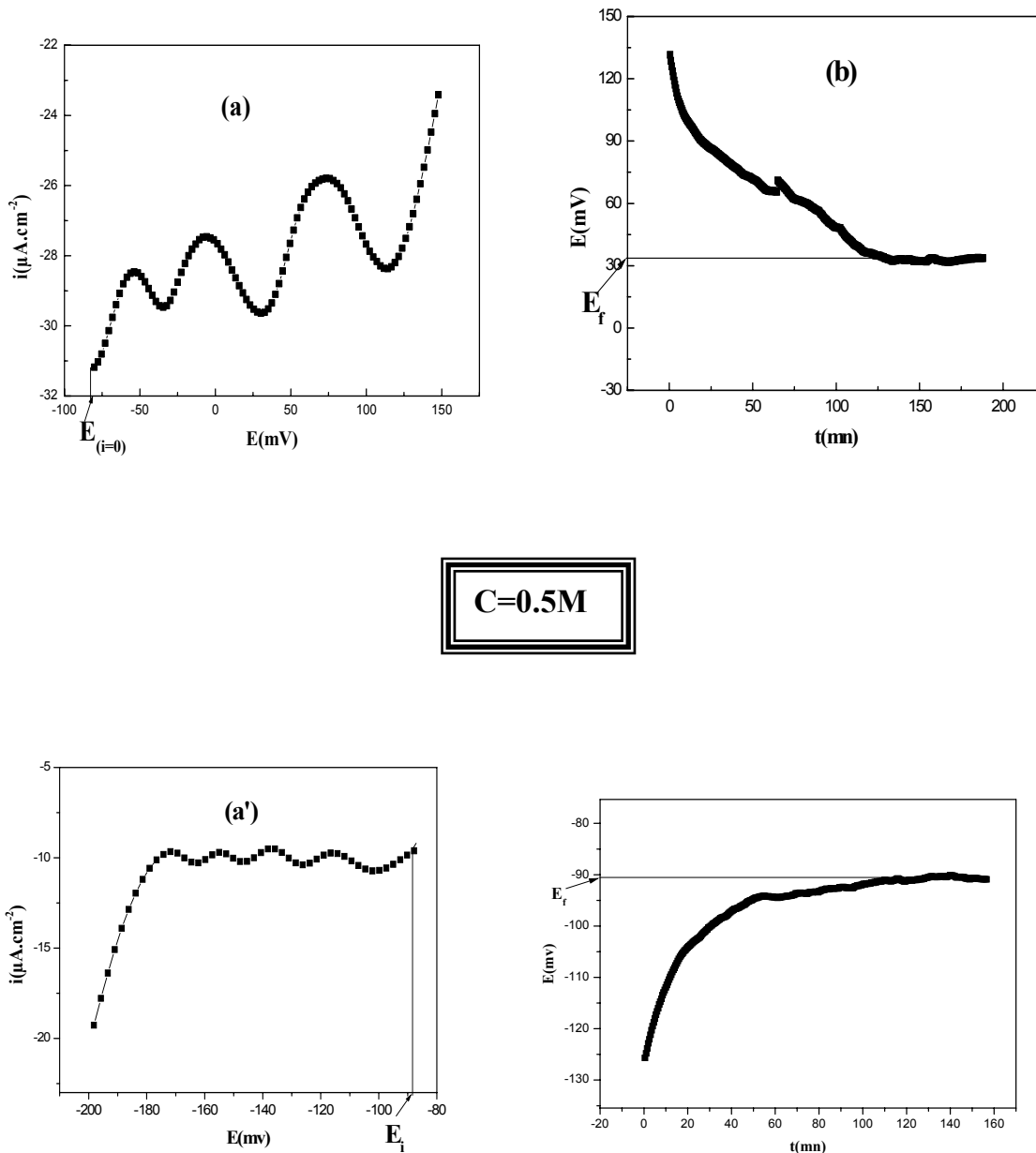
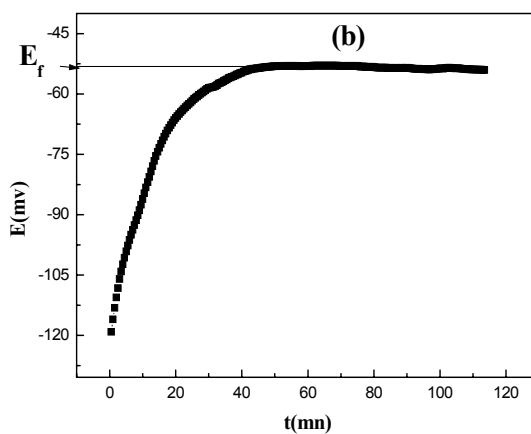
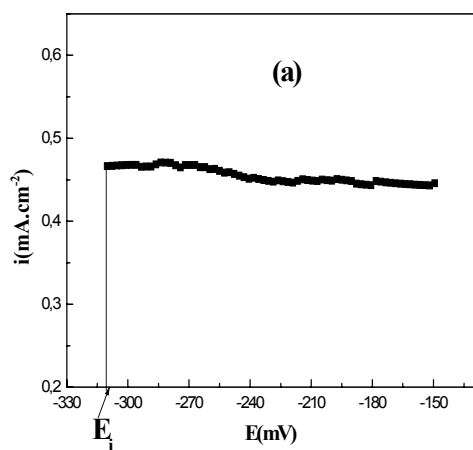


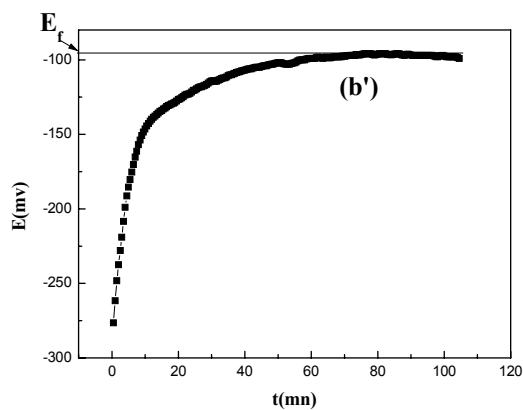
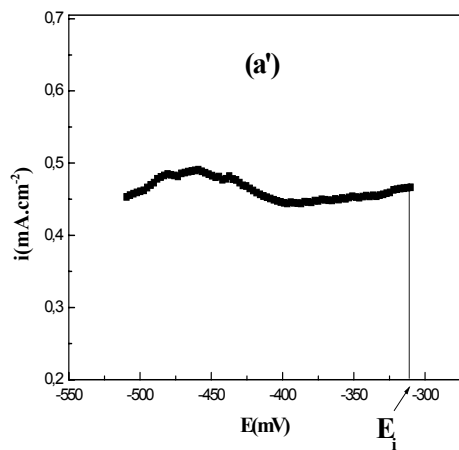
Figure 10 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du cuivre dans l'acide sulfurique aéré à 25°C : (a) polarisation anodique ; (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

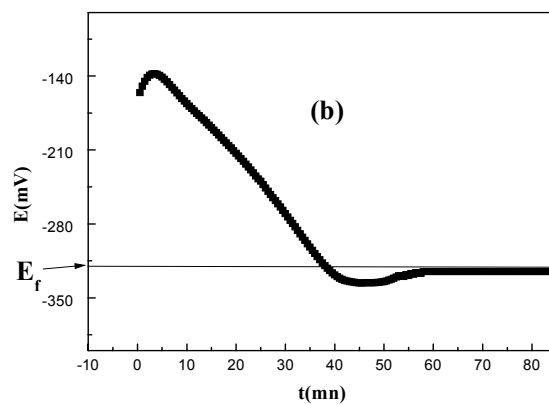
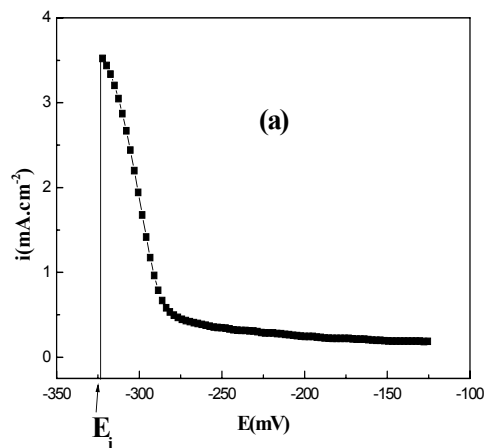
II.1.1.4. Système Ni/ NiSO₄

a) désaéré

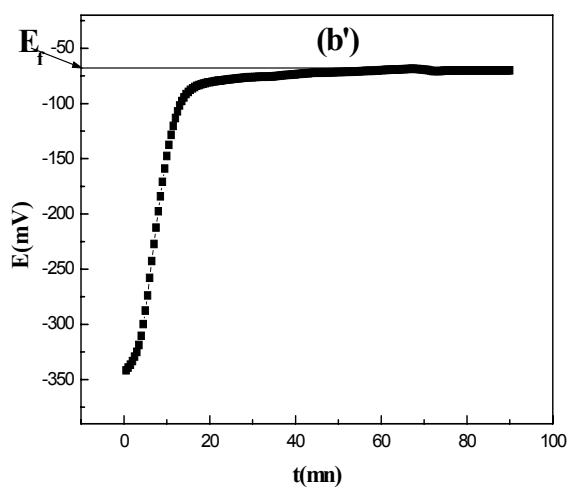
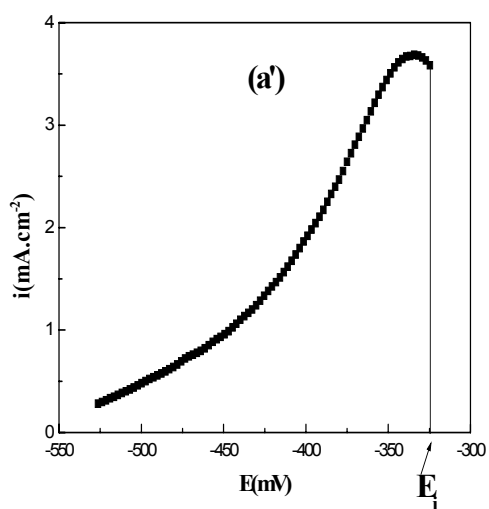


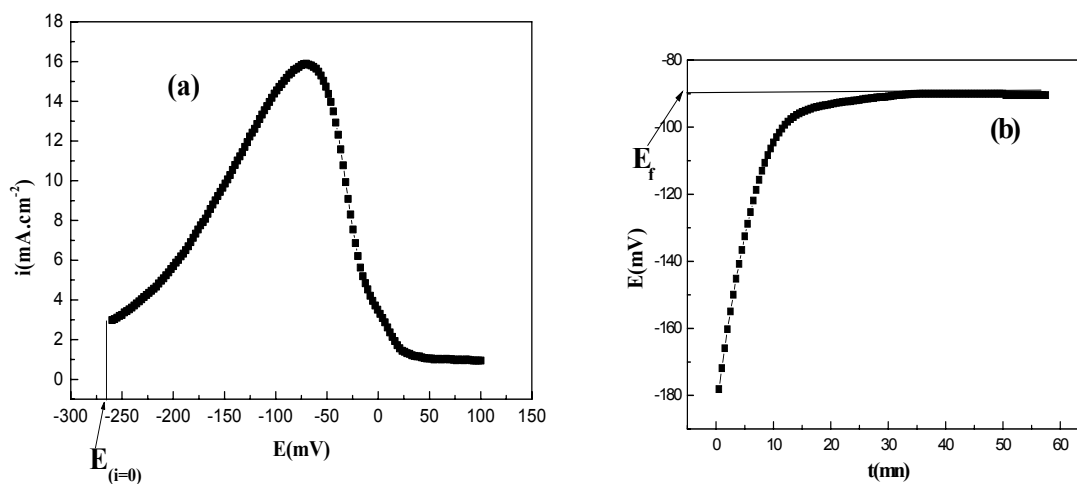
C=0.1M





C=0.5M





C=1M

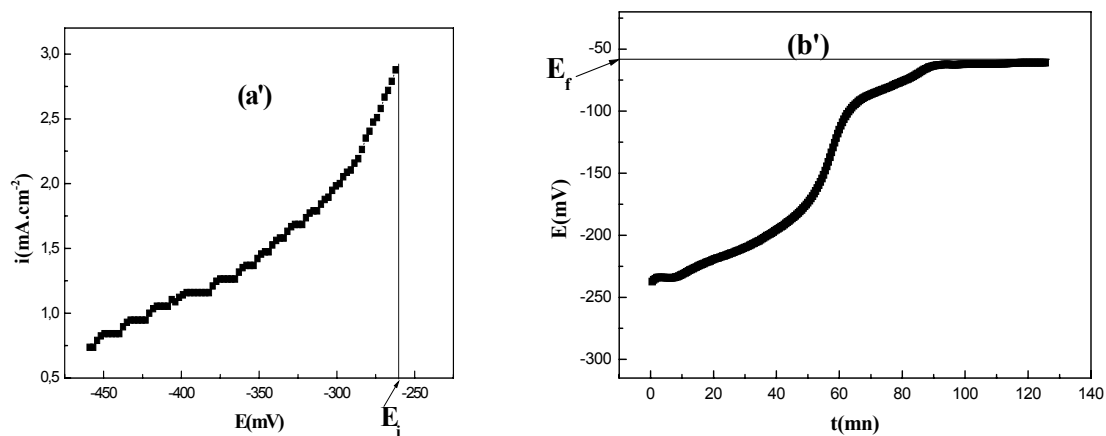
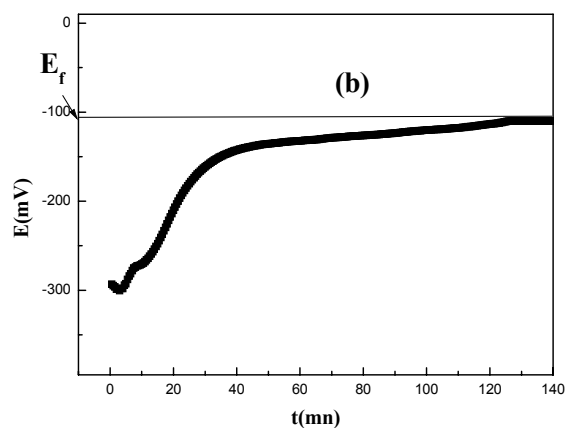
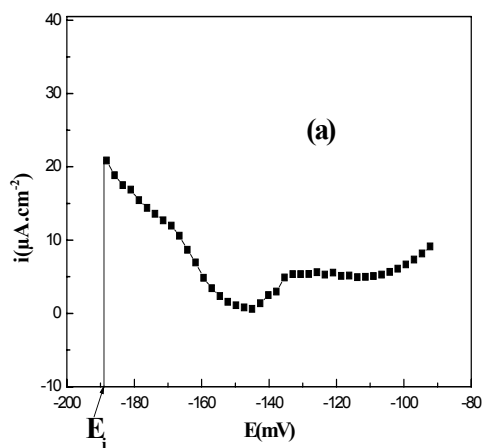
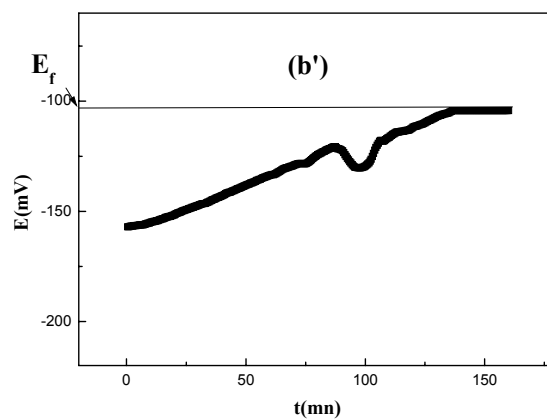
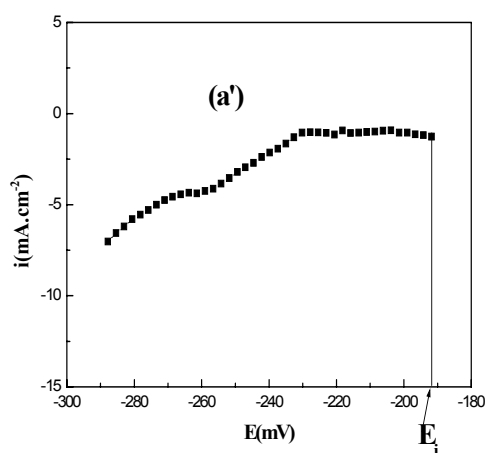


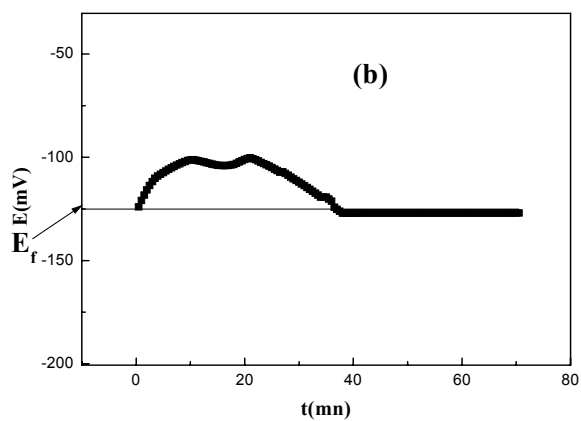
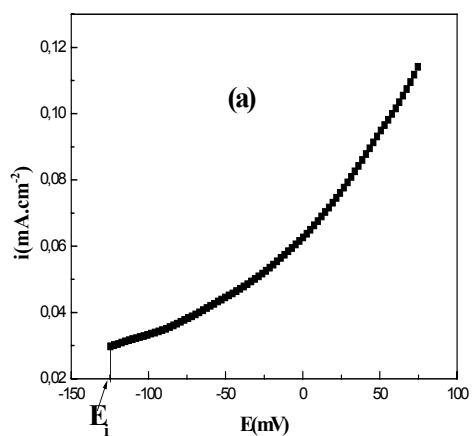
Figure 11 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du nickel dans NiSO_4 désaéré pour 0.1, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique, (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique ; (b') dépolarisation.

a) aéré

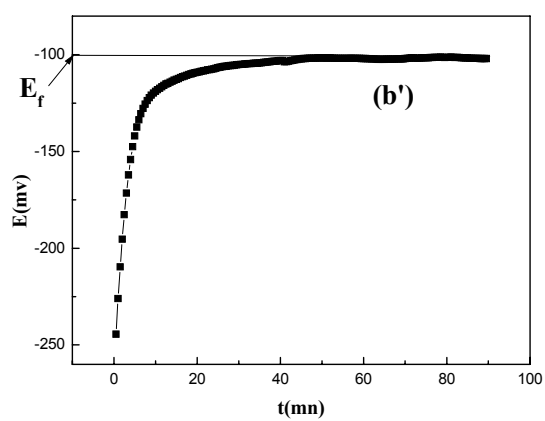
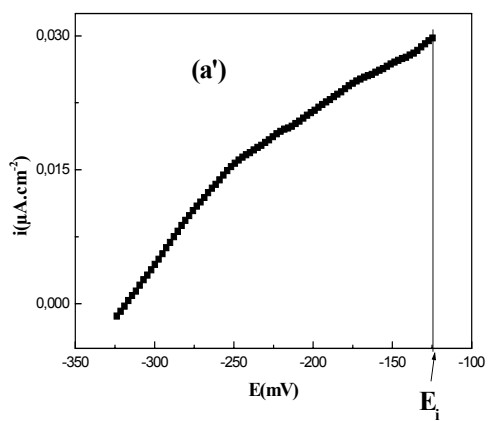


C=0.1M





C=0.5M



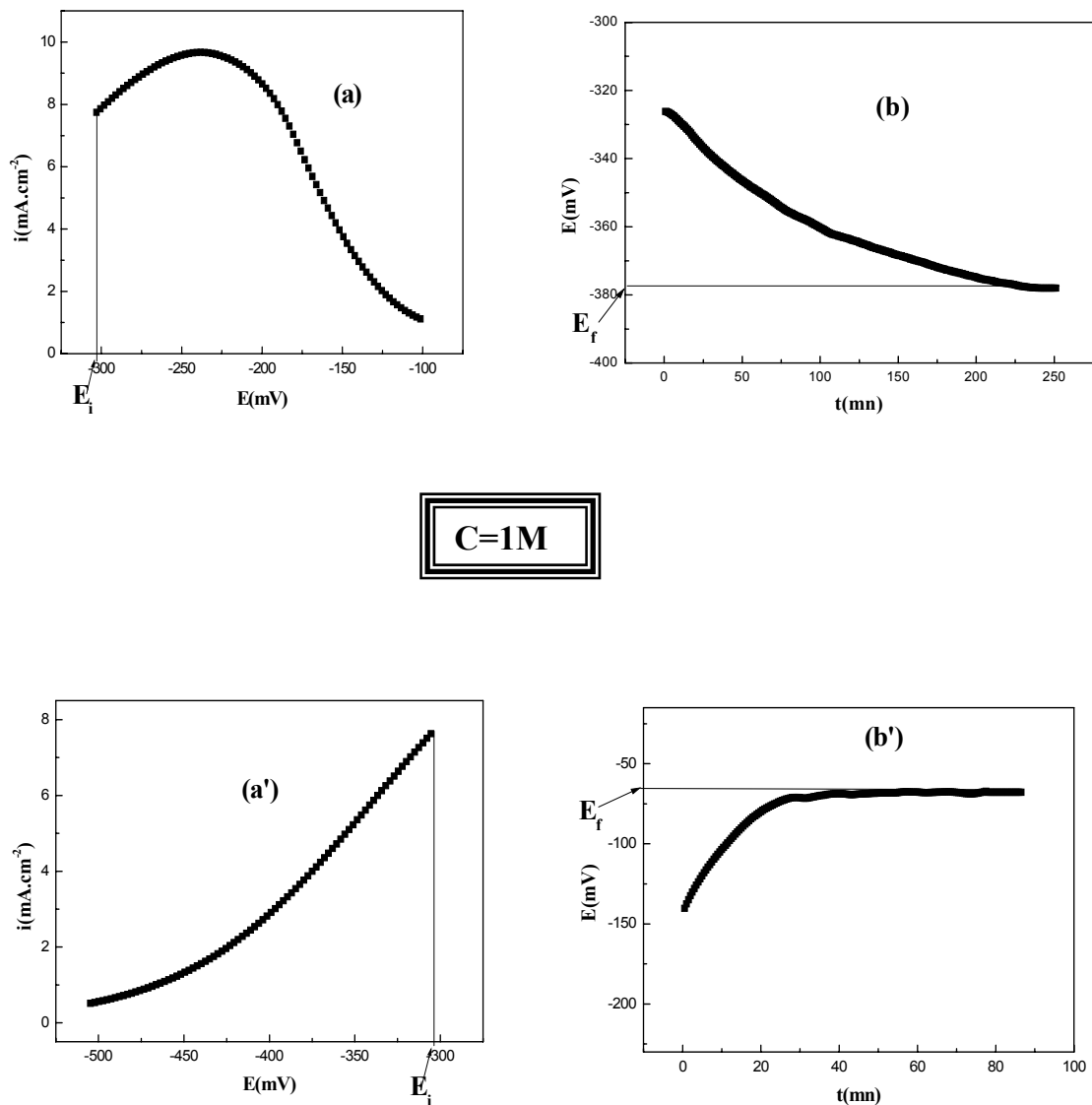


Figure 12 : Cycle « polarisation – dépolarisation » du nickel dans NiSO_4 aéré pour 0.1M, 0.5M et 1M : (a) polarisation anodique, (b) dépolarisation ; (a') polarisation cathodique, (b') dépolarisation.

Les valeurs de la tension finale après les cycles « polarisation-dépolarisation » dans les sens anodique et cathodique et dans les milieux désaéré et aéré, déduites des courbes des figures 5 à 12 précédentes, sont consignées dans les tableaux 3 et 4 respectivement.

Tableau (3) : Valeurs des potentiels stationnaires initial (avant polarisation) et final (après polarisation) des différents systèmes considérés dans le milieu désaéré

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives	$E_{\text{stationnaire}}$ initial	E_{final} après les cycles : « polarisation anodique-dépolarisation, polarisation cathodique-dépolarisation »
	(M)	(mV/ECS)	(mV/ECS)
$C_{\text{gr}}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.1	511	515 511
	0.5	510	515 510
	1	500	500 500
Cu/CuSO ₄	0.1	37	37 37
	0.5	95	136 102
	1	100	127 118
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-53 -105
	0.5	-324	-320 -70.5
	1	-260	-90 -60
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	0 65

Tableau (4) : Valeurs des potentiels stationnaires initial (avant polarisation) et final (après polarisation) des différents systèmes considérés dans le milieu aéré.

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stationnaire} aéré (mV/ECS)	E _{final} après les cycles : « polarisation anodique-dépolarisation, polarisation cathodique-dépolarisation » (mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	488	485
			486
	0.5	492	494
			496
	1	495	494
			482
Cu/CuSO ₄	0.1	72	73
			80
	0.5	70	64
			61
	1	80	95
			90
Ni/NiSO ₄	0.1	-190	-112
			-102
	0.5	-125	-127
			-100
	1	-310	-377
			-65
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	-102	34
			-90

L'analyse de l'ensemble des résultats montre à l'évidence que le système C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺ réintègre son état originel après polarisation, qu'elle soit anodique ou

cathodique : E_{final} est voisin de E_{initial} et ce quel que soit le milieu (aéré ou désaéré) ou la concentration.

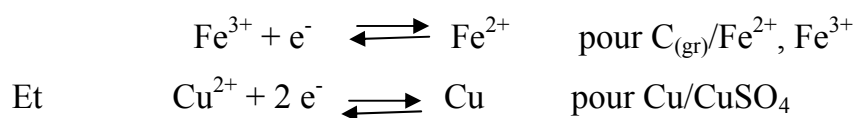
Le système Cu/CuSO_4 , après avoir été traversé par un courant, retrouve approximativement sa tension initiale pour toutes les concentrations et milieux à l'exception de 0.5 et 1M en milieu désaéré. En outre, il faut mentionner, à titre comparatif avec $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} que Cu/CuSO_4 ne retrouve pas intégralement sa tension initiale. E_f est légèrement supérieure à E_i traduisant un léger anoblissement (dépôt) après polarisation.

Si l'on excepte la polarisation anodique pour la concentration 0.5M en milieu aéré et désaéré, le système Ni/NiSO_4 pour toutes les concentrations et dans les deux milieux, ne réintègre pas sa valeur originelle E_i après polarisation dès lors que E_f est différent de E_i .

Si à faible concentration un système reste souvent tributaire de la moindre perturbation (comme cela a été constaté pour Cu/CuSO_4) et si à concentration élevée (1M), un système réagit fidèlement à sa vraie nature, il semblerait qu'à concentration intermédiaire (0.5M), hors de ces deux éventualités, Ni/NiSO_4 réagisse en retrouvant son état initial.

Le système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$ présente des valeurs de E_f très éloignées de E_i pour la concentration 1N en H_2SO_4 (correspondant à 0.5M).

A la faveur de ce qui précède, les systèmes $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} et à un degré moindre Cu/CuSO_4 retrouvent leur état originel après avoir été polarisés (anodiquement ou cathodiquement) dans la gamme de concentrations choisie (0.1–1M) que le milieu soit aéré ou désaéré. L'interface de tels systèmes n'a pas été modifiée, c'est-à-dire, qu'il n'y a pas eu de polarisation rémanente π (ou $\pi = E_f - E_i \neq 0$). Ces systèmes n'ont pas atteint la tension correspondant au déclenchement d'autres réactions que celle spécifique à chacun d'eux et qui auraient altéré leur mécanisme soit :



Il faut signaler que les valeurs de E_f après le cycle complet « anodique-cathodique » sont encore plus proches de la valeur initiale en général, car la

polarisation cathodique réduit l'éventuel excédent occasionné par le processus anodique.

De telles interfaces sont réversiblement polarisables dans les deux sens. En revanche, Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ présentent des valeurs de E_f qui s'écartent de celle spontanée ou initiale avec une polarisation rémanente π qui varie entre 2 mV (Ni/NiSO₄ à 0.5M) et quelques centaines de mV (Ni/NiSO₄ à 0.1M ou 1M ou Cu/H₂SO₄ désaéré). De tels systèmes voient leur surface modifiée après polarisation ($\pi \neq 0$) car d'autres réactions qui mettent ou non à contribution le métal ont lieu simultanément. De tels systèmes sont dits irréversibles. Mais la nouvelle tension acquise par ces systèmes peut correspondre à une tension réversible ou mixte, s'ils venaient à être polarisés à partir de ce nouvel état. La poursuite de telles investigations est à inscrire dans des perspectives ultérieures.

En milieu désaéré, le système Cu/H₂SO₄ est devenu plus réactif (E a diminué) probablement à cause de réactions de complexation [79,80], tandis qu'en milieu aéré, il s'est anobli (E a augmenté) sans doute grâce au recouvrement d'une couche passivante.

Pour Ni/NiSO₄ en l'absence d'oxygène, tous les potentiels se sont anoblis, et en son absence, les variations sont mitigées.

II.1.2. Par méthode chronopotentiométrique

La polarisation rémanente a été également appréciée en imposant une série de valeurs de i (> 0 puis < 0) aux différentes interfaces une fois l'état stationnaire instauré, puis la courbe $E = f(t)$ est enregistrée jusqu'à obtention d'un palier (facultatif pour une telle étude). Après quoi, la polarisation est interrompue et la courbe retour (sous courant nul) correspondant aux valeurs de $E = f(t)$ pour la dépolarisation est également enregistrée.

A titre d'exemple, les courbes (13) et (14) illustrent la variation du potentiel de l'interface C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺, en milieu désaéré et aéré pour $i_{\text{imposé}} = 1\text{mA}$.

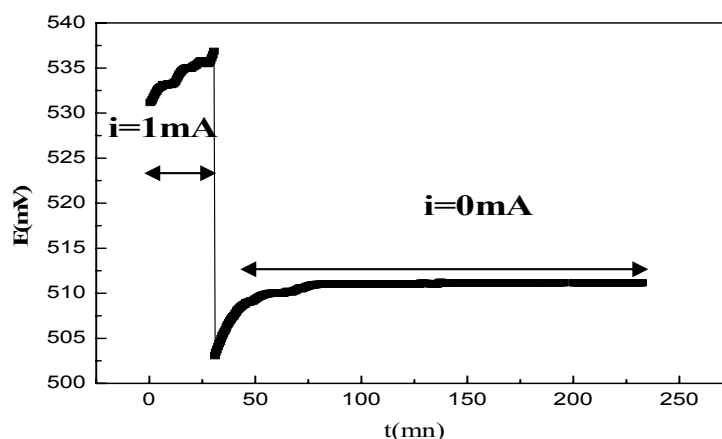


Figure 13 : Exemple de cycle « polarisation – dépolarisation » pour le système $C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ désaéré pour 0.5M à $i=1mA$: (a) polarisation, (b) dépolarisation.

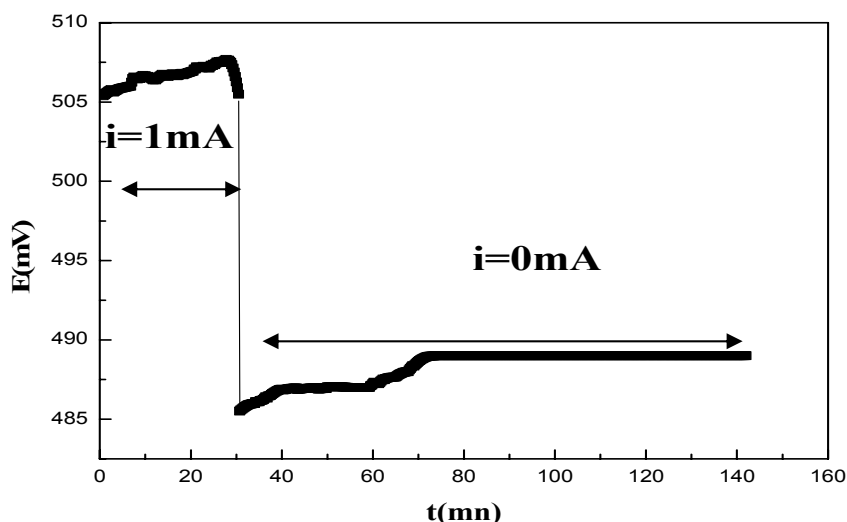


Figure 14 : Exemple de cycle « polarisation – dépolarisation » pour le système $C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ aéré pour 0.5M à $i=1mA$: (a) polarisation, (b) dépolarisation.

Ces courbes reflètent une augmentation de la tension à partir de sa valeur stationnaire sous courant positif [partie (a)] en fonction du temps ; puis après un délai arbitraire de 30 mn, le courant est rompu pour permettre au système de réintégrer éventuellement son état initial [partie (b)].

Les valeurs des tensions finales issues des cycles « polarisation-dépolarisation » et celles avant polarisation, pour les différents systèmes, et correspondant aux différentes valeurs de i imposé, figurent à titre comparatif dans les tableaux 5 à 12 suivants.

Tableau (5) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = -5\text{mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	517	482
	0.5	510	492	507	492
	1	500	495	501	492
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	37	70
	0.5	95	70	92	68
	1	100	90	101	90
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-270	187
	0.5	-324	-125	-320	-100
	1	-260	-303	-504	-450
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	-260	-130

Tableau (6) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = -1\text{mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolariation	
		désaéré	Aéré	désaéré	Aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	505	487
	0.5	510	492	505	491
	1	500	495	501	494
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	37	72
	0.5	95	70	95	70
	1	100	90	100	90
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-49	-72
	0.5	-324	-125	-480	-121
	1	-260	-303	-303	-305
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	-50	-100

Tableau (7) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = -0.5\text{mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	513	489
	0.5	510	492	510	492
	1	500	495	500	496
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	32	75
	0.5	95	70	72	95
	1	100	90	100	92
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-250	-250
	0.5	-324	-125	-325	-98
	1	-260	-303	-130	-213
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	31.5	-80

Tableau (8) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = -0.1 \text{ mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	519	482
	0.5	510	492	510	492
	1	500	495	501	495
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	35	72
	0.5	95	70	97	70
	1	100	90	98	95
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-12	12
	0.5	-324	-125	-353	-120
	1	-260	-303	-90	-300
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	60	-75

Tableau (9) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = 0.1 \text{ mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	515	489
	0.5	510	492	513	490
	1	500	495	505	480
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	35	70
	0.5	95	70	95	70
	1	100	90	90	102
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-398	352
	0.5	-324	-125	690	-221
	1	-260	-303	-150	-150
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	-187	128

Tableau (10) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = 0.5\text{mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E_{stat} (mV/ECS)		E_{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
$\text{C}_{\text{gr}}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.1	511	488	517	510
	0.5	510	492	515	489
	1	500	495	503	480
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	37	72
	0.5	95	70	95	72
	1	100	90	100	90
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-4	-4
	0.5	-324	-125	667	-81
	1	-260	-303	-180	-180
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	40	81

Tableau (11) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = 1 \text{ mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	512	486
	0.5	510	492	509	490
	1	500	495	500	485
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	37	74
	0.5	95	70	93	70
	1	100	90	100	92
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-172	-81
	0.5	-324	-125	600	-124
	1	-260	-303	-377	-210
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	200	180

Tableau (12) : Valeurs des potentiels stationnaires (libres) des différents systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré) avec $i_{\text{imposé}} = 5\text{mA}$

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré	aéré
				(mV/ECS)	(mV/ECS)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	488	512	470
	0.5	510	492	510	492
	1	500	495	500	495
Cu/CuSO ₄	0.1	37	72	37	77
	0.5	95	70	95	73
	1	100	90	105	98
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-190	-308	-212
	0.5	-324	-125	-36	-89
	1	-260	-303	-36	-204
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	30	90

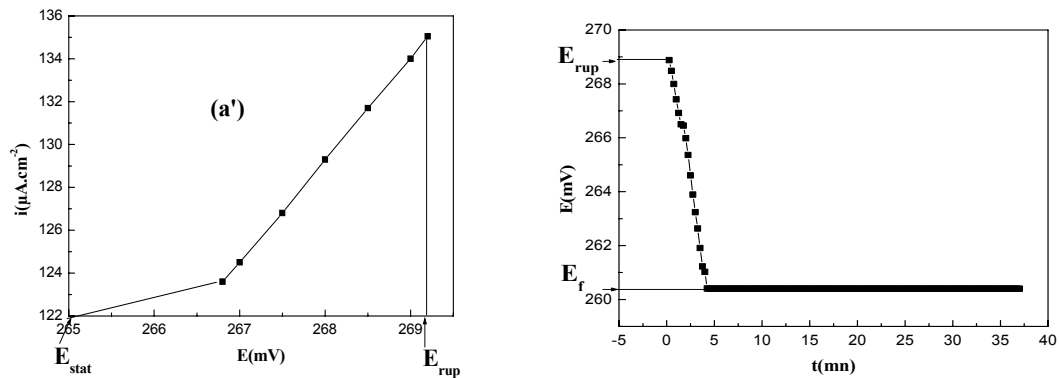
Les résultats corroborent globalement ceux établis par la première méthode, quelle que soit la valeur de i imposé : à savoir que les systèmes $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} et $Cu/CuSO_4$ sont réversibles, tandis que $Ni/NiSO_4$ et surtout Cu/H_2SO_4 se comportent de façon irréversible (la tension ne reprend pas sa valeur originelle après polarisation).

❖ Cette section est consacrée à un point particulier : nous avons voulu tester le comportement d'un point de vue réversibilité (polarisation rémanente) par méthode potentiodynamique) des systèmes $Ni/NiSO_4$ et Cu/H_2SO_4 supposés irréversibles dans les conditions imposées, lorsqu'ils sont soumis à une faible surtension anodique imposée à laquelle d'ailleurs correspond un courant faiblement proportionnel qui les déplace à peine de leur état d'équilibre.

Le courant aux interfaces M/S irréversibles est enregistré pour des valeurs imposées positives de la tension qui font écarter au cours de cette étape de quelques millivolts de sa valeur (E_{stat} à l'état d'équilibre) pour atteindre une limite de rupture (E_{rup}) supérieure à E_{stat} à partir de laquelle la polarisation est interrompue (courbe a'). La surtension vaut alors $E_{rup} - E_{stat}$. A partir de cette valeur (E_{rup}) la courbe de dépolarisation seule d'intérêt ici (annulation du courant) $E_{i=0} = f(t)$ est enregistrée (courbe b'). Il s'agit de comparer la tension finale (E_f) avec E_{stat} . Si les deux valeurs sont voisines, cela signifie que le système a conservé au voisinage de l'équilibre son état initial. Une telle procédure a été exécutée en milieu aéré et désaéré pour Cu/H_2SO_4 (Fig.15) et $Ni/NiSO_4$ (Fig.16).

Les valeurs des tensions finales stationnaires acquises après les dépolarisations sont rassemblées dans le tableau 13 ci-dessous avec celles correspondant à l'état spontané pour comparaison.

a) désaéré



C=0.5M

b) aéré

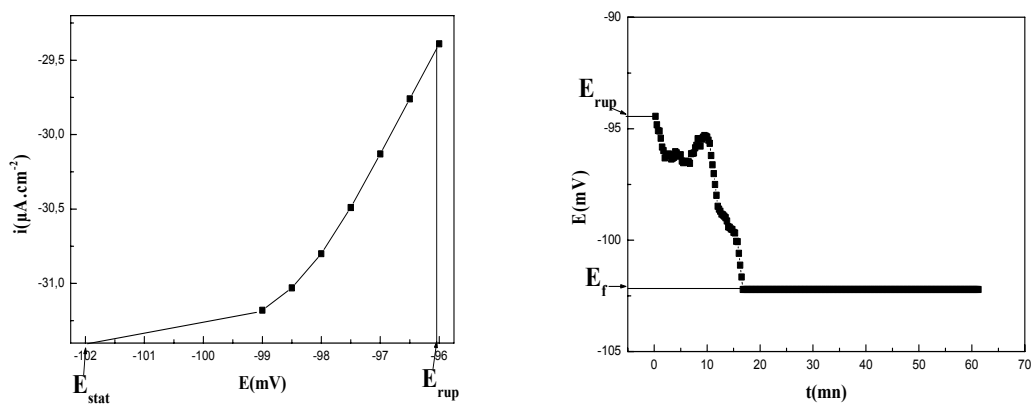
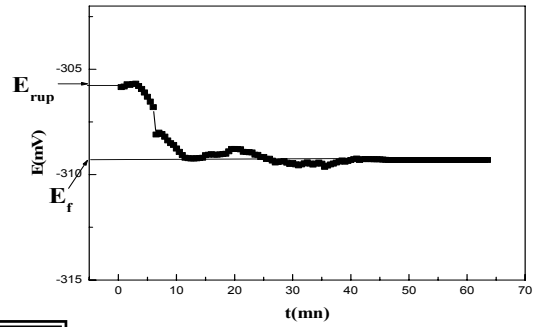
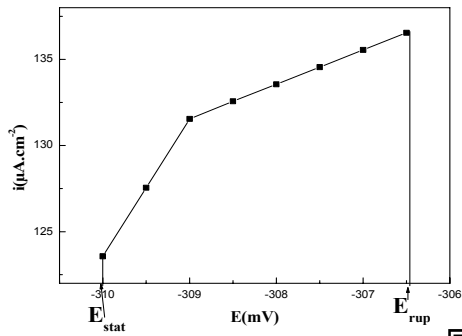


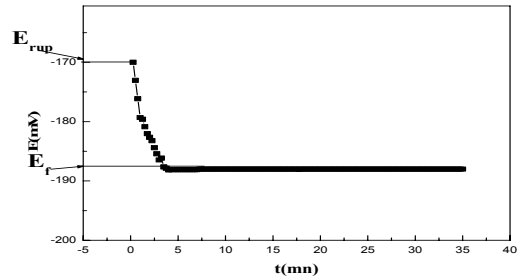
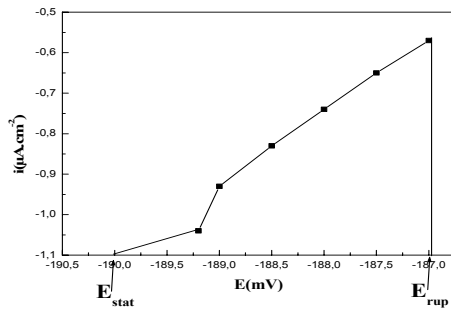
Figure 15 : Variation du potentiel du cuivre dans H_2SO_4 au voisinage de l'équilibre en milieu aéré et désaéré à 0.5M.

a) désaéré

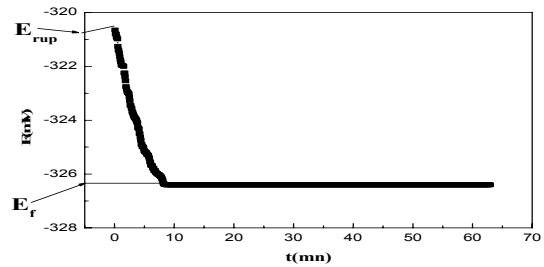
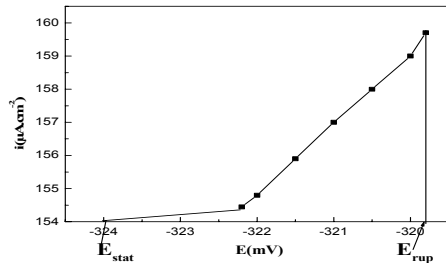


C=0.1M

b) aéré

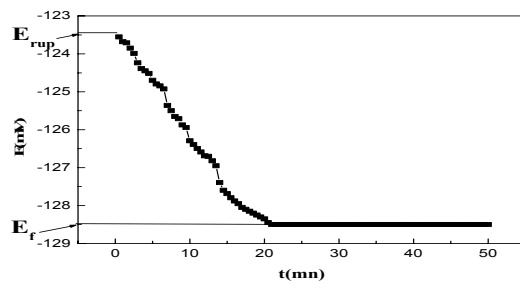
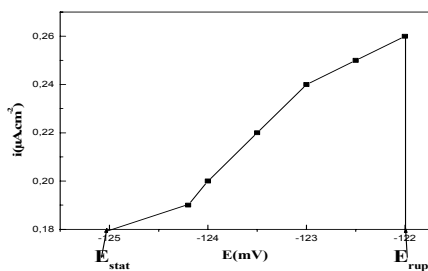


a) désaéré

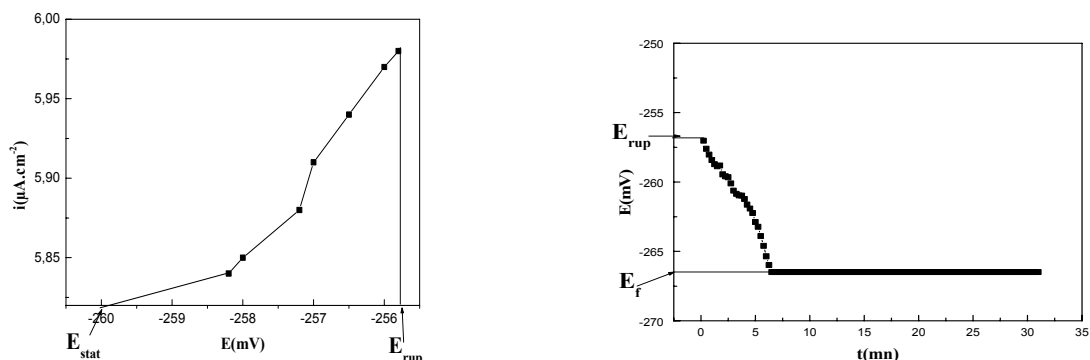


C=0.5M

b) aéré



a) désaéré



b) aéré

C=1M

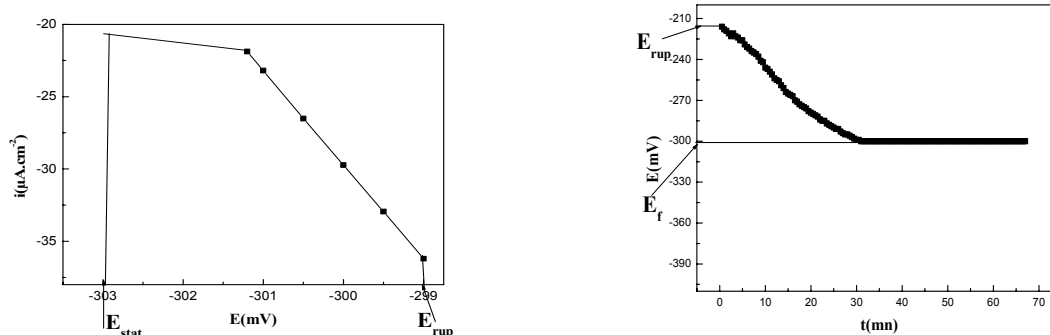


Figure 16 : variation du potentiel de Ni dans NiSO₄ (0.1 ; 0.5M et 1M) au voisinage de l'équilibre en milieu aéré et désaéré

Tableau.13 : Comparaison des potentiels stationnaires avant et après polarisation de Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ pour 0.1 ; 0.5 et 1M au voisinage de l'équilibre en milieu aéré et désaéré.

Systèmes	Concentrations des espèces électroactives (M)	E _{stat} (mV/ECS)		E _{stat} après dépolarisation	
		désaéré	Aéré	désaéré (mV/ECS)	aéré (mV/ECS)
	0.5	-324	-125	-326	-129
	1	-260	-303	-266	-300
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	265	-102	260.4	-102

Les valeurs des potentiels après polarisation issues des courbes précédentes révèlent qu'un système même s'il est irréversible de nature, se comporte à-peu-près comme un système réversible au voisinage de l'équilibre puisqu'aucune polarisation rémanente n'apparaît que ce soit en présence d'oxygène ou en son absence ($E_f \approx E_{i=0}$).

D'ailleurs dès que la surtension η devient appréciable, les résultats révèlent un écart à leur réversibilité.

En conséquence lorsqu'un système irréversible supposé subir une altération de son interface, est soumis à une polarisation de faible intensité, cette excitation est insuffisante pour perturber sa nature.

II.2. ETUDE POTENTIODYNAMIQUE

II.2.1. Au voisinage de l'équilibre

L'évolution de la tension au voisinage de l'équilibre (faibles surtensions ($\leq |10 \text{ mV}|$) pour les différents systèmes en fonction de la densité de courant de part et d'autre de la valeur d'équilibre) est illustrée dans les figures 17 à 20 ci-après

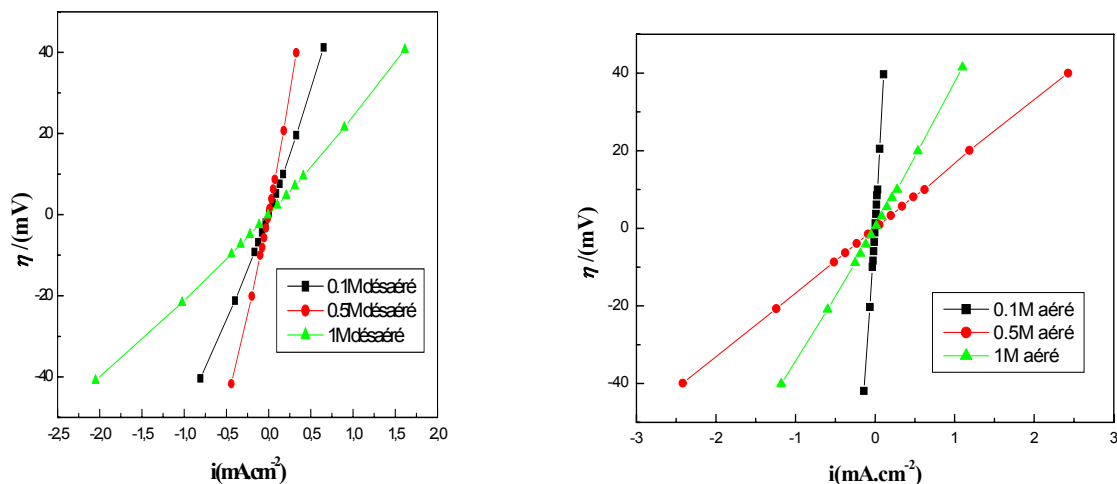


Figure 17 : Polarisation du système redox en milieux aéré et désaéré pour les différentes concentrations au voisinage de l'équilibre : accès à R_p

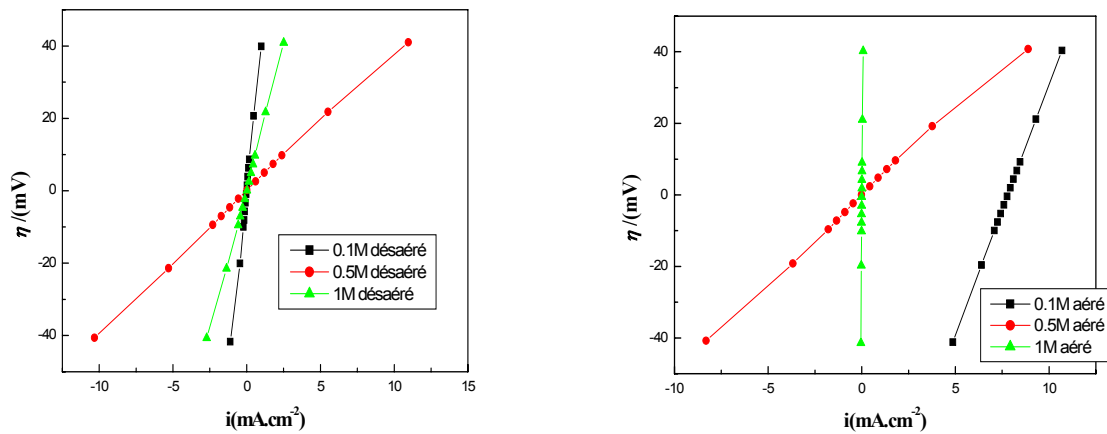


Figure 18 : Polarisations du cuivre dans CuSO_4 en milieux aéré et désaéré aux concentrations choisies au voisinage de l'équilibre : accès à R_p .

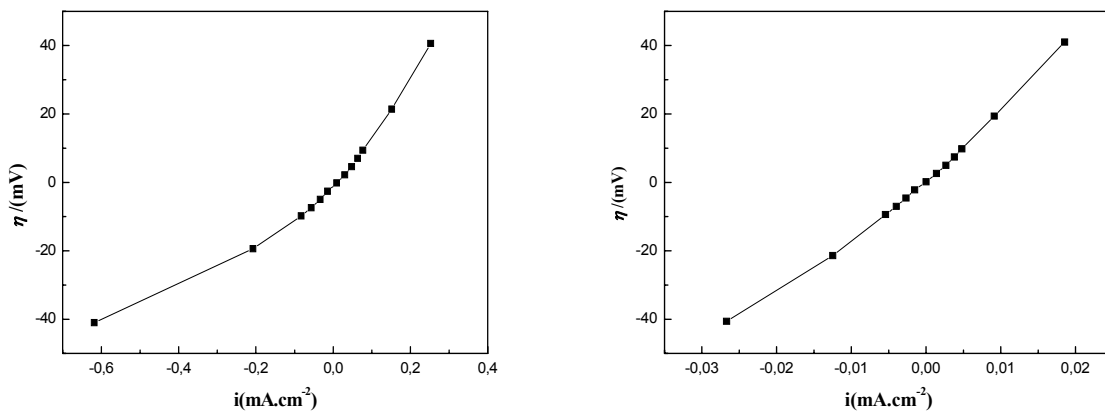


Figure 19 : Polarisations du système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4$ en milieux aéré et désaéré (0.5M) au voisinage de l'équilibre : accès à R_p .

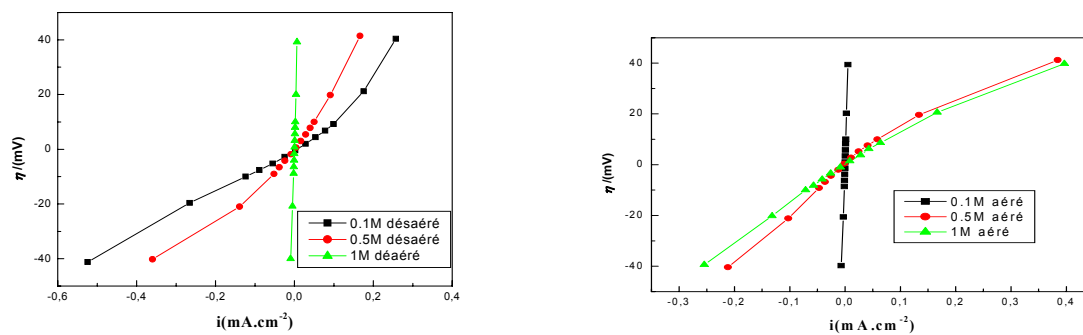


Figure 20 : Polarisations du système Ni/NiSO_4 en milieux aéré et désaéré (0.1 ; 0.5 et 1M) au voisinage de l'équilibre : accès à R_p .

Le tracé de η en fonction de i vérifie bien la linéarité conformément à une loi de type Ohm : $\eta = R_p i$ pour les quatre systèmes dans l'intervalle de $\eta \leq |10|mV$. La courbe $\eta = f(i)$ au voisinage du potentiel E_{eq} ou E_{cor} (selon que le système est réversible ou mixte respectivement) et de part et d'autre de sa valeur permet la détermination de la résistance de polarisation R_p représentée par les pentes de tels graphes.

Les valeurs de R_p sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (14) : Valeurs de R_p des différents systèmes étudiés en fonction des concentrations dans les milieux désaéré et aéré.

Systemes	Concentrations (M)	R_p en l'absence d'oxygène ($\Omega.cm^2$)	R_p en présence d'oxygène ($\Omega.cm^2$)
$C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	0.1	55.56	300
	0.5	106.56	16.56
	1	22.15	35.82
Cu/CuSO ₄	0.1	40.03	14.03
	0.5	3.92	4.84
	1	18	659.31
Ni/NiSO ₄	0.1	94	6596
	0.5	180	180
	1	4.7	121.50
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	128	1848

✓ Le paramètre R_p étant une mesure de la réversibilité du système caractérisée par un écoulement fluide de charges : l'interface est d'autant polarisable (retient les charges) ou peu réversible que R_p est élevé. Or la polarisabilité de l'interface varie avec la concentration. Il faudra donc la comparer entre les différents systèmes mais pour une même concentration.

Ainsi en milieu désaéré à 0.1M : la réversibilité obéit au classement suivant :

Réversibilité $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 > \text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}/\text{NiSO}_4$ car

$R_p \text{ Cu}/\text{CuSO}_4 (40 \Omega.\text{cm}^2) < R_p \text{ C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} (56 \Omega.\text{cm}^2) < R_p \text{ Ni}/\text{NiSO}_4 (94 \Omega.\text{cm}^2)$.

Pour 0.5M :

Réversibilité $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 (4 \Omega.\text{cm}^2) \gg \text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} (107 \Omega.\text{cm}^2) >$

$\text{Cu}/\text{H}_2 \text{SO}_4 (128 \Omega.\text{cm}^2) > \text{Ni}/\text{NiSO}_4 (180 \Omega.\text{cm}^2)$.

Et pour 1M :

Réversibilité $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 (16 \Omega.\text{cm}^2) > \text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} (22 \Omega.\text{cm}^2) \gg \text{Ni}/\text{NiSO}_4 (4700 \Omega.\text{cm}^2)$.

En milieu privé d'oxygène, il est indéniable que quelle que soit la concentration, la réversibilité du cuivre dans son sel est comparativement la plus élevée. Elle est suivie d'assez près par le système $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$. Le système le moins réversible aux différentes concentrations reste Ni/NiSO_4 .

En milieu aéré à présent :

Si la comparaison des chiffres offre globalement le même ordre qu'en milieu désaéré, il faut signaler néanmoins que pour le milieu concentré (1M), le système Cu/CuSO_4 se présente comme le moins réversible (ou le plus polarisable) avec la résistance de polarisation la plus élevée ($\approx 660 \Omega.\text{cm}^2$) et c'est $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ qui devient le plus réversible.

L'oxygène dissous a donc accru la polarisabilité de ce système, le rendant plus imperméable au passage des charges et cela est dû probablement aux couches passivantes produites (CuO_2 notamment). En outre, la réversibilité à 0.1M de ce système s'est démarquée du reste : Réversibilité $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 (14 \Omega.\text{cm}^2) \gg$ le reste des systèmes (300 et 5000 $\Omega.\text{cm}^2$).

Il semble donc que la présence de l'oxygène dissous n'ait pas exercé d'effet sur la solution diluée (comme il l'a fait pour 1M), car les charges Cu^{2+} peu nombreuses ne permettent sans doute pas une couverture efficace du métal au point d'augmenter sa polarisabilité.

De plus dans ce milieu à 0.5M, il y a eu inversion dans l'ordre entre Ni/NiSO₄ (180Ω.cm²) et Cu/H₂ SO₄ (1800Ω.cm²).

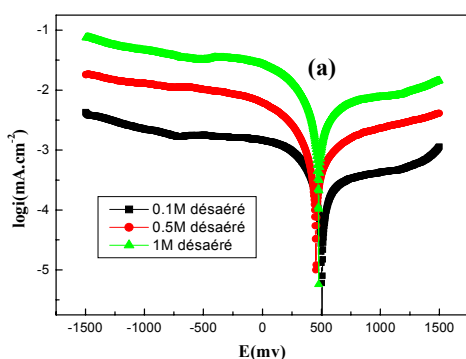
En conclusion, les résultats issus du comportement des systèmes considérés polarisés au voisinage de l'équilibre corroborent ceux antérieurs : ils témoignent de la réversibilité nette du système Cu/CuSO₄ talonné par le carbone graphite dans Fe²⁺, Fe³⁺. Les deux autres systèmes restent peu réversibles comparativement.

II.2.2. LOIN DE L'EQUILIBRE

II.2.2.1. Système C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺

Les courbes de polarisation du système C_(gr)/ Fe²⁺, Fe³⁺ pour les différentes concentrations en milieu désaéré et aéré sont représentées dans les figures. (21a) et (21b) respectivement. Nous avons donné, à droite, la représentation des graphes $i = f(E)$ issus de $\log i = f(E)$, à titre indicatif.

a) En milieu désaéré



b) En milieu aéré

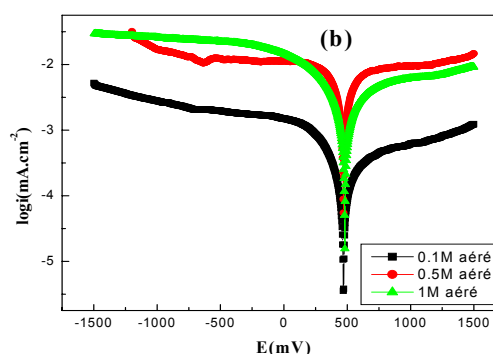


Figure 21 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique du système C_{gr}/ Fe²⁺, Fe³⁺ aqueux pour 0.1, 0.5 et 1M à 25°C : (a) désaéré, (b) aéré.

En milieu désaéré : Les branches cathodiques comparées entre elles révèlent pour une même surtension (par ex. 500 mV) que plus la concentration en ions (ferreux et ferriques) augmente et plus i s'accroît d'un facteur multiplicateur approximatif moyen de 4 d'une concentration à l'autre. Et pour les deux extrêmes (de 0.1 à 1M) i s'est accru d'environ 20 fois.

Autrement dit, la vitesse de la réduction augmente à mesure que la concentration en ions dissous s'accroît. Ce résultat permet de déduire :

Pour un même courant (par exemple $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la tension correspondant à la courbe 1M est à peine modifiée relativement aux deux autres (il suffit de tracer une horizontale pour $\log i = -2.5$ pour le vérifier). Ainsi la réversibilité cathodique du système est supérieure à cette concentration.

Les branches anodiques (de droite) se présentent dans le même ordre avec à-peu-près le même écart entre elles par rapport à celles de gauche. (facteur multiplicateur ≈ 4). Cependant, en comparant les deux séries de branches entre elles et pour une même surtension de $|500| \text{ mV}$, la vitesse de la réaction cathodique est en moyenne plus de 4 fois supérieure à celle de l'oxydation (et ce pour toutes les concentrations). La réversibilité réactionnelle dans le sens cathodique est supérieure à celle anodique.

La transformation de $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ étant plus lente, ce retard peut se justifier par une libération lente d'un électron relativement à son accaparement par Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) ; ce qui influe sur le coefficient de transfert α théoriquement $< \beta$.

En milieu aéré : la branche cathodique correspondant à 0.1M n'a pratiquement pas varié par rapport à celle en l'absence d'oxygène. En revanche pour des solutions moins diluées (0.5 et 1M), nous observons que les deux branches cathodiques, convergent l'une vers l'autre puisque (pour une même surtension de $|500| \text{ mV}$) la densité de courant à 0.5M a augmenté (de ≈ 6 à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) alors qu'avec 1M elle a diminué de moitié (de ≈ 30 à $\approx 15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Ainsi à 0.5M, la vitesse de réduction de la réaction $\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ s'accroît en présence d'oxygène tandis qu'à 1M, elle diminue car à moindre concentration, les ions ferriques consomment moins d'électrons qui sont déjà sollicités par la dissolution de l'oxygène selon $\text{O}_2 + 4 e^- \longrightarrow 2 \text{O}^{2-}$. Les électrons sont donc moins disponibles avec une solution riche en Fe^{3+} et qui en réclame pour progresser. D'ailleurs en l'absence d' O_2 , l'augmentation de la concentration reflète un effet accru de la vitesse dû à des besoins croissants en électrons.

La branche anodique pour 0.1M n'a pratiquement pas été modifiée. C'est dire que l'oxygène consommateur d'électrons a peu d'influence sur des Fe^{2+} en faible quantité et donc peu producteurs d'électrons ($\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), car O_2 s'approvisionne

de façon suffisante en électrons depuis la source (C_{gr}). Ce fait corrobore le résultat inverse de la réduction où les ions ferriques en faible quantité n'ont besoin de consommer que peu d'électrons. C'est pourquoi la vitesse reste constante et donc peu influencée par la présence d' O_2 .

Pour ce qui est des deux autres concentrations, il y a eu inversion des branches : celle à 0.5M est passée au-dessus de la branche à 1M.

Une estimation des vitesses à partir des valeurs de i (par exemple pour une surtension de 500 mV) montre qu'à 0.5M l'oxygène a fait multiplier la vitesse d'oxydation par un facteur 5 tandis qu'il a maintenu à-peu-près constante la vitesse avec 1M.

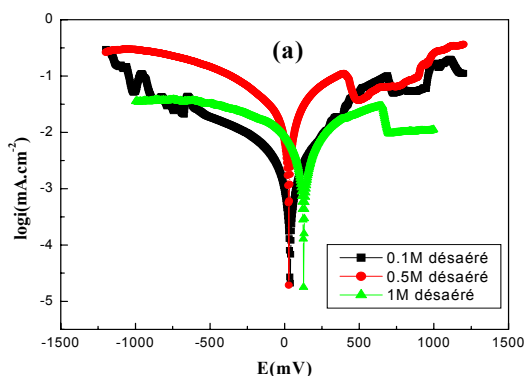
La réaction d'oxydation $Fe^{2+} + e^- \longrightarrow Fe^{3+}$ libère suffisamment d'électrons (par rapport à 0.5M) et comme O_2 en consomme, sa présence a peu d'effet sur la réaction et donc sur la vitesse. Par contre à 0.5M, comme il y a moins d'ions ferreux, il y aura proportionnellement moins d'électrons libérés et requis par O_2 , donc sa présence modifie la vitesse qui augmente. Il sert ici de catalyseur alors qu'il semblait indifférent vis-à-vis de la réaction à 1M.

Les branches anodiques dans les deux milieux présentent une dissolution continue sans passivation (absence de palier) ni aucune inflexion synonyme d'adsorption ... Ce qui implique que le mécanisme réactionnel n'est concerné que par l'oxydation de Fe^{2+} , soit une réaction unique à même de favoriser la réversibilité réactionnelle.

II.2.2.2. Système Cu/CuSO₄

Les courbes de polarisation potentiodynamique du système Cu/CuSO₄ dans les milieux désaéré et aéré et pour la gamme de concentrations choisie sont illustrées dans les figures 22 (a) et (b) respectivement.

a) En milieu désaéré



b) En milieu aéré

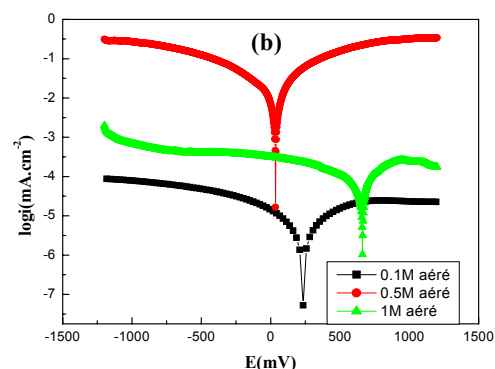


Figure 22 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique du cuivre dans CuSO_4 aqueux pour 0.1, 0.5 et 1M à 25°C : (a) désaéré, (b) aéré.

En milieu désaéré :

Branches cathodiques : l'ordre établi lors du système précédent n'est plus de rigueur puisque la courbe à 0.5M passe très au-dessus des deux autres avec une vitesse, pour une même surtension de $|500|$ mV par exemple, près de 7 fois supérieure aux deux autres concentrations. D'ailleurs sa tension est à peine modifiée (surtension faible) sur un grand intervalle de courant, ce qui fait que la réaction présente la meilleure réversibilité à 0.5M.

Branches anodiques : celles-ci confirment bien qu'à 0.5M on enregistre toujours la vitesse la plus élevée, car hormis un petit intervalle de tension près du pic à 0.1M, la courbe se déplace au-dessus des autres reflétant ainsi des densités de courant supérieures. D'ailleurs deux pics suivis de paliers apparentés à une passivation ralentissent la dissolution du cuivre alors qu'à 0.5M, le pic peut être assimilé à un simple épaulement retardateur puisqu'il n'est pas suivi de palier et la réaction de dissolution peut alors reprendre (formation de Cu(I)) [81].

Avec Cu/CuSO_4 , les deux séries de branches (anodiques et cathodiques) présentent une certaine symétrie par rapport au potentiel d'équilibre, signifiant que les

deux réactions inverses se déroulent à une vitesse voisine, avec donc un transfert équivalent.

En milieu aéré :

Le décalage des branches aussi bien cathodiques qu'anodiques est manifeste entre les différentes concentrations. Cela se traduit par des différences importantes dans les valeurs de i et partant des vitesses.

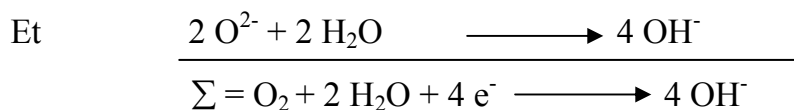
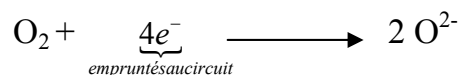
En effet, pour une même surtension, prise à titre d'exemple égale à $|500| \text{ mV}$, la densité de courant pour la concentration 0.5M est comparativement à 0.1M et 1M 3000 fois et 300 fois supérieure respectivement au cours de la réduction, et 8000 et 2000 fois plus élevée respectivement au cours de l'oxydation. Il est clair que c'est à 0.5M que les deux vitesses inverses sont de loin les plus élevées (courbe en aplomb) et que la réaction présente de ce fait un caractère fortement réversible avec un léger avantage pour le processus anodique à cette concentration.

La présence de l'oxygène a peu influé sur la réduction à cette concentration (0.5M)). Par contre, elle a accru la vitesse d'oxydation du cuivre en éliminant l'effet retardateur dû au fléchissement momentané de la branche, présent en milieu désaéré. Tout comme elle a d'ailleurs fait disparaître les pics et paliers de passivation en réduisant considérablement les vitesses réactionnelles anodiques avec 0.1 et 1M (2500 et 250 fois inférieures respectivement).

La réaction d'oxydation du cuivre est



Or en présence d' O_2 de l'air nous aurions [43] :



L'oxygène doit consommer des électrons, ce qui conduit Cu à en libérer pour compenser le déficit, et cela accroît la vitesse anodique en présence d' O_2 à 0.5M. En

même temps les OH^- réagissent avec les Cu^{2+} (pour former $\text{Cu}(\text{OH})_2$) ce qui accélère l'oxydation par apport en Cu^{2+} .

A 0.1M la branche anodique correspond à $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Et il y a peu de Cu^{2+} en solution, donc la réaction $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ a peu de chance de se produire, ce qui empêche la passivation (due à la couche d'oxyde) d'avoir lieu comme le montrent les courbes. Par ailleurs, la vitesse anodique ayant diminué, on ne formera pas de Cu^{2+} par corrosion, d'autant que les électrons nécessaires à la production de Cu_2O sont accaparés par la réduction de l'oxygène.

A 1M, même si les Cu^{2+} peuvent favoriser par leur nombre accru la passivation, les électrons consommés par l'oxygène de l'air empêchent la formation de Cu_2O (ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et Cu n'a aucune raison de subir une dissolution puisque la solution en est riche.

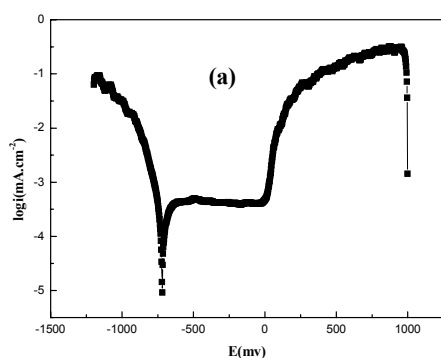
Pour les branches cathodiques, si $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$:

aux différentes concentrations, la présence d' O_2 consomme les électrons requis dans cette réduction, donc sa vitesse diminue faute d'électrons en présence d'oxygène. Cependant cette diminution est appréciable aux concentrations extrêmes surtout. L'influence du PH lors de l'adsorption par les OH^- au voisinage du métal et la nature des produits de corrosion formés doit probablement expliquer ces différences.

A la lumière de ces résultats, il est permis de déduire que la présence de l'oxygène dans CuSO_4 diminue la réversibilité de la réaction cathodique puisque le courant réactionnel décroît, mais n'a pratiquement pas d'influence sur le processus anodique où au contraire, il accroît en la doublant (à 500 mV) la vitesse réactionnelle à 0.5M en requérant des électrons issus du circuit.

II.2.2.3. Système Cu/H₂SO₄

a) En milieu désaéré



b) En milieu aéré

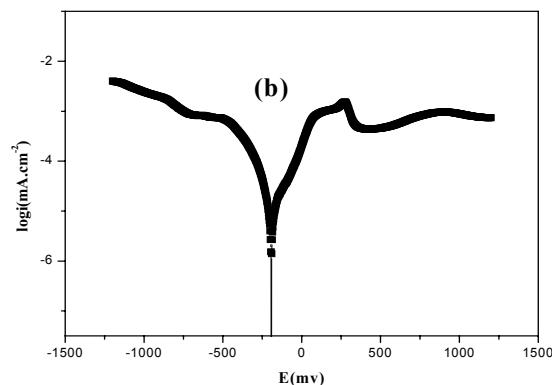


Figure 23 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique du cuivre dans H₂SO₄ à 25°C :
(a) désaéré, (b) aéré.

Les courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre dans une solution d'acide sulfurique en milieux désaéré et aéré et pour les concentrations requises sont représentées dans les figures (23.a) et (23.b) respectivement

Les branches anodiques reflètent une passivation (présence de pic de passivation et/ou palier) pour un courant de passivation inférieur à i_{cor} dans les deux cas. L'électrode se recouvre d'un composé solide plus ou moins adhérent et donc plus ou moins protecteur selon le courant.

$E < E_{cor}$: cette zone correspond à la réduction en une seule étape des H^+ puisque le milieu est acide et désaéré. En milieu aéré ; une légère inflexion témoigne d'une probable seconde étape de réduction due à la présence d'oxygène. Le courant cathodique chute d'environ 100 fois (pour $\eta \approx 500$ mV) en milieu aéré car l'oxygène consomme les électrons sensés alimenter la réduction protonique.

$E_{cor} < E < E_{pp}$ (avec E_{pp} = tension au pic de passivation) : c'est la zone d'activité qui traduit une dissolution active du métal jusqu'au maximum [79]. On observe également un domaine de transpassivation où à nouveau un accroissement d'intensité dû au dégagement d'oxygène provoqué par l'oxydation de l'eau, est enregistré.

En résumé la présence d'oxygène dans H_2SO_4 en réduisant les vitesses anodique et cathodique diminue la réversibilité de la réaction.

II.2.2.4. Système Ni/NiSO₄

Les courbes de polarisation potentiodynamique du nickel dans son sel sulfaté aqueux et pour les trois concentrations considérées sont représentées dans les figures 24.(a) : milieu désaéré et (b) aéré respectivement.

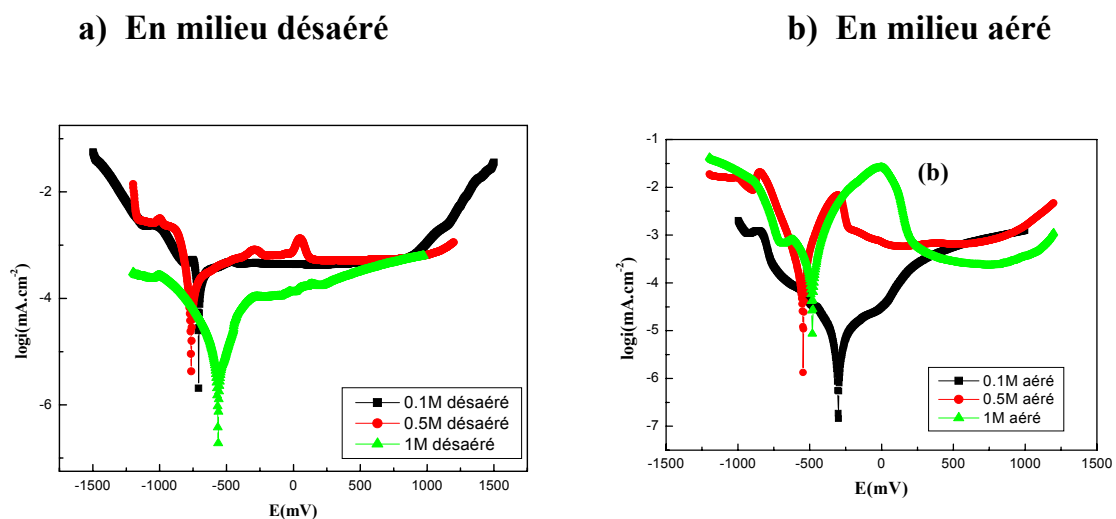


Figure 24 : Courbe globale de polarisation potentiodynamique du nickel dans NiSO₄ aqueux pour 0.1, 0.5 et 1M à 25°C: (a) désaéré, (b) aéré.

L'examen des courbes $\log i = f(E)$ illustre un palier de passivation pour les concentrations 0.1 et 0.5M en milieu désaéré mais sans chute de i ce qui pourrait traduire une moindre résistance du film.

D'un autre côté le palier est très étendu et ce fait plaide pour une passivation non temporaire. Comme les pics observés sont souvent accompagnés d'une chute de courant peu appréciable, l'étendue du palier est donc plus crédible.

Par contre en milieu aéré, la passivation se produit à 0.5 et 1M avec une chute du courant après le pic et des paliers presque aussi étendus que précédemment. O₂ a dépassivé à faible concentration et a passivé Ni à 1M en renforçant le film.

Les branches cathodiques présentent un profil en « escalier » traduisant un changement de pente avec au moins un palier.

Dans les systèmes conventionnels (métal comme Ni immergé dans son sel) l'un des paliers caractérise la déposition en milieu neutre de Ni²⁺ (Na⁺ ne se réduisant pas) selon un mécanisme monoélectronique où $z_c = 1$. D'autres réactions (2^o palier) peuvent concurrencer cette 1^{ère} réduction, celle de l'eau ou de l'anion SO₄²⁻ par exemple [82,83,84].

En milieu aéré, on remarque que l'oxygène influe sur la cinétique cathodique, car d'une part il y a inversion des courbes extrêmes en concentration et d'autre part parce qu'il accentue la vitesse des réactions à 0.5M et 1 M tandis qu'il ralentit celle à 0.1M.

A 0.1M la réaction $\text{Ni}^{2+} + 2 e \longrightarrow \text{Ni}$ n'est pas favorisée en milieu aéré car les électrons requis sont consommés par l'oxygène dissous. En outre, il y a peu de Ni²⁺ susceptibles d'être réduits. A plus fortes concentrations, les Ni²⁺ sont disponibles.

D'une manière générale, que ce soit en milieu aéré ou désaéré ces profils traduisent une vitesse du processus cathodique très supérieure à celle de l'oxydation et pour certaines valeurs de la concentration, des vitesses voisines.

La dissolution en conséquence, accuse un ralentissement qui se justifie par les réactions liées aux produits de corrosion formés (passivation ...). En outre la cristallisation (lors des dépôts) apparemment ne produit aucun retard sur la réduction.

Pour ce qui est de la concentration, son influence sur la réversibilité est variable en fonction du milieu, du processus anodique ou cathodique et de la nature du système évidemment, tel rapporté.

Etant donné que le milieu, la concentration, la surtension et le processus réactionnel constituent des variables pour la comparaison de la réversibilité

réactionnelle, cette dernière peut être évaluée pour différents systèmes, à condition que ces paramètres soient identiques. En tenant compte de ces paramètres, les résultats sont illustrés dans le tableau 15 ci-après.

Tableau.15 : Comparaison des vitesses réactionnelles des différents systèmes en fonction de C, O₂ et processus (anodique et cathodique) pour $\eta = 500$ mV

C (M)	Milieu	Processus	Système	Vitesse approximative (en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0.1	déaéré		$\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	4.8
			Cu/CuSO ₄	18
			Ni/NiSO ₄	4
		anodique	$\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.4
			Cu/CuSO ₄	60
			Ni/NiSO ₄	0.5
	aéré	cathodique	$\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1.6
			Cu/CuSO ₄	0.03
			Ni/NiSO ₄	0.4
		anodique	$\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0.5
			Cu/CuSO ₄	0.025
			Ni/NiSO ₄	0.15

0.5	déaéré	cathodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	7
			Cu/CuSO ₄	200
			Ni/NiSO ₄	>3
			Cu/H ₂ SO ₄	100
		anodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	1.8
			Cu/CuSO ₄	70
			Ni/NiSO ₄	1
			Cu/H ₂ SO ₄	0.4
	aéré	cathodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	12.5
			Cu/CuSO ₄	100
			Ni/NiSO ₄	18
			Cu/H ₂ SO ₄	1
		anodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	10
			Cu/CuSO ₄	200
Ni/NiSO ₄			1	
Cu/H ₂ SO ₄			1	

tableau 15 (suite)

1	déaéré	cathodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	32
			Cu/CuSO ₄	25
			Ni/NiSO ₄	0.25
		anodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	7
			Cu/CuSO ₄	25
			Ni/NiSO ₄	0.1
	aéré	cathodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	18
			Cu/CuSO ₄	0.3
			Ni/NiSO ₄	18
		anodique	$C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	6
			Cu/CuSO ₄	0.1
			Ni/NiSO ₄	18

Tableau 15 (suite et fin)

Les systèmes précédents peuvent être comparés pour une même surtension, une même concentration, un même milieu et un même processus du point de vue réversibilité réactionnelle : plus la vitesse est élevée et plus le système est réversible. Sous ces conditions, il résulte :

➤ La réversibilité réactionnelle est maximale pour Cu/CuSO₄ dans près de 60% des cas avec une concentration en sel < 1M, mais elle reste peu tributaire de la présence d'O₂ ou de la nature du processus réactionnel.

➤ La réversibilité réactionnelle dans le reste des cas (33%) est maximale pour le système $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$. Elle est favorisée et par la présence d'O₂ et par la réduction.

➤ Bien que son irréversibilité, relativement aux deux systèmes précédents, soit avérée pour le système Ni/NiSO₄, la présence d'O₂ la favorise en solution concentrée.

➤ Enfin pour 0.5M où il est présent, le système Cu/H₂SO₄ se comporte comme le moins réversible, quels que soient le milieu et le processus.

II.2.3. PARAMETRES ELECTROKINETIQUES

Les paramètres électrocinétiques correspondant aux différents systèmes électrochimiques précédents et issus de calculs par logiciel sont consignés dans les tableaux (16) et (17) pour les milieux désaéré et aéré respectivement.

L'analyse des résultats obtenus conduit aux constatations suivantes :

❖ Potentiels stationnaire et de corrosion :

Le potentiel stationnaire établi dans la section I de ces résultats était libre ou spontané, c'est-à-dire acquis en l'absence de toute polarisation tandis que le potentiel dit de corrosion (ou simplement d'équilibre si le système n'est pas mixte – voir théorie) est encore un potentiel stationnaire mais établi après polarisation et correspondant à la valeur de E lors de l'inversion du signe du courant (soit $i=0$).

En général, la polarisation s'effectue dans le sens cathodique \longrightarrow anodique pour éviter toute altération irréversible du système, plus plausible au cours du processus anodique (s'il fallait travailler en sens inverse) où le système est exposé à de multiples phénomènes (adsorption, passivation et autres dissolutions ...).

Plus les deux valeurs E_{st} spontané et E_{cor} sont proches, et moins le processus cathodique, préalable à E_{cor} , influence le potentiel spontané. En d'autres termes, l'état initial du système est conservé malgré la réduction, impliquant une réversibilité accrue.

- En milieu désaéré : si les systèmes $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ et $Cu/CuSO_4$ présentent une différence d'environ 60 mV à 0.5M, les systèmes $Ni/NiSO_4$ et Cu/H_2SO_4 quant à eux, montrent des écarts de plusieurs centaines de mV et ce pour toutes les concentrations. Il est clair que la réduction cathodique a affecté de manière sévère ces deux derniers, quelle que soit la concentration puisque le passage par $i=0$ (depuis des valeurs de tension très négatives) ne coïncide plus avec E_{stat} spontané.

- En milieu aéré : le système $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ présente deux valeurs de tension (E_{stat} spontané et E_{cor}) très proches (à 20 mV près), signifiant que la présence d' O_2 n'a aucune influence sur ce système resté fidèle à son état originel. Autrement dit, l'oxygène n'a pas participé aux phénomènes de réduction.

Le système Cu/CuSO₄ a été très altéré par la présence d'oxygène puisque les écarts négligeables en son absence, se sont creusés de manière remarquable ici. Il est indéniable que l'oxygène ait participé aux processus cathodiques et contribué à entamer sa réversibilité.

Quant à Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄, la réduction a fait décroître tous les potentiels de plusieurs centaines de mV que ce soit en milieu désaéré ou aéré et jusqu'à 1V dans le cas de Cu/H₂SO₄ en l'absence d'O₂. Il est évident que de tels systèmes ne retrouvent plus leur état originel après un processus cathodique d'une part. D'autre part, il faut signaler que la présence d'oxygène en réduisant l'écart entre les deux valeurs de tension de près de 800 mV, a été bénéfique (dans le sens de la réversibilité) au système Cu/H₂SO₄.

En résumé, cette distinction entre les deux couples de systèmes (C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺ - Cu/CuSO₄ réversibles et Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ irréversibles) corrobore les résultats établis lors de la polarisation rémanente.

Il serait intéressant de vérifier combien la polarisation anodique, préalable à E_{cor} (soit si la polarisation était effectuée dans le cas anodique → cathodique), affecte la valeur de E_{stat} spontané. Cet aspect est envisageable dans des investigations ultérieures.

❖ Courants d'échange i₀ et de corrosion i_{cor} :

A partir des courbes précédentes $\log i = f(E)$, deux pentes, supposées linéaires, de Tafel b_a et b_c sont déduites. La projection de leur intersection avec la verticale passant par E_{cor} sur l'axe des i donne i_{cor} (appelé i₀ pour un système réversible) extrait automatiquement par le logiciel. Les valeurs graphiques de i_{cor} pour les milieux désaéré et aéré figurent dans les tableaux 16 et 17.

✓ Dans un système électrochimique, plus la valeur de i_{cor} (assimilé à i₀ pour un système réversible) est élevée et plus la réversibilité s'accroît puisque i₀ traduit l'échange ou transfert des charges à l'équilibre. Plus ce dernier est riche, moins l'électrode est polarisable et plus la réversibilité augmente.

Comme i_{cor} varie avec la concentration (voir théorie), en toute rigueur, il faut comparer les valeurs de i_{cor} pour les différents systèmes, à la même concentration.

La comparaison des valeurs de i_{cor} reflète :

- en milieu désaéré : quelle que soit la concentration le classement donnerait dans la plupart des cas (sauf pour 0.1M où $i_{\text{cor}}(\text{Ni/NiSO}_4) > i_{\text{cor}}(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$).

$$i_{\text{cor}}[\text{Cu/CuSO}_4] \gg i_{\text{cor}}[\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] > i_{\text{cor}}[\text{Cu/H}_2\text{SO}_4] > i_{\text{cor}}[\text{Ni/NiSO}_4]$$

d'où un classement équivalent du point de vue réversibilité ou contraire pour ce qui est de la polarisabilité : celle-ci varie dans le sens polarisabilité $(\text{Ni/NiSO}_4) > [\text{Cu/H}_2\text{SO}_4] > [\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] > (\text{Cu/CuSO}_4)$

- en milieu aéré :

A 0.1M et 1M : $i_{\text{cor}}[\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \gg i_{\text{cor}}[\text{Ni/NiSO}_4] > i_{\text{cor}}[\text{Cu/CuSO}_4]$

Réversibilité de $[\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \gg$ Réversibilité de $[\text{Ni/NiSO}_4] >$ Réversibilité de $[\text{Cu/CuSO}_4]$.

A 0.5M :

Réversibilité de $[\text{Cu/CuSO}_4] \gg$ Réversibilité de $[\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}] \gg$ Réversibilité de $[\text{Cu/H}_2\text{SO}_4] \gg$ Réversibilité de $[\text{Ni/NiSO}_4]$.

Si à 0.5M la présence d' O_2 n'a pas modifié l'ordre décroissant de la réversibilité établi en son absence, par contre aux deux concentrations extrêmes, l'oxygène a accru la réversibilité du système $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ et au contraire a réduit celle de Cu/CuSO_4 qui occupe le dernier rang.

En outre, il est aisé de noter que la présence d' O_2 influe considérablement sur la valeur de i_{cor} et donc sur la réversibilité. En effet, si l'on excepte les cas $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ et Cu/CuSO_4 à 0.5M et Ni/NiSO_4 à 1M, toutes les valeurs de i_{cor} sont réduites d'un facteur atteignant parfois plusieurs centaines d'unités. Ceci traduit une baisse de la réversibilité en présence de l'oxygène.

Ainsi l'oxygène doit être considéré comme faisant partie de la nature du système, en ce sens qu'en se dissolvant dans le réactif, il participe au mécanisme réactionnel, comme cela a été examiné antérieurement.

Il serait intéressant d'étudier lors d'un travail futur l'influence de la teneur en O_2 sur ce paramètre afin de mesurer quantitativement combien ou à partir de quand O_2 devient défavorable vis-à-vis de la réversibilité.

Tableau (16) : Paramètres électrocinétiques relatifs au comportement électrochimique des quatre systèmes considérés en milieu désaéré.

Système	Concentration (M)	E_{stat} (spontané) (mV/ECS)	E_{cor} (mV/ECS)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	i_{cor} Graphique ($\mu A.cm^{-2}$)	R_p graphique ($\Omega.cm^2$)	α (z=1)	β (z=1)	$\alpha + \beta$ (z=1)
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	511	505	322	571	179	56.89	0.10	0.20	0.30
	0.5	510	454	294	429	531	108.26	0.14	0.20	0.34
	1	500	477	304	490	2745	22.66	0.12	0.20	0.32
Cu/ CuSO ₄	0.1	37	36	308	265	1339	43.29	0.22	0.20	0.42
	0.5	95	28	382	306	13625	3.97	0.20	0.15	0.35
	1	100	127	346	320	3261	16.33	0.20	0.20	0.40
Ni/NiSO ₄	0.1	-310	-708	331	810	260	111.70	0.1	0.20	0.30
	0.5	-396	-764	99	630	193	193.28	0.1	0.60	0.70
	1	-260	-563	209	134	8.4	4750	0.44	0.30	0.74
Cu/ H ₂ SO ₄	1	265	-718	114	1667	355	125.47	0.035	0.52	0.55

Tableau (17) : Paramètres électrocinétiques relatifs au comportement électrochimique des quatre systèmes considérés en milieu aéré.

système	Concentration (M)	E _{stat} (spontané) (mV/ECS)	E _{cor} (mV/ECS)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	i _{cor} Graphique (μA.cm ⁻²)	R _p graphique (Ω.cm ²)	α (z=1)	β (z=1)	α+ β (z=1)
C _{gr} /Fe ² , Fe ³⁺	0.1	488	471	271	362	152	324.58	0.16	0.22	0.38
	0.5	492	471	529	549	1920	16.79	0.11	0.11	0.22
	1	495	481	335	455	1592.9	35.99	0.13	0.18	0.31
Cu/ CuSO ₄	0.1	72	234	471.5	367	4.56	16700	0.16	0.14	0.37
	0.5	70	35	386	279	10561.1	5.05	0.22	0.15	0.37
	1	90	662	626	400.5	71.994	756.4	0.15	0.10	0.25
Ni/NiSO ₄	0.1	-190	-301	282	418	8.37	7270	0.14	0.21	0.35
	0.5	-125	-546	131	116.5	158.1	178.66	0.50	0.45	0.95
	1	-303	-482	173	131	232.4	137.33	0.45	0.34	0.8
Cu/ H ₂ SO ₄	1	-102	-193	120	160	9.93	2000	0.36	0.49	0.86

❖ Résistance de polarisation R_p

Les valeurs de R_p contenues dans les tableaux 16 et 17 pour les milieux désaéré et aéré respectivement et calculées par le logiciel prévu à cet effet, au voisinage de l'équilibre (pour des surtensions $\leq 10\text{mV}$) à partir des courbes potentiodynamiques sont liées à la réversibilité des systèmes de façon inversement proportionnelle : en effet, puisqu'il s'agit de résistance, rappelons que plus le système résiste au transfert de charges plus il est polarisable et moins il est réversible.

- En milieu désaéré :

Quelle que soit la concentration, la résistance de polarisation du système Cu/CuSO_4 est la plus faible, suivie de celle de $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$, en revanche celle du système Ni/NiSO_4 est la plus élevée. Le tableau 16 permet de déduire :

À 0,1 M : $R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4) < R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) < R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4)$

À 0,5M : $R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4) \ll R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) < R_p(\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4) < R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4)$

À 1M : $R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4) < R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \ll R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4)$.

Ainsi, la réversibilité de Cu/CuSO_4 est relativement la plus élevée (elle l'est davantage à 0,5 M) et le système Ni/NiSO_4 est le moins réversible et surtout à 1M ou bien encore le plus polarisable.

- En milieu aéré :

À 0,1M : $R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) < R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4) < R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$

À 0,5M : $R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4) < R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \ll R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4) \ll R_p(\text{Cu}/\text{H}_2\text{SO}_4)$

À 1M : $R_p(\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \ll R_p(\text{Ni}/\text{NiSO}_4) < R_p(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$.

Ces comparaisons traduisent : la suprématie quant à la réversibilité du système Cu/CuSO_4 est conservée à 0,5 M seulement en présence d' O_2 .

L'oxygène favorise les systèmes $\text{C}_{(\text{gr})}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ et Ni/NiSO_4 qui gagnent une place à 0,1 et 1M relativement à son absence.

Non seulement O_2 est à l'origine de permutations dans l'ordre décroissant des valeurs de R_p établies en son absence, mais encore dans la plupart des cas R_p a été

accru par un facteur allant de quelques unités à quelques dizaines d'unités (voire centaines : cas de $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} à 0.1M). R_p n'a diminué que pour $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} à 0.5M et Ni/NiSO₄ à 1M. Il faut signaler que R_p est un paramètre encore plus fiable que i_{cor} parce que :

a) La linéarité de la loi d'Ohm de laquelle est issu R_p (pente de la droite) ne souffre d'aucune incertitude, car elle est vérifiée dans tous les cas conformément à tous nos travaux antérieurs et à ceux de tous les auteurs de par le monde.

b) Le paramètre i_{cor} qui repose sur la loi de Tafel, est entaché d'erreurs dès lors que la zone de Tafel est mal définie (et donc ses pentes), et souvent la portion linéaire n'existe pas.

Malgré ces incohérences, les résultats corroborent presque intégralement ceux obtenus avec i_{cor} .

❖ Coefficients de transfert α et β

Les valeurs de α et β et donc leur somme dépendent à la fois de b_a , b_c , z , du régime cinétique, de la nature du système et enfin de certaines conditions expérimentales (telles la concentration et la température).

Théoriquement si $\alpha + \beta = 1$, un système est qualifié de réversible [34,85,86]. Mais ce critère est rarement satisfait. Nos résultats reflètent (tableaux 16 et 17) :

- Des valeurs de b_a et b_c éloignées de celle idéales (-120 mV/dec pour b_c et 60mV/dec pour b_a) communément admises dans la littérature et correspondant à un processus d'activation pure, puisqu'elles s'étendent de 100 jusqu'à 600 mV/dec approximativement pour b_a comme pour b_c . En pratique, ce sont les valeurs généralement obtenues par des chercheurs [87,88,89,90].

-Les écarts dans b_a (et donc α) s'expliquent d'abord par une altération chimique du métal oxydable caractérisée par une chute ohmique de tension lors de son oxydation : les ions métalliques en présence des OH⁻ adsorbés et issus du solvant forment un film d'oxyde/hydroxyde plus ou moins imperméable qui ralentit le transfert de charges (α

décroît) [91]. Cette passivation s'accompagne de l'oxydation de H₂O à l'origine de la chute ohmique. Et ce cas correspond à une somme $\alpha + \beta$ très réduite à cause de α .

Or Cu et Ni (mais non C_{gr}) entrent dans cette catégorie de métaux passivables immergés en milieu aqueux. Donc cela ne signifie nullement que le processus d'activation pure soit remis en cause par une diffusion concurrentielle liée à l'apport des charges depuis le sein de l'électrolyte vers l'interface.

-Par ailleurs, des écarts dans b_c (et donc β) se justifient, pour les branches cathodiques renfermant un pic de réduction (impliquant déjà la décharge de l'ion métallique concerné ou du proton dans le cas de Cu/H₂SO₄), par une 2^o étape successive due à la réduction lente de H₂O selon : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.

En outre, l'adsorption ou chimisorption de molécules polaires ou de radicaux tels H_{ads} (dont ΔH_{ads} est élevé $\approx 50 \text{ Kcal mol}^{-1}$) créent une distorsion dans la distribution du potentiel à la surface de M, laquelle est responsable de ces écarts [92, 93]. De tels pics ont été observés pour Cu/CuSO₄ à 0.1M désaéré, Cu/H₂SO₄ (aéré) mais surtout pour Ni/NiSO₄ (aéré et désaéré). Seul le système Cu/H₂SO₄ qui met à contribution la réaction de réduction protonique présente des valeurs de b_c et donc de β correctes ($\approx 120 \text{ mV/dec}$) induisant l'absence de perturbation.

Quelquefois aussi, les valeurs incorrectes de β sont obtenues avec des solutions complexantes [91], ce qui se traduit par une chute du potentiel libre en fonction du temps. Ce cas a été observé avec Cu/CuSO₄ en milieu désaéré à 1M et aéré à 0.5M ; avec Cu/H₂SO₄ en milieu aéré et pour toutes les concentrations en milieu désaéré pour Ni/NiSO₄ et en milieu aéré à 0.1M.

- Des valeurs de α et β voisines entre elles ou présentant une certaine symétrie. Cela signifie que malgré l'étape de cristallisation (absente dans le processus anodique), la préservation de cette égalité traduit la validité de la microréversibilité dans les deux sens. Cela est observé pour Cu/CuSO₄ en milieux aéré et désaéré et à un degré moindre pour C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺. Tandis que pour Ni/NiSO₄ désaéré, $\beta > \alpha$, ce qui implique que le processus anodique est ralenti pour les concentrations 0.1 et 0.5M. Cependant la présence d'O₂ ré-équilibre les deux processus en accélérant l'oxydation.

- Pour Cu/H₂SO₄ en milieu désaéré, le fait que $\alpha \rightarrow 0$ induit une étape chimique limitante (sans doute une réaction lente de complexation, ou autre).

Les calculs de α et β ont été effectués à partir de $z=1$, car dans un mécanisme à étapes multiples (à n électrons), celui-ci se décompose presque toujours en n étapes monoélectroniques dont l'une au moins est déterminante. En procédant ainsi ($z=1$ et non $\neq 1$), la somme ($\alpha + \beta$) devient moins erronée d'ailleurs.

- La transformation de l'équation de Butler-Volmer dans le cas d'un système réversible permet l'accès à α (ou β) à condition que ($\alpha + \beta$) = 1. En effet :

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha z F}{RT} \eta - \exp \frac{-\beta z F}{RT} \eta \right]$$

$$= i_0 \exp \frac{\alpha z F}{RT} \eta \left[1 - \exp \frac{-z F}{RT} \eta \right]$$

puisque $\alpha + \beta = 1$

ou encore :

$$\ln \left[\frac{i}{\left(1 - \exp \frac{-z F}{RT} \eta \right)} \right] = \ln i_0 + \frac{\alpha z F}{RT} \eta$$

En posant la quantité entre crochets égale à X et en passant aux log décimaux, il résulte :

$$\log X = \log i_0 + \frac{\alpha z F}{2.3 RT} \eta$$

En choisissant des valeurs de η à partir des courbes potentiodynamiques auxquelles correspondent des densités de courant, il est possible de tracer des graphes de $\log X = f(\eta)$ qui sont supposés être linéaires et dont la pente permet l'accès à α , et l'ordonnée à l'origine à i_0 .

Ces graphes sont représentés dans les figures 25 à 28 pour les différents systèmes étudiés.

Les courbes des deux premiers systèmes obéissent à un profil linéaire caractéristique de l'équation ci-dessus. En revanche, celles des systèmes Ni/NiSO₄ et

Cu/H₂SO₄ ne présentent pas de profil linéaire, car de tels systèmes n'obéissent pas à l'équation $\log X = f(\eta)$ établie ci-dessus. A titre d'exemple deux graphes non linéaires sont représentés (Fig.27 et 28).

▪ Les valeurs de α déduites de ces courbes sont illustrées dans le tableau.18 ci-dessous. Ces valeurs sont beaucoup plus correctes que celles déjà rencontrées (tableaux 16 et 17). Celles-ci ne tiennent plus compte de l'incertitude due à la zone de Tafel, mais dépendent toujours de z . Si l'on devait leur associer les valeurs de β issues des tableaux 16 et 17, nous aboutirions à une somme très proche de l'unité qui vérifie la réversibilité des systèmes Cu/CuSO₄ et C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺. Les valeurs de α sont voisines entre elles à cause des profils $\log i = f(E)$ similaires.

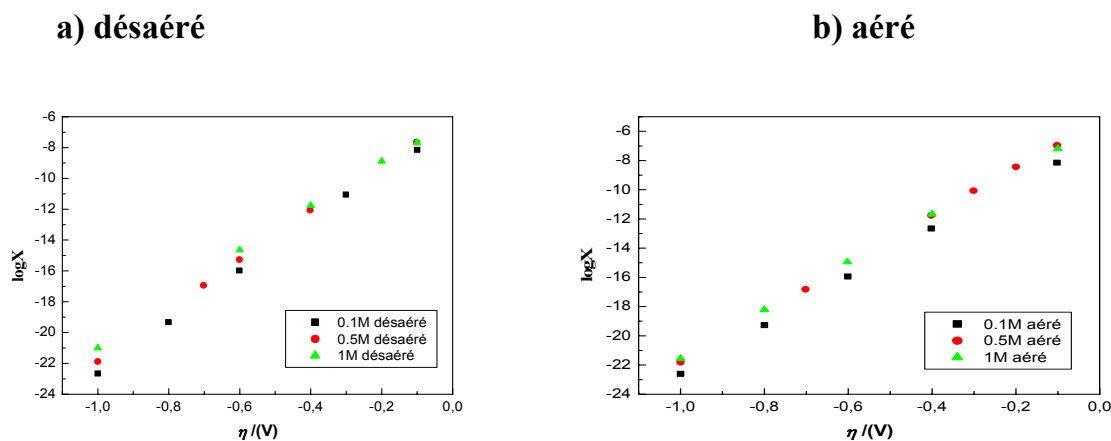
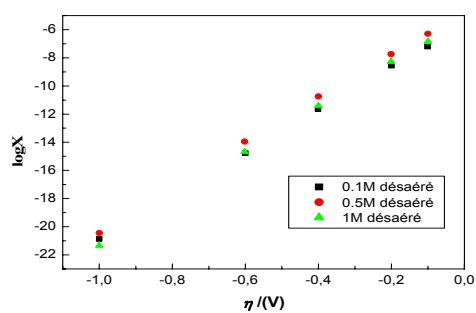


Figure (25) : Variation de $\log(X) = f(\eta)$ pour le système C_{gr}/ Fe²⁺, Fe³⁺ à 0.1, 0.5 et 1M en milieu

$$\text{aéré et désaéré} \left[X = \frac{i}{\left(1 - \exp \frac{-zF}{RT} \eta \right)} \right]$$

a) désaéré



b) aéré

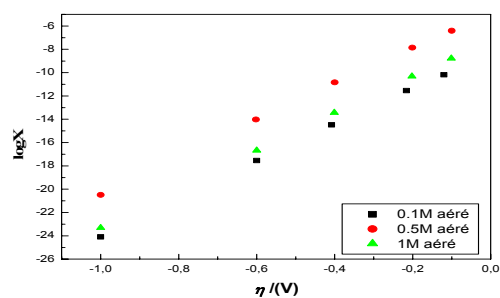
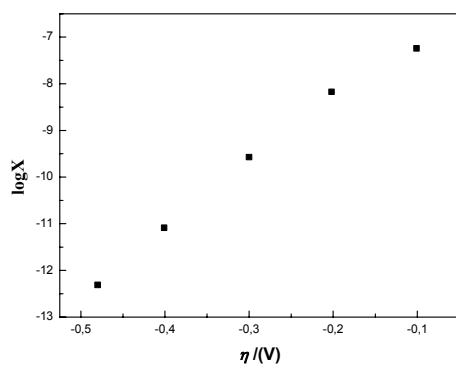


Figure 26: Variation de $\log(X) = f(\eta)$ de Cu dans CuSO_4 pour 0.1, 0.5 et 1M en milieu aéré et désaéré.

a) désaéré



b) aéré

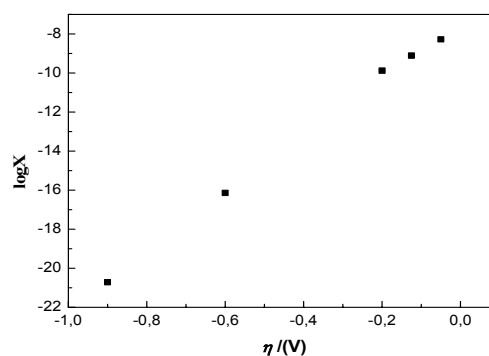
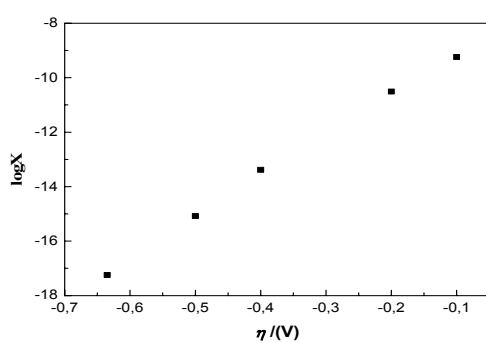


Figure 27 : Variation de $\log(X) = f(\eta)$ de Cu dans H_2SO_4 en milieu aéré et désaéré.

a) désaéré



b) aéré

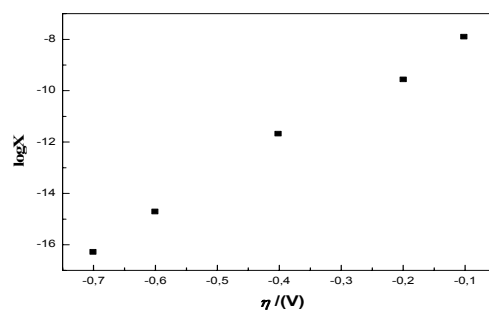


Figure 28 : Variation de $\log(X) = f(\eta)$ de Ni dans NiSO_4 pour 1M en milieu aéré et désaéré.

Tableau (18) : Valeurs de α issues des courbes $\log X = f(\eta)$ pour les systèmes $C_{(gr)}/Fe^{2+}$, Fe^{3+} et $Cu/CuSO_4$.

Systèmes	C(M)	η (mV)		logX		i_0 ($\mu A.cm^{-2}$)		α	
		désaéré	aéré	désaéré	aéré	désaéré	aéré	désaéré	aéré
$C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	0.1	-100	-100	-8.15	-8.14	$4.5.10^{-7}$	$4.6.10^{-7}$	0.88	0.85
		-300	-400	-11.04	-12.65				
		-600	-600	-15.97	-15.94				
		-800	-800	-19.32	-19.27				
		-1000	-1000	-22.65	-22.60				
	0.5	-100	-100	-7.64	-6.95	$1.4.10^{-7}$	$7.5.10^{-6}$	0.83	0.88
		-400	-200	-12.05	-8.42				
		-600	-300	-15.26	-10.06				
		-700	-400	-16.93	-11.74				
		-1000	-700	-21.87	-16.81				
	1	-100	-100	-7.68	-7.18	$1.1.10^{-6}$	$3.71.10^{-6}$	0.85	0.88
		-200	-400	-8.88	-11.67				
		-400	-600	-11.76	-14.94				
		-600	-800	-14.64	-18.20				
		-1000	-1000	-21.00	-21.53				
$Cu/CuSO_4$	0.1	-100	-120	-7.20	-10.17	$2.72.10^{-6}$	$7.5.10^{-9}$	0.89	0.88
		-200	-210	-8.55	-11.53				
		-400	-400	-11.64	-14.47				
		-600	-600	-14.77	-17.54				
		-1000	-1000	-20.88	-24.08				
	0.5	-100	-100	-6.28	-6.40	$2.7.10^{-5}$	$2.02.10^{-5}$	0.88	0.88
		-200	-200	-7.73	-7.85				
		-400	-400	-10.74	-10.83				
		-600	-600	-13.94	-14.01				
		-1000	-1000	-20.44	-20.48				
	1	-100	-100	-6.84	-8.77	$8.63.10^{-6}$	$9.12.10^{-8}$	0.88	0.94
		-200	-200	-8.27	-10.31				
		-400	-400	-11.41	-13.43				
		-600	-600	-14.67	-16.67				
		-1000	-1000	-21.33	-23.30				

▪ Ce qui peut justifier, par ailleurs, que la somme $(\alpha + \beta)$ soit < 1 , sans que la réversibilité du système soit remise en question c'est :

a) la présence d'un régime mixte caractérisé par une compétition entre l'activation (ou le transfert des charges à travers l'interface) et leur diffusion (ou migration vers ou depuis, selon le sens, le sein de la solution). Dans ce cas, une correction de diffusion s'impose et a pour effet d'accroître cette somme. En effet, la courbe $\log i = f(E \text{ ou } \eta)$ est ainsi redressée. Donc la pente augmente ; et comme $\alpha = \left(\frac{RT}{zF}\right) \times \text{Pente}$, alors α s'accroît.

b) Dans un mécanisme réactionnel à n étapes, souvent l'étape limitante est caractérisée par un degré d'avancement différent de celui des autres (ou de l'une seulement) étapes. Dans ce cas, la réaction limitante ne correspond pas du point de vue coefficient stœchiométrique γ aux quantités de la réaction globale. On parle d'ordre réactionnel et $\alpha + \beta = 1/\gamma$, c'est-à-dire que la somme a été réduite à cause de γ . Pour la corriger et l'ajuster à l'unité, il faudrait la multiplier par γ de sorte que $\gamma(\alpha + \beta)$ soit $\neq 1$.

Nous n'insisterons pas outre mesure sur ces méthodes de détermination des coefficients α et β qui reposent sur les mécanismes réactionnels et régimes cinétiques et qui font appel à l'étude de couches, analyses fines et autres impédances. Un tel aspect ne peut être développé que dans un cadre spécifique sur lequel il faille concentrer toute son attention. Il dépasse largement l'ampleur dans laquelle s'inscrit ce travail.

▪ Les investigations liées aux équations (24) ou (25) (théorie) et qui constituent une méthode supplémentaire pour accéder aux coefficients de transfert nécessitent une gamme de concentrations étendue et donc d'autres travaux à inscrire dans le futur. Aussi nous contenterons-nous de ces résultats déjà exhaustifs en eux-mêmes quant à la détermination de α et β dès lors qu'un travail n'est jamais une fin en soi, mais constitue toujours un maillon dans une chaîne.

❖ Constante de vitesse $\overleftrightarrow{\rho}_e$

Comme en chimie, en électrochimie il existe un facteur de proportionnalité entre la vitesse d'une réaction et la concentration de l'espèce électroactive que l'on symbolise ici par $\overleftarrow{\rho}_e$ pour la réduction ou $\overrightarrow{\rho}_e$ dans le cas de l'oxydation. $\overleftrightarrow{\rho}_e$ constitue une constante de vitesse issue de la théorie classique de transition. En effet, l'électrochimie emprunte à la chimie sa théorie du complexe activé (transition) où $\overleftrightarrow{\rho}_c = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G_c^{**}}{RT}$ est remplacé par $\overleftrightarrow{\rho}_e = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G_e^{**}}{RT}$. (La double flèche symbolise soit l'oxydation \rightarrow , soit la réduction \leftarrow). Sachant que $\overrightarrow{\Delta G_e^{**}} = \overrightarrow{\Delta G_c^{**}} - \alpha zFE$ et $\overleftarrow{\Delta G_e^{**}} = \overleftarrow{\Delta G_c^{**}} + \beta zFE$ la combinaison des deux équations donne :

$$\overleftrightarrow{\rho}_e = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\overleftrightarrow{\Delta G_e^{**}}}{RT} \quad \text{et} \quad \overleftrightarrow{\Delta G_e^{**}} = \overleftrightarrow{\Delta G_c^{**}} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} -\alpha zFE \\ +\beta zFE \end{matrix}$$

En substituant $\overleftrightarrow{\Delta G_e^{**}}$ par sa valeur dans $\overleftrightarrow{\rho}_e$, il résulte : $\overleftrightarrow{\rho}_e = \frac{kT}{h} \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zFE}{RT}$

ou encore : $\overleftrightarrow{\rho}_e = \overleftrightarrow{\rho}_c \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zF}{RT} (E_{eq} + \eta)$.

En rappelant l'expression de i_0 [éq.(15), clé : théorie] :

$$i_0 = zF \overleftrightarrow{\rho}_c [C] \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zF}{RT} E_{eq} \quad \text{ou} \quad \frac{i_0}{zF[C]} = \overleftrightarrow{\rho}_c \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zF}{RT} E_{eq}$$

puis en remplaçant $\overleftrightarrow{\rho}_c \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zF}{RT} E_{eq}$ par $\frac{i_0}{zF[C]}$ dans $\overleftrightarrow{\rho}_e$, il résulte finalement :

$$\overleftrightarrow{\rho}_e = \frac{i_0}{zF[C]} \exp \left\{ \begin{matrix} +\alpha \\ -\beta \end{matrix} \right\} \frac{zF}{RT} \eta$$

Où :

[C] : Concentration du réducteur dans une oxydation

ou : Concentration de l'oxydant dans une réduction.

+ α s'il s'agit d'une oxydation et - β dans le cas d'une réduction.

Le tableau 19 ci-après regroupe les valeurs de $\overleftrightarrow{\rho}_e$ calculées pour les différents systèmes (pour $z=1$), à partir de cette équation et pour $\eta = 500$ mV. Cette valeur

caractérise un écart suffisamment éloigné de leur état initial pour apprécier leur évolution et qui tienne compte des perturbations qu'ils auront subies au cours de leurs processus.

Deux aspects caractérisent la réversibilité d'un système :

1) Lorsque la réaction est unique, de type $O_x + z e^- \xrightleftharpoons[\rho_e^-]{\rho_e^+} R_{ed}$. Les deux constantes

de vitesse sont relativement voisines ce qui traduit un échange équilibré entre deux processus.

2) Plus la valeur de ρ_e pour différents systèmes est élevée, et plus le système est réversible.

-En milieu désaéré : les systèmes Cu/CuSO₄ (à 0.5M) et C_(gr)/Fe²⁺,Fe³⁺ ont des constantes ρ_e^+ et ρ_e^- assez proches (à un facteur 100 près), tandis que les deux autres présentent des constantes qui diffèrent entre elles d'un facteur aussi élevé que 10⁶ (hormis Ni/NiSO₄ dilué). Mais le système Cu/CuSO₄ reflète des valeurs de ρ_e plus élevées, par rapport à C_(gr)/Fe²⁺,Fe³⁺. Donc chacun des deux systèmes est favorisé quant à la réversibilité d'après les deux critères énoncés ci-dessus. Ce résultat vient confirmer les conclusions acquises par d'autres calculs et analyses.

-En milieu aéré : on retrouve dans l'ensemble ce qui a été dit au sujet du premier milieu, avec cette différence que :

Le système C_(gr)/Fe²⁺,Fe³⁺ semble le plus réversible (rapport des constantes presque égal) mais ρ_e^- C_(gr)/Fe²⁺,Fe³⁺ > ρ_e^- Cu/CuSO₄. Par ailleurs le système Ni/NiSO₄ dans le sens de l'oxydation reflète les valeurs de ρ_e^+ les plus élevées mais la réduction (sens←) retarde le processus en sens inverse avec ρ_e^- très faible ce qui réduit la réversibilité : il semble donc que la décharge protonique soit ralentie par la présence de l'oxygène.

Pour conclure, ces résultats sur la réversibilité à partir de ρ_e corroborent ceux déjà établis avec d'autres paramètres.

Tableau.19 : Valeurs de $\overleftrightarrow{\rho_e}$ calculées pour les systèmes considérés dans les deux milieux (aéré et désaéré)

Systèmes	Concentrations (M)	$\overrightarrow{\rho_e}$ (cm.sec ⁻¹)		$\overleftarrow{\rho_e}$ (cm.sec ⁻¹)	
		désaéré	aéré	désaéré	aéré
C _{gr} /Fe ²⁺ , Fe ³⁺	0.1	13×10 ⁻⁵	3.54×10 ⁻⁴	3.78×10 ⁻⁷	2.17×10 ⁻⁷
	0.5	16.8×10 ⁻⁵	3.38×10 ⁻⁴	2.24×10 ⁻⁷	4.67×10 ⁻⁶
	1	26.5×10 ⁻⁵	2.07×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁷	4.96×10 ⁻⁷
Cu/CuSO ₄	0.1	1×10 ⁻³	1.06×10 ⁻⁶	27.7×10 ⁻⁷	3.09×10 ⁻⁸
	0.5	6.92×10 ⁻³	7.92×10 ⁻³	7.61×10 ⁻⁵	1.18×10 ⁻⁵
	1	1.66×10 ⁻³	1.38×10 ⁻⁵	6.75×10 ⁻⁷	1.06×10 ⁻⁷
Ni/NiSO ₄	0.1	1.9×10 ⁻⁵	1.32×10 ⁻⁶	5.4×10 ⁻⁷	1.45×10 ⁻⁸
	0.5	1.4×10 ⁻⁵	2.76×10 ⁻²	3.4×10 ⁻¹¹	5.14×10 ⁻¹⁰
	1	45.6×10 ⁻⁵	1.53×10 ⁻²	25.3×10 ⁻¹¹	3.22×10 ⁻⁹
Cu/H ₂ SO ₄	0.5	1.43×10 ⁻⁵	1.13×10 ⁻⁴	29.5×10 ⁻¹¹	1.48×10 ⁻¹¹

❖ $\overleftrightarrow{\Delta G_e^{o*}}$

Comme pour la transition chimique, par analogie, en électrochimie il s'établit :

$$\overleftrightarrow{\rho_e} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\overleftrightarrow{\Delta G_e^{o*}}}{RT}\right) \Rightarrow \overleftrightarrow{\Delta G_e^{o*}} = -RT \ln\left(\frac{h \overleftrightarrow{\rho_e}}{kT}\right).$$

L'accès aux valeurs de $\overleftrightarrow{\Delta G_e^{o*}}$ dans les deux sens (oxydation et réduction) à partir de celles de ρ_e (tableau 19) a permis de les rassembler dans le tableau 20 ci-après.

Plus l'énergie d'activation de la particule est basse, et plus le transfert est aisé, et plus le système est réversible.

Ces résultats ne sont que la confirmation de ce qui a été établi avec $\overleftrightarrow{\rho_e}$. En milieu désaéré où $\overleftrightarrow{\Delta G_e^{o*}}$ (quel que soit le sens) pour C_{gr}/Fe²⁺, Fe³⁺ et Cu/CuSO₄ est < à ceux des deux autres systèmes (la différence atteint jusqu'à 20 000 j dans le cas le plus

défavorable). Ce qui confère une meilleure réversibilité à C_{gr}/Fe^{2+} , Fe^{3+} et $Cu/CuSO_4$. Cependant si entre ces deux systèmes, l'oxydation (sens \rightarrow) semble favorable à $Cu/CuSO_4$ (avec $\overrightarrow{\Delta G_c^{o*}}$ plus faible), la réduction n'accorde aucune préférence entre eux.

En milieu aéré : l'oxydation favorise davantage le système $Ni/NiSO_4$ que ne le fait la réduction. Le sommet de la barrière énergétique semble surélevée par rapport à l'oxydation.

Tableau (20) : Valeurs des énergies d'activation électrochimique pour les différents systèmes (milieux aéré et désaéré)

Systèmes	Concentrations (M)	$\overrightarrow{\Delta G_c^{o*}}$ ($j \times mol^{-1}$)		$\overleftarrow{\Delta G_c^{o*}}$ ($j \times mol^{-1}$)	
		désaéré	aéré	désaéré	aéré
$C_{gr}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$	0.1	9.52×10^4	1.09×10^5	8.27×10^4	1.11×10^5
	0.5	9.45×10^4	1.11×10^5	8.27×10^4	1.03×10^5
	1	9.34×10^4	1.08×10^5	8.27×10^4	1.1×10^5
$Cu/CuSO_4$	0.1	9.01×10^4	1.05×10^5	8.26×10^4	1.16×10^5
	0.5	8.03×10^4	9.65×10^4	8.02×10^4	1.01×10^5
	1	8.89×10^4	1.08×10^5	8.27×10^4	1.13×10^5
$Ni/NiSO_4$	0.1	9.99×10^4	1.06×10^5	8.27×10^4	1.18×10^5
	0.5	1×10^5	8.2×10^4	1.01×10^4	1.26×10^5
	1	9.21×10^4	8.34×10^4	8.74×10^4	1.21×10^5
Cu/H_2SO_4	0.5	1×10^5	9.55×10^4	9.77×10^4	1.35×10^5

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION

- **Le comportement spontané** ($i_{imp} = 0$) des systèmes considérés a été analysé. Les profils $E=f(t)$ des systèmes $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ (à 0.5 et 1M) et $Cu/CuSO_4$ (à 0.1M et 1M), en milieu aéré sont pratiquement indépendants du temps ou peu réactifs.

Les temps écoulés pour l'instauration des paliers sont pour de tels systèmes relativement courts dans les mêmes conditions (après seulement 5 à 10 mn parfois). Un tel critère traduit leur tendance à la réversibilité.

En outre, le système redox et $Cu/CuSO_4$ aéré ont des tensions stationnaires très voisines des valeurs thermodynamiques de Nernst confirmant ainsi leur caractère réversible. Toutefois un léger processus de complexation semble se manifester avec le système redox (où $E_{mes} < E_{calc}$ induisant une diminution de la concentration de l'espèce électroactive), tandis qu'une passivation en milieu désaéré pour $Cu/CuSO_4$ à 0.5M et 1M semble prévaloir ($E_{mes} > E_{calc}$ reflétant un anoblissement du système).

- La présence éventuelle de **la polarisation rémanente**, établie suite aux cycles « polarisation – dépolarisation » subis par les différents systèmes à partir des méthodes potentiodynamique et chronopotentiométrique traduit l'altération de leur état physique, synonyme d'irréversibilité.

- Loin de l'équilibre :

Le système $C_{(gr)}/Fe^{2+}, Fe^{3+}$ réintègre parfaitement son état originel (écart nul par rapport à la tension initiale spontanée) que ce soit anodiquement ou cathodiquement et quel que soit le milieu (aéré ou désaéré) et la concentration.

$Cu/CuSO_4$ est à peu-près indifférent à la polarisation, quoiqu'un léger écart subsiste dans la tension en général, et une polarisation rémanente persiste à 0.1M aéré. Il sera par conséquent réversible mais à un degré moindre comparativement au premier. La polarisation rémanente atteint jusqu'à quelques centaines de mV avec $Ni/NiSO_4$ et Cu/H_2SO_4 . Cela implique la présence de processus autres que ceux propres au système

et qui leur confèrent un caractère irréversible. Cette dichotomie entre les quatre systèmes confirme les résultats déjà suggérés par leur comportement spontané.

Il serait utile à titre de perspective, de vérifier la réversibilité du nouvel état atteint par les systèmes irréversibles à partir de nouveaux cycles de « polarisation-dépolarisation ».

- En revanche, l'irréversibilité relative de Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ a été vérifiée **au voisinage de l'équilibre** (petite excitation ou micro-cycle) : de tels systèmes restent fidèles à leur état initial. Il semble donc (sous réserve d'étendre de telles conditions à de multiples systèmes qui le confirmeraient) qu'un système soumis à une faible perturbation électrique ne présente aucune polarisation rémanente même si celle-ci existe loin de l'équilibre.

- **La polarisation potentiodynamique**

- **Au voisinage de l'équilibre** : Elle a permis d'établir les valeurs de R_p , paramètre très fiable pour mesurer la réversibilité : A concentration égale, c'est Cu/CuSO₄ qui offre globalement la meilleure réversibilité (R_p le plus faible) devant C_(gr)/Fe²⁺, Fe³⁺ et ce quelles que soient les concentrations. Par contre, les deux autres systèmes se caractérisent par une résistance relativement élevée : l'interface résiste donc à l'écoulement des charges. Elle est peu fluide ou polarisable ou encore irréversible.

- **Loin de l'équilibre** : Ce sont les paramètres électrocinétiques, tels la vitesse réactionnelle au cours des processus (profils des courbes), le courant de corrosion i_{cor} (ou i_0 pour le système supposé réversible), les coefficients de transfert α et β et la constante de vitesse électrochimique ρ_e (ou l'énergie d'activation électrochimique ΔG_e^{o*}), qui permettent de comparer la réversibilité de différents systèmes.

Les profils des courbes $\log i = f(E)$ et quel que soit le milieu reflètent en général une vitesse du processus cathodique bien supérieure à celle du processus anodique. L'étape de cristallisation en compétition avec celle du transfert de charges (dans un régime cinétique multi-étapes) doit être appréciée ultérieurement pour vérifier si son effet contribue ou non au ralentissement du processus global.

Les paramètres expérimentaux : concentration, surtension, oxygène et sens réactionnel (oxydation ou réduction) influent sur la vitesse et donc sur la réversibilité. A paramètres constants, la réversibilité de Cu/CuSO₄ est avérée dans 60% des cas (quels que soient le milieu ou le processus donc), pour 30% en faveur de C_(gr)/ Fe²⁺, Fe³⁺ où le milieu aéré et la réduction lui sont favorables. La réversibilité de Ni/ NiSO₄ n'est apparente qu'en présence d'oxygène et en solution concentrée.

D'après les résultats issus de i_{cor} (ou i₀), à concentrations égales, C_(gr)/ Fe²⁺, Fe³⁺ offre la meilleure réversibilité devant Cu/CuSO₄ en milieu aéré, tandis que cette tendance est inversée en milieu désaéré. L'oxygène favorise le système redox. Cette déduction ponctue celle issue de R_p.

Bien que leur étude soit accessoire dans ce travail, à cause de leur accessibilité notoirement complexe et étant donné l'incertitude qui les caractérise, les coefficients de transfert α et β ont été appréciés. Leur valeurs établies à partir des pentes de Tafel ont révélé une somme ($\alpha + \beta$) $\ll 1$ inexploitable (bien que justifiable) quant à la réversibilité des systèmes. Néanmoins, une tentative pour ajuster (ou au moins rapprocher) la somme de l'unité a été faite (limitée aux systèmes réversibles) à partir de la transformation de l'équation de Butler-Volmer. La linéarité de l'équation transformée $\log X = f(\eta)$ est prouvée alors qu'elle n'existe pas pour Ni/ NiSO₄ et Cu/ H₂SO₄. Les valeurs issues de ces graphes sont plus cohérentes (relativement à celles de Tafel).

Enfin la réversibilité a été comparée pour ces différents systèmes par le calculs de ρ_e (ou ΔG_e^{o*}). La compétitivité entre C_(gr)/ Fe²⁺, Fe³⁺ et Cu/CuSO₄ quant à leur suprématie sur la réversibilité, justifiée par les constantes inverses relativement voisines ou supérieures, est avérée. Les deux autres systèmes présentent des différences entre les constantes inverses parfois considérables.

En résumé, différents tests selon la méthode et le domaine d'étude ont permis d'accéder au critère de réversibilité des systèmes étudiés. Les résultats dans l'ensemble convergent vers cette proposition : C_(gr)/Fe²⁺,Fe³⁺ et Cu/ CuSO₄ sont réversibles dans un ordre variable selon les paramètres expérimentaux et la nature des essais. En

revanche, Ni/NiSO₄ et Cu/H₂SO₄ sont irréversibles dans l'ordre : Réversibilité de Ni/NiSO₄ > Réversibilité de Cu/H₂SO₄.

Comme ultime suggestion, il serait d'un intérêt scientifique probant d'élaborer un atlas qui permettrait de classer de multiples systèmes électrochimiques par ordre de réversibilité (croissante par exemple) en s'inspirant de ce travail.

A rectangular area with rounded corners containing a marbled paper pattern in shades of grey and white. The text 'References bibliographiques' is written in a blue, cursive script across the center of this area.

References bibliographiques

Références

- [1]: D. Pletcher and F.C.Walsh, « Industrial Electrochemistry », Chapman and Hall, London (1990).
- [2] : F. Coeuret et A.Storck, « Elements de génie électrochimique », (1984).
- [3]: Ch. Gominellis et A. Debattist, journal de Chimie physique et de physico-chimie biologique, 93 (1996), 673.
- [4] : F. Alloin, J. Y. Sanchez et M. Armand, j. Power sources, 54 (1995), 34.
- [5]: K. Kordesch and G. Simader, « Fuel cells and their applications », VCH, Weinheim (1996).
- [6]: C.A.Vincent, « Modern Batteries, an introduction to electrochemical power sources », Edward Arnold Ltd, London (1997).
- [7]: B. L. Debacker et L. j. Nagels, j of Anal. Chem., 68 (1996).
- [8] : T. Walcerz, R. Koncki, E. Salamonowicz et S. Glab, Analytical letters, 29 (1996).
- [9] : Jean-Claude Catonne, , Tech. Ing., constants phys. Chim, 4 (1991).
- [10] : D. Landolt ; « Corrosion et chimie de surface des matériaux », vol 12, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (1993).
- [11] : j. Bernard, .A. Michel, j. Philibert, J. Talbot ; « Métallurgie générale », édition Masson, Paris (1984).
- [12]:K.R. Trethewey, j. Chamberlain, «Corrosion for Science and Engineering», Longman, British Library (1995).
- [13] : Y. Adda, J. M. Dupouy, J.Philibert, Y.Query, « Eléments de métallurgie physique », Tome 6, (Corrosion Oxydation), Edition Lavoisier, Paris, (1982).

- [14] : R. Roux, « Thermodynamique chimique et électrochimique », Dunod (2002).
- [15] : A. j. Bard and L.R. Faulkner, « Electrochimie: Principes, méthodes et applications », Masson, Paris (1983).
- [16] : V. Lemait, « De l'oxydoréduction à l'électrochimie », Ellipses (2006).
- [17] : J. I. Martin, A. George, « Caractérisation expérimentale des matériaux », tome.3, Presses polytechniques et universitaires, Romande (1998).
- [18] : J. Sarrazin et M. Verdaguer, « L'oxydoréduction : Concepts et expériences », Ellipses, Ed. Marketing, Paris (1991).
- [19]: J.O'M. Bockris et A.K.N. Reddy, « Modern Electrochemistry», volume II, Plenum, Rosita, New- York (1973).
- [20] : B. Trémillon, « Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques », Masson, Paris (1993).
- [21] : F. Belhachemi, thèse de doctorat de l'INPL, Lorraine, Génie électrique, (2001).
- [22]: B. E. Conway, « Electrochemical supercapacitors – scientific fondamentales and technological applications », Kluwer academic, Plenum publishers, New-york (1999).
- [23]: E. Gileadi, « Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and materials scientists », VCH, New-york (1993).
- [24]: A. W. Adamson, « Physical chemistry of surfaces », Wiley, 3Th edition, New-york (1990).
- [25]: H. Ohshima, K. Furusaw, « Electrical phenomena at interfaces, fundamental measurements and applications », Marcel Dekker, 2nd édition (1998).
- [26]: J. S. Newman, « Electrochemical systems », Prentice hall, New-jersey (1991).
- [27]: A. Kirza, *Electrochimica acta*, 51 (2006), 2315-2321.

- [28]: H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimique : Principes et procédés », Dunod, Paris, (2005).
- [29]: E. Gileadi, Corrosion Science, (2005), 3068-3085.
- [30] : H. H. Uhling, « Corrosion et protection », Dunod, Paris (1970).
- [31] : F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. M. Renault, « Electrochimie : Des concepts aux applications », Dunod (2005).
- [32] : J. Besson, « Précis de la thermodynamique et cinétique électrochimiques », Ellipses, Ed. Marketing, Paris (1984).
- [33] : J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, « Cinétique électrochimique », Hermann, Paris (1996).
- [34] : J. Besson et J. Guillon, « Manipulations électrochimiques, Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique », Masson et Cie, Paris (1972).
- [35] : G. Barral, B. Le gorrec, C. Montella, « Etude des réactions électrochimiques », Ecole polytechnique de Grenoble (2003), 36-44.
- [36] : Bernard du bois, « Travaux pratiques de métallurgie » (1967).
- [37] : L. Antropov, « Electrochimie Théorique », Edition Mir, Moscou. (1975).
- [38]: H. Uhling, «Electrochemical methods: Fundamentals and applications », Dunod, Paris (1971).
- [39]: N. A. Darwish, F. Hilbert, w. j. Loran, H. Rosswag, Electrochimica Acta 18 (1973), 421-425.
- [40] : A. Denny jones et N. Ramachandran Nair, Corrosion- Nace, 41 (198).
- [41] : J. O'. M. Bockris et S. U. Knan, Surface electrochemistry-a molecular level approach, (1993), 333.
- [42] : B. Millet, thèse de doctorat de l'université Paris VI, Electrochimie, (1994).
- [43] : H. Otmacic, Electrochimica Acta 48 (2003), 985-991.
- [44] : E. M. Gutman, Corrosion Science (2003), 985-991.

- [45] : C. Rochais, « Electrochimie, Thermodynamique, Cinétique » Nathan Franks, Paris (1996).
- [46] : J. F. Bosich, « Prévention de la Corrosion », Techniques et Documents 2^{ème} Edition (1977).
- [47] : M. Pourbaix, « Leçon en corrosion électrochimique », (1978).
- [48] : Collège international des sciences de la construction : « la corrosion des métaux dans la construction » Saint- Rémy-les chevreaux, France, du 15 au 18 avril (1975).
- [49] : M. Daouadjii : « Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion », Séminaire Mars, IAP (2002).
- [50] : E. Mcfferty, Corrosion Science, 47 (2005), 3202-3215.
- [51] : J. A. V. Butler, Trans, Faraday Soc., 19 (1924), 729.
- [52] : T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z.Physik. Chem., 150A (1930), 203.
- [53] : G. T. Burstein, Corrosion Science, 47 (2005), 2858-2870.
- [54] : H. J. Flitt, Corrosion Science, 47 (2005), 3034-3052.
- [55] : R. F. Sandenbergh, Corrosion Science, 47 (2005), 3300-3311.
- [56] : C. Fiaud, Proceedings of the 8th European Symposium Corr Inhibitors Ann. Univ. Ferrara N. S., Sez. V, Suppl. N. 10, (1998), 929-949.
- [57] : A. H. Moreira, Electrochimica Acta, 38 (1993), 981-987.
- [58] : C. j. Simmons, Corrosion Science, 11 (1958), 255.
- [59] : R. V. Skoled, T. E. Larson, Ibid, 13 (1957), 139t.
- [60] : C. Wagner, W. Traud, J. of Electrochemical Society, 44 (1938), 391-402.
- [61] : M. Stern, A. L. Geary, J. of Electrochemical Society, 104 (1957), 56-63.
- [62] : I. M. Koltho, j. j. Lingane, « Polarography », Interscience Publishers, New-york, London (1952).
- [63] : P. Jaquet, « Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications », Edition Métaux, Paris (1948).

- [64]: W. j. McTeggart, « Polissage électrolytique et chimie des matériaux », Dunod, Paris (1968).
- [65] : Deuxième école maghrébine de la corrosion : « Corrosion et protection », sidi-fredj, du 17 au 21 avril (1993)
- [66]: S. H. KMendorf, *J of Corrosion- Science*, .33 (1992), 335-1369.
- [67] : R. M. Souto, I. C. Rosca, S. Gonzalez, *Corrosion Science*, 7 (2001), 300-306.
- [68] : N. Ben Salah-Rouss et Col, *JMEPEG*, 5 (1996), 225-231.
- [69]: N.Christopher, « European Fédération of corrosion », papers from EUROCORR (1997) and EUROCORR (1998).
- [70] : D. X. Silva and E. C. Pereira, *Synthetic metals*, 101(1999), 473.
- [71] : A. Molina, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 4358-4366.
- [72] : K. Thamy, « étude des mécanismes de la dissolution sélective des alliages cuivre-étain à partir des bronzes de synthèse représentatifs de matériaux archéologiques », rapport de stage IST, ENSCP (1996).
- [73] : D. Alexandra, « Cuivre », *Encyclopaedia universalis*, France, (1995).
- [74] : F. Ammeloot, thèse de doctorat de l'université Paris VI, Chimie appliquée et génie des procédés Industriels, (1997).
- [75]: O. Lunder, J. F. Lein, T. K. Aune and K. Nicancioglu, 11th Scandivanium, Corrosion Congress, Stavanger, Norvegia, F-40, 1, (1989).
- [76] : S. Sternberg, C. Ghiga and T. Visan, *Electrochimica acta*, 36 (1991),655-660.
- [77] : L. M. Metikos- Hukovic, I.M. Losev, *J. Appl. Electrochem*, 22 (1992), 448.
- [78] : A. H. Moreira, A.V. Bendetti, P.L. Cabotand, P. T. A. Sumodjo, *Electrochems*, 22 (1993), 448.
- [79] : S. Abe, *Canadium Metallurgical Quarterly*, 19 (1980), 289-296.

- [80] : J. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C », Gauthier- Villars et Cie, Paris (1963).
- [81]: M. Khadui, A. Bengaich, A. Outzourhit, E. L. Ameziane, *J. of Ann. Chim. Science. Mat*, 26 (2000), 447-455.
- [82] : G. M. Florianovich, R. M. Lazorenko- Manvevich, *Electrochem, Acta*, 37 (1997),879-885.
- [83]: Su IL-Pyum, Moon-hee Hong, *Electrochem Acta*, 37 (1992), 24-42.
- [84] : M. Forester, thèse de doctorat d'université de Grenoble, (1981).
- [85]: J. O'. M. Bockris, D. Drazic and A. L. Despic, *Electrochimica Acta* 4 (1961), 325.
- [86] : L. Felloni, *J. Corrosion. Sci*, 8 (1968) ,133.
- [87] : G. Blanc, C. Gabrielli et M. Keddam, *C. R. Acad. Sci, Paris* 238-série c, p 107, (1976).
- [88]: L. M. Baugh, F. L. Tye, N.C. White, *J. Electrochem*, 13 (1983), 623.
- [89]: L.M. Baugh, *Electrochem, Acta*, 24 (1979), 57.
- [90] : K. E. Heusler, *J.Z. Electrochem*, 62 (1958) ,582.
- [91] : B. E. Conway et A. K. Vijh, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967), 3637.
- [92]: A. T. Petrenko, *J. Elektrokhymia*, 1(1965).
- [93] : N. Hackerman et A. C. Makvides, *J. Ind. Eng. Chem.*, 46 (1954), 523.