

Corrosion

Introduction :

La corrosion, du latin ‘‘corrodere’’, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

La corrosion est un problème majeur, puisque l'on estime que 5 t d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent de par le monde...). Un problème économique

Définition

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate ... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés.

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés

La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence d'agents oxydants, cette réaction est irréversible.

Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu)

Corrosion électrochimique :

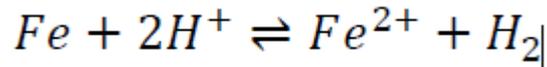
La corrosion est appelée électrochimique lorsque la surface de métal présente une hétérogénéité quelconque. L'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces deux zones. Cette corrosion est dite électrochimique pour traduire la participation des électrons de conduction du métal. Les principaux agents corrosifs dans ce cas sont les protons solvates, l'oxygène dissous, les cations métalliques et les anions est les gaz dissous. Le milieu corrosif dans ce type de corrosion transporte les oxydants vers la surface du métal et les produits de corrosion vers la solution corrosive. C'est le cas par exemple d'une canalisation en fer enterrant dans deux sols de nature différente (argileux à faible teneur en oxygène et sablonneux à forte teneur en oxygène), le fer se corrode dans la zone argileuse. Ou d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fer : le fer se corrode au niveau de la jonction.



Corrosion chimique :

Elle se manifeste lorsque le métal ait une surface parfaitement homogène et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. Le métal dans ce cas est attaqué de la même façon, il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

C'est le cas par exemple d'une tige de fer pur totalement immergée dans une solution d'acide diluée et parfaitement agitée. Il y a transfert direct du réducteur Fe à l'oxydant H^+ :



Corrosion sèche :

Si le milieu corrosif est un gaz, on classera la corrosion sous le nom corrosion sèche. Elle diffère de la corrosion électrochimique par le fait que le milieu corrosif ne se participe pas au déplacement des agents corrosifs vers la surface du métal.

Formes de corrosion (caractérisation suivant l'aspect du métal)

La classification de la corrosion selon la forme, suit l'apparence de métal corrodé, chaque forme peut être identifiée par simple observation visuelle. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

La corrosion uniforme :

La corrosion uniforme ou généralisée, bien qu'étant la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrées de corrosion aqueuse, c'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse.

Exemple :

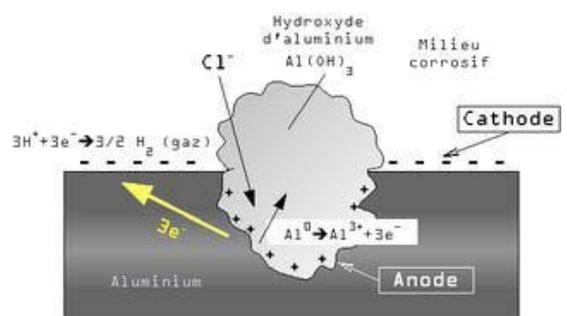
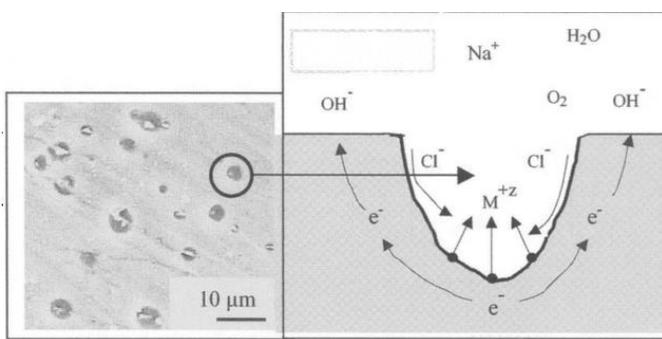
1) - acier ordinaire ou Zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée.

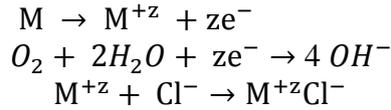
- acier ordinaire en présence d'air humide

- acier ordinaire en eau de mer.

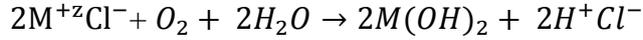
Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion, par opposition à la corrosion uniforme, est localisée sur des sites sur la surface du métal appelés piqûre. La piqûre est généralement classée comme cavité quant son diamètre sur la surface est le même ou moindre que sa profondeur. La majorité des cas de corrosion par piqûres sont due aux ions chlorures et à moindre degré aux hypochlorites. La réaction de la corrosion par piqûre est une réaction anodique. Elle est un processus automatique, c'est à dire que le procédé de la corrosion à l'intérieur de la piqûre produit des conditions qui favorise cette forme de corrosion.

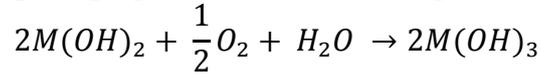




Le chlorure de métal c'hydrolyse en présence d'eau



L'hydroxyde réagit avec O_2 et H_2O pour donner la forme la plus stable



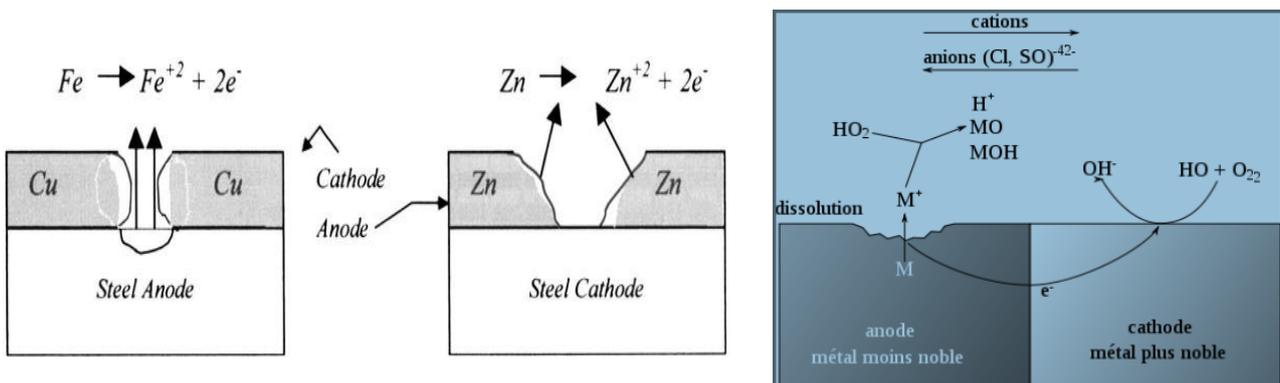
La profondeur d'une piqure est par d définis comme suit :

$$d = \lambda t^n$$

λ, n : constants, t : temps.

Corrosion galvanique

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Une différence de potentiel est généralement existe entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Si ces deux métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux.



La corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte



Fissures de CSC

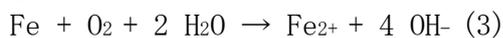
Corrosion Caverneuse :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses.

Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grain, rendant la structure mécaniquement fragile. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

Si nous mettons ces deux équations ensemble, nous avons la solution aux deux questions posées ci-dessus :



Le fer en s'oxydant libère deux électrons qui sont acceptés par l'oxygène qui se réduit, le fer provoque donc en s'oxydant une réduction, il est donc un réducteur.

Un réducteur est une espèce chimique qui, en subissant une oxydation, provoque une réduction

L'oxygène en se réduisant accepte deux électrons qui ont été libérés par le fer qui s'est oxydé, l'oxygène provoque donc en se réduisant une oxydation, il est donc un oxydant.

Un oxydant est une espèce chimique qui, en subissant une réduction, provoque une oxydation.

Thermodynamique de la corrosion :

L'énergie d'équilibre entre un matériau et un milieu est donnée par la relation d'enthalpie libre $\Delta G = -nFE_{cell}$ n : nombre d'électrons, F : nombre de faraday, E_{cell} : potentiel de la cellule = $E_{agent\ ox} - E_{Matériau}$

$\Delta G > 0$ réaction impossible et vis-versa .

Notion de potentiel relatif à un couple redox

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions).

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ couple redox (M^{n+}/M)

Des lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité de métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en le branchant aux deux bornes d'une pile (en effet, brancher l'un des contacteurs du voltmètre au métal ne pose aucun problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface, et par conséquent un nouvel équilibre d'ionisation).

Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constant.

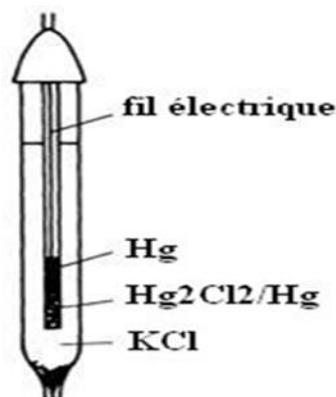


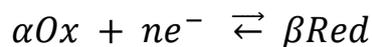
schéma représente une électrode de référence (électrode au calomel saturée)

Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée,

traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu (prédominance de la forme réduite par rapport à la forme oxydée).

Il est possible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique



$$E_{eq}(Ox/Red) = E^{\circ}(Ox/Red) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{i(ox)}^{\alpha}}{\prod a_{j(red)}^{\beta}}$$

R: constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

T : température de mesure exprimée en kelvin ($0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i : correspond à l'activité de l'espèce considérée.

\prod : est l'opérateur « produit ».

E° : potentiel standard du couple.

Nous remarquons que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

De l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.

Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^+)

De la température du milieu d'étude.

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

Les conditions standard sont les suivantes :

La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1 mol.L⁻¹

Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.

Le pH est égal à 0.

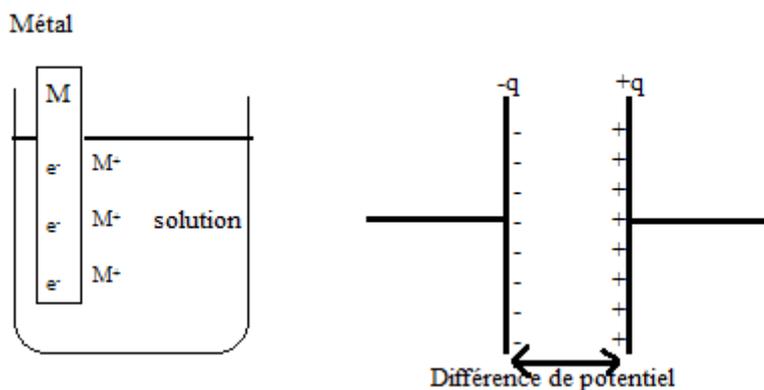
Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E_{(Ox/Red)}^{\circ}$. Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

III.2 Notion de potentiel relatif à un couple redox

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions).

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution : $M_{(s)} \rightleftharpoons M_{(aq)}^{n+} + ne^{-}$ couple redox

(M^{n+}/M)



Equilibre métal/Solution

Des lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à

un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité de métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en le branchant aux deux bornes d'une pile (en effet, brancher l'un des contacts du voltmètre au métal ne pose aucun problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface, et par conséquent un nouvel équilibre d'ionisation).

Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constant.

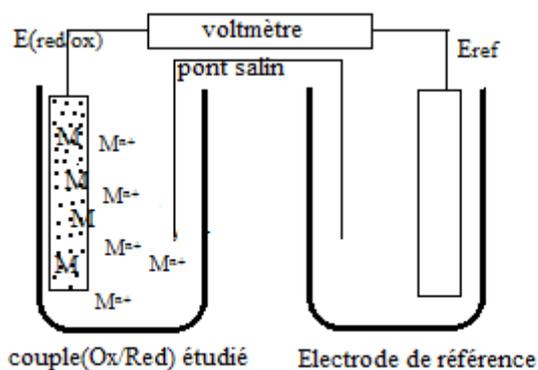


Figure 1.2 : schéma représente une électrode de référence

Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu (prédominance de la forme réduite par rapport à la forme oxydée).

Il est possible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique

$\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$:

$$E_{eq}(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i(\text{Ox})^\alpha}{\prod_j a_j(\text{Red})^\beta}$$

R: constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

T : température de mesure exprimée en kelvin ($0^\circ\text{C} = 273\text{K}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i : correspond à l'activité de l'espèce considérée.

\prod : est l'opérateur « produit ».

E° : potentiel standard du couple.

Nous remarquons que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^+)
- De la température du milieu d'étude.

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

Les conditions standard sont les suivantes :

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

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E^\circ_{(\text{Ox/Red})}$. Cette grandeur thermodynamique va nous

permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

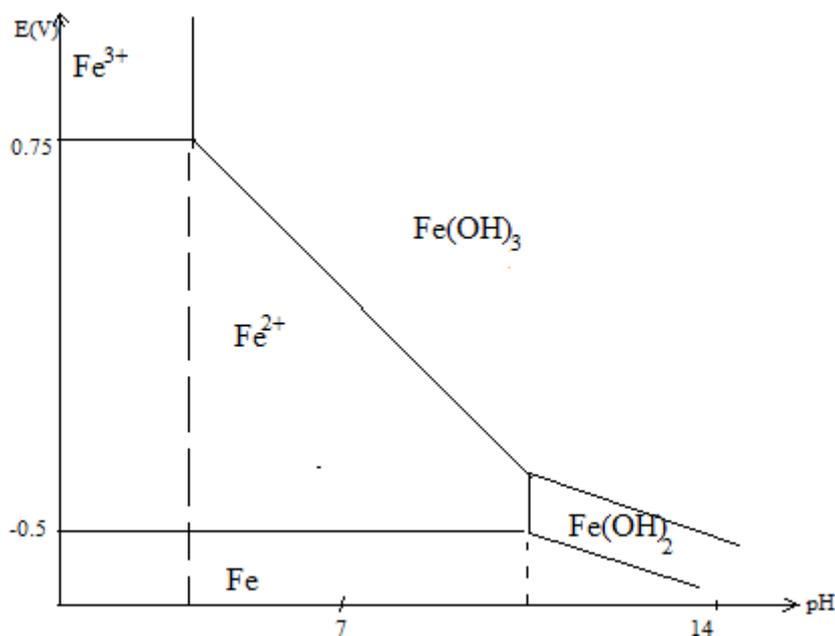
Diagramme potentiel/pH d'un élément

Un diagramme de pourbaix peut être assimilé à une cartographie des différentes formes que peut prendre un élément chimique dans certaines conditions de potentiel et de pH.

Un élément chimique peut exister sous différents états d'oxydation au sein de divers édifices atomiques (ions, molécules, atomes...).

La question qui se pose est de savoir s'il est possible de prévoir quelle sera la forme prédominante de l'élément considéré pour des valeurs de potentiel et de pH données.

Dans le but de rapidement comprendre l'utilité des diagrammes potentiel/pH, rien de tel que d'en commenter un déjà construit. Prenons pour exemple le diagramme de pourbaix de l'élément fer dans lequel nous allons considérer la possible existence des espèces suivantes : Fe_s , Fe^{3+} , Fe^{2+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

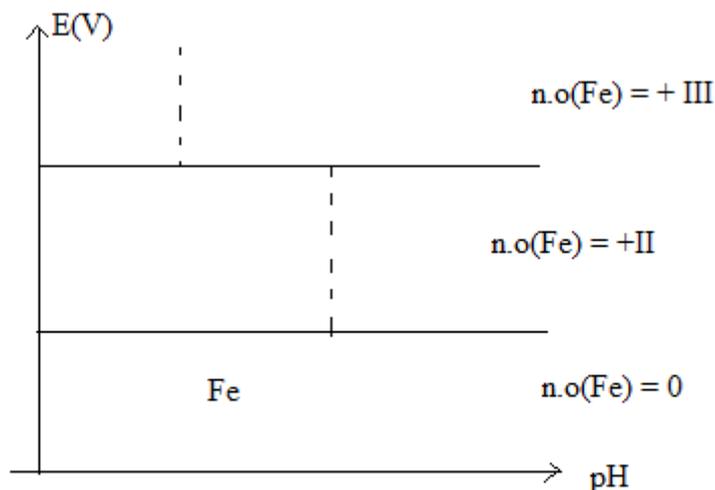


Ce diagramme peut être décrit en trois principaux points :

Les axes du diagramme

Nous observons que sur l'axe des ordonnées la variation de potentiel tandis que sur l'axe des abscisses est représentée la variation de pH ainsi, les composés situés les plus hauts dans le diagramme contiendront l'élément fer à un état d'oxydation élevé tandis que ceux situés les plus bas seront constitués de l'élément fer dans un état de faible oxydation.

Le pH augmentant de la partie gauche du diagramme vers la partie droite, les composés qui existent en milieu basique seront situés dans la partie droite du diagramme



La zone de stabilité est fragmentée en plusieurs domaines que l'on nomme « domaines de stabilité ». Ces zones nous indiquent quelle sera la forme majoritaire de l'élément fer pour une certaine valeur de potentiel et de pH.

Les droites frontières

Les zones de stabilité sont délimitées par des droites « frontières ». Nous remarquons immédiatement que certaines sont verticales, horizontales ou encore obliques (souvent de pentes différentes). Ces droites correspondent à la représentation mathématique de la variation du potentiel redox du couple considéré en fonction du pH. Nous verrons par la suite que l'allure de la droite nous renseigne sur le type d'équilibre chimique mis en jeu.

Règles de construction d'un diagramme potentiel/pH

Quelques règles bien précises sont nécessaires à la réalisation des diagrammes de pourbaix.

- 1) Un diagramme de pourbaix est réalisé pour un élément de la classification périodique.
- 2) Le solvant est l'eau.
- 3) Dans le but de simplifier, les solutions sont supposées idéales et les gaz parfaits. En conséquence, les activités seront systématiquement assimilées à des concentrations (pour les espèces dissoutes) ou à des pressions partielles (pour les espèces gazeuses). L'activité des espèces solides vaudra 1.
- 4) Dans la zone de stabilité des espèces dissoutes. Leur concentration est supérieure à un seuil arbitrairement choisi (en général, entre 1 et $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$). Si ce seuil est de $10^{-n} \text{ molL}^{-1}$, on dit que le diagramme tracé est d'indice « n » l'indice est en général précisé sur le diagramme.
- 5) Sur une frontière, la somme des concentrations des espèces solubles sera choisie comme étant égales à $10^{-n} \text{ molL}^{-1}$ (dans le cas des études en corrosion, les concentrations sont fixées à $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$).
- 6) Sur une frontière, la somme des pressions partielles des espèces gazeuses sera prise comme étant égale à 1bar.
- 7) Sur une frontière séparant deux domaines relatifs à des espèces dissoutes, les concentrations de ces espèces sont supposées égales.
- 8) Le diagramme est réalisé à température (25°C) et pression totale constantes (1bar 10^5Pa).
- 9) Les potentiels redox font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Nous proposons de reconstruire le diagramme de Pourbaix de l'élément fer présenté plus haut.

Pour ce faire, il est important de toujours commencer par déterminer les valeurs de pH qui vont induire la précipitation de certaines espèces. Dans notre cas, il nous faut considérer deux équilibres de précipitation :



En considérant les concentrations en ions fer(II) et fer(III) égales à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Diagramme d'indice -2), chaque équilibre va nous mener à une

valeur de pH au-delà de laquelle ces ions vont précipiter sous forme d'hydroxyde. Posons le calcul premier équilibre.

$$K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$$

Rappel : la concentration en ions hydroxyde est liée à la concentration en ions oxonium par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

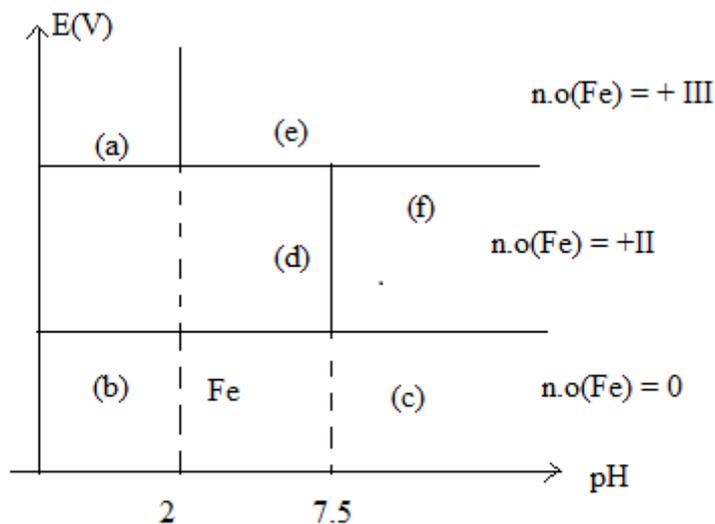


$$\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{K_s}{[Fe^{2+}]}}$$

Dans notre exemple, $\text{pH} = 7.5$, les ions fer(II) existeront en solution sous forme hydroxyde de fer(II). Le même calcul pourrait être refait concernant les ions fer(III). Le pH limite de précipitation serait alors égal à 2.

Le diagramme préliminaire du fer peut alors être complété comme suit, faisant apparaître les frontières correspondant aux deux équilibres de précipitation.

Remarque : dans un diagramme de Pourbaix, les frontières verticales correspondant toujours soit à un équilibre de précipitation, soit à un équilibre acido-basique entre les deux espèces considérées.



La suite de construction va être effectuée en déterminant l'équation relative à chaque frontière ((a), (b) , (c) , (d) , et (f) délimitant les domaines de stabilité.

Frontière (a)

Cette frontière correspond à la séparation entre les ions fer (III) et les ions fer (II) qui constituent le couple redox (Fe^{3+}/Fe^{2+})

Le potentiel redox associé à ce couple est donné par la relation de Nernst.

Il est important de se rappeler que sur une droite frontière délimitant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations de ces dernières sont supposées égales.

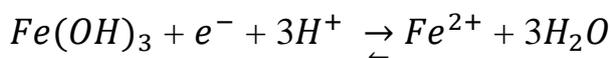
Frontière (b)

Correspond à la séparation entre les ions fer(II) et le fer métallique. Ces espèces sont associées pour former le couple redox (Fe^{2+}/Fe), même chose que la frontière (a)

Remarque : un équilibre redox simple (ne faisons pas intervenir la grandeur pH) se traduira par une droite horizontale dans un diagramme de Pourbaix.

Frontière (e)

Cette frontière délimite les domaines des espèces $Fe(OH)_3$ et Fe^{2+} . dans ces composés, l'élément fer est dans un état d'oxydation +III et +II respectivement. Ces deux composés peuvent donc être associés pour former un couple redox, ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$).



$$E(Fe(OH)_3) = E^\circ(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

Il nous faut toutefois connaître la valeur du potentiel standard du couple ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$).

Les formes du couple redox ($Fe(OH)_3/Fe^{2+}$) correspondent à l'élément fer dans un état d'oxydation +III et +II. Le couple (Fe^{3+}/Fe^{2+}), présent dans le diagramme, fait intervenir les mêmes états d'oxydation de l'élément fer. De plus les frontières associées aux couples ont un point commun pour une valeur de

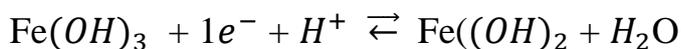
pH=2. Il est alors possible d'égaliser le potentiel redox associé à ces deux couples.

L'équation de la frontière (e) alors obtenue en faisant apparaître un terme dépendant du pH.

$$\Rightarrow E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}) = 1.13 - 0.18\text{pH}$$

Frontière (f)

Cette frontière correspond à un équilibre redox entre deux espèces d'un même couple redox ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$).



Cette expression est relativement simple car les hydroxyde de fer précipitent et sont donc des espèces solides dont l'activité est égale à 1.

Le potentiel standard du couple ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$) n'est pas connu. Pour cela, il faut remarquer que donc deux droites frontières se rejoignent pour une valeur de pH égale à 7.5 et qu'elles correspondent aux couples redox ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$) et ($\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$) dans lesquels on trouve l'élément fer au même état d'oxydation.

Il est donc possible d'égaliser les potentiels redox de ces deux couples :

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+})$$

Connaissant la concentration en ion fer(II) ainsi qu'une valeur particulière du pH, nous en déduisons la valeur du potentiel standard du couple. $E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = 0.23\text{V}$

L'équation de la frontière (f) est donc :

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = 0.23 - 0.06\text{pH}$$

Frontière (c)

De nouveau, cette frontière correspond à un équilibre redox faisant intervenir le pH du milieu. Le couple mis en jeu est ($\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$) dont le potentiel d'équilibre associé nous est donnée par la relation de Nernst.



$$E(Fe(OH)_2/Fe) = E^\circ_{(Fe(OH)_2/Fe)} + \frac{0.06}{2} \log[H^+]^2$$

De nouveau, le potentiel standard du couple considéré n'est pas connu. IL est donc essentiel de le déterminer.

Au point particulier de pH=7.5 nous avons :

$$E(Fe(OH)_2/Fe) = E(Fe^{2+}/Fe)$$

$$\Rightarrow E^\circ(Fe(OH)_2/Fe) = -0.11V$$

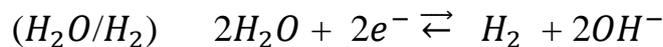
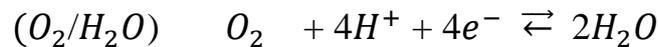
L'équation de la frontière (c) est donc :

$$E(Fe(OH)_2/Fe) = -0.11 - 0.06pH$$

Domaine de stabilité de l'eau :

Il est courant en électrochimie de considérer deux couples redox de l'eau au sein des quels cette dernière joue le rôle d'oxydant, soit le rôle de réducteur.

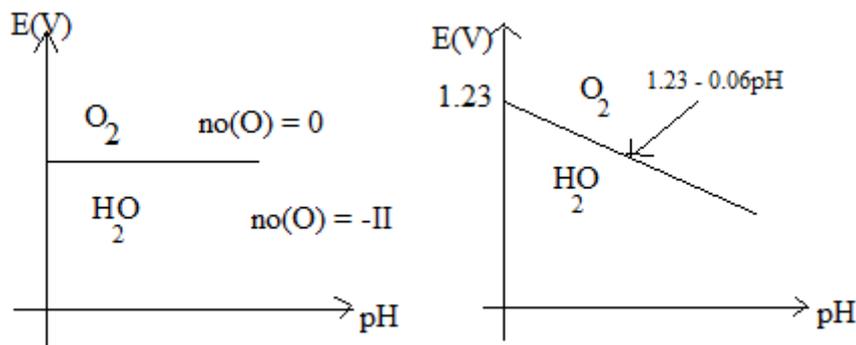
Considérons donc les couples redox suivants :



Les relations traduisant la variation du potentiel d'équilibre de chaque couple en fonction du pH du milieu d'étude.

$$E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) - 0.06pH + \frac{0.06}{4} \log(P_{O_2}) \quad P_{O_2} = 1bar$$

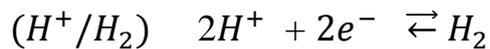
$$E(O_2/H_2O) = 1.23 - 0.06pH$$



Considérons maintenant le couple (H_2O/H_2)

$$E(H_2O/H_2) = E^\circ(H_2O/H_2) - 0.06 \log(10^{-14}) - 0.06\text{pH}$$

Toutefois, le potentiel standard du couple (H_2O/H_2) n'est pas connu. Il nous faut donc le déterminer. Pour cela, considérons le couple (H^+/H_2) dans lequel l'élément hydrogène est au même état d'oxydation que le couple (H_2O/H_2).



Les deux couples (H^+/H_2) et (H_2O/H_2) font intervenir l'élément hydrogène aux mêmes nombres d'oxydation (I/0). Nous pouvons égaliser leurs potentiels d'équilibre.

$$E(H^+/H_2) = E(H_2O/H_2)$$

$$E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = E^\circ(H_2O/H_2) - 0.06 \log(10^{-14}) - 0.06\text{pH}$$

$$E^\circ(H_2O/H_2) = 0.06 \log(10^{-14}) = -0.84\text{V}$$

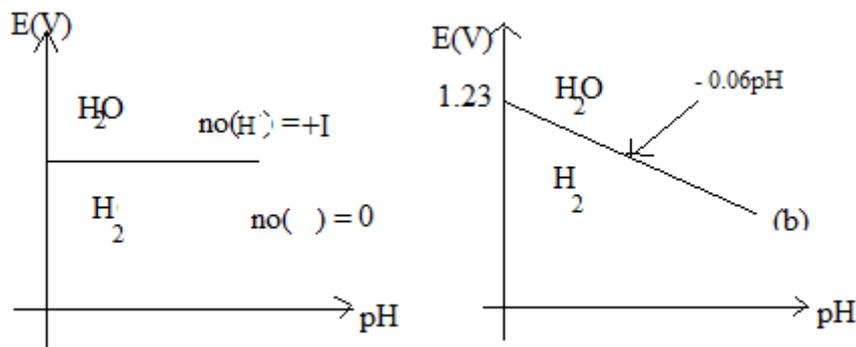
Nous pouvons maintenant déterminer l'équation de la frontière relative (que l'on notera ((b)) au couple (H_2O/H_2)).

$$E(H_2O/H_2) = E^\circ(H_2O/H_2) - 0.06 \log(10^{-14}) - 0.06\text{pH}$$

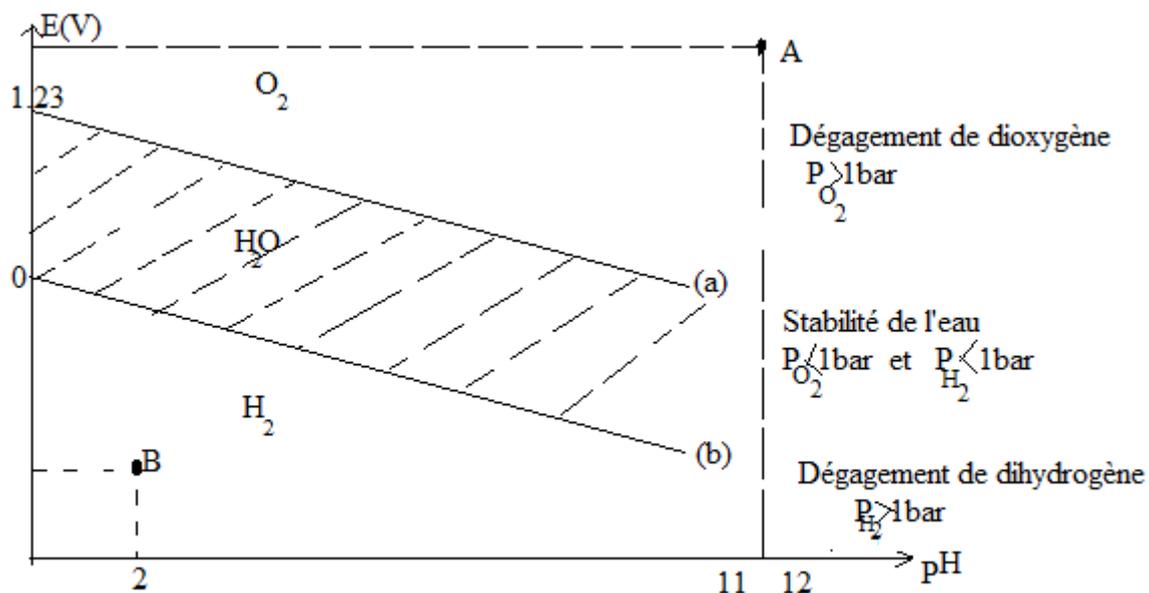
$$= -0.84 - 0.06 \log(10^{-14}) - 0.06\text{pH}$$

$$= -0.06\text{pH}$$

Comme précédemment, nous pouvons tracer cette frontière sur un diagramme potentiel/pH. Dans ce cas, le domaine de prédominance de l'eau (élément hydrogène à l'état d'oxydation +I) se situe au-dessus de la droite frontière tandis que celui du dihydrogène se situe en dessous.



Finalement, le domaine de stabilité de l'eau va apparaître en superposant sur un même diagramme les deux droites frontières déterminées précédemment.



Ce diagramme nous indique donc que l'eau est stable dans le domaine de potentiel et de pH limite par les droites (a) et (b). En d'autres termes, la décomposition de l'eau en dihydrogène ou en dioxygène dans cette zone sera considérée comme peu significative ($P_{O_2} < 1\text{bar}$ et $P_{H_2} < 1$). Dans une zone de potentiel et de pH élevés (point A), la décomposition de l'eau en dioxygène sera significative (la pression en dioxygène dégagé est alors telle que $P_{O_2} > 1\text{bar}$) : l'eau est donc qualifiée d'instable dans ce domaine. Dans la zone située sous la droite (b) (au point B par exemple), l'instabilité de l'eau conduira à un dégagement de dihydrogène ($P_{H_2} > 1\text{bar}$).

En résumé, la partie hachurée de ce diagramme correspond au domaine de stabilité de l'eau. Si l'on impose des conditions de potentiel et de pH situées en

dehors de ce domaine de stabilité, l'eau subira soit une oxydation, soit une réduction.

Stabilités des espèces vis-à-vis d'une solution aqueuse : diagrammes de corrosion des métaux

les diagrammes de pourbaix vont nous permettre d'appréhender le phénomène de corrosion. La corrosion correspond au passage en solution d'un métal. On dira qu'il y a corrosion si la concentration en ions métalliques à l'équilibre est supérieure à un certain seuil fixé à $10^{-6} \text{mol. l}^{-1}$ (début de corrosion). Les diagrammes de corrosion seront donc des diagrammes d'indice -6

Il existe deux types de corrosion

- La corrosion dite « humide » qui a lieu en présence d'eau liquide.
- La corrosion « sèche » qui a lieu en présence de gaz oxydants ($O_2, Cl_2, H_2S \dots$)

Comment transformer le diagramme de pourbaix d'un métal en diagramme de corrosion ? pour ce faire, raisonnons sur le diagramme de l'aluminium construit pour une concentration minimale en espèces dissoutes égales à $10^{-6} \text{mol. l}^{-1}$

Commençons par définir la particularité associée à chaque zone représentée au sein de ce diagramme.

- Le domaine dans lequel le métal est stable est nommé domaine d'immunité.
- Les domaines dans lesquels la concentration en espèces dissoutes est supérieure à $10^{-6} \text{mol. l}^{-1}$ sont les domaines de corrosion.
- Le domaine correspondant au domaine de stabilité d'une espèce solide (le plus souvent un oxyde métallique) est appelé domaine de passivation thermodynamique.

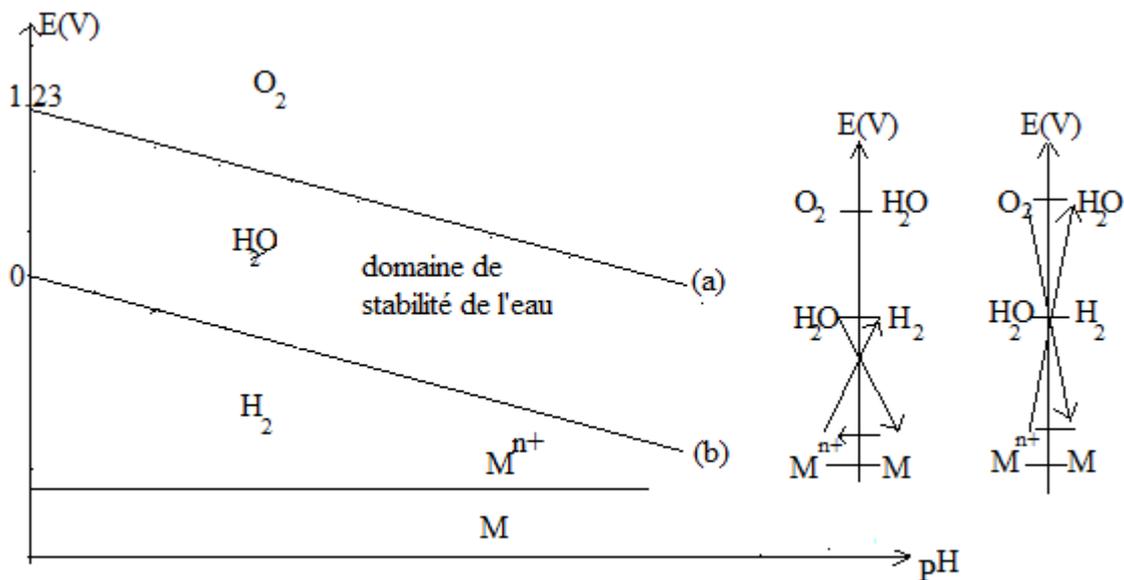
Remarque : le domaine de passivation thermodynamique correspond à la zone de stabilité d'une espèce solide (un oxyde ou un hydroxyde du métal). Bien que dans ce domaine, le métal soit oxydé, ceci ne correspond pas littéralement à une corrosion (passage du métal en solution). La formation du composé solide est susceptible de passiver la surface métallique, c'est-à-dire, de bloquer ou empêcher la réaction de corrosion du métal de se produire. Ainsi, pour l'aluminium, à l'air, ce dernier se recouvre spontanément d'une couche protectrice d'alumine. Al_2O_3 . les pluies (même acide), ne dégradent

pas cette couche protectrice en raison de la faible vitesse de dissolution de l'alumine.

Etudions maintenant la stabilité d'un métal vis-à-vis du domaine de stabilité de l'eau. Un métal M sera corrodé (transformation en cation M^{n+} par exemple), s'il existe en solution une espèce oxydante appartenant à un couple (Ox/Red) dont la valeur du potentiel est telle que :

$$E(\text{Ox/Red}) > E(M^{n+}/M)$$

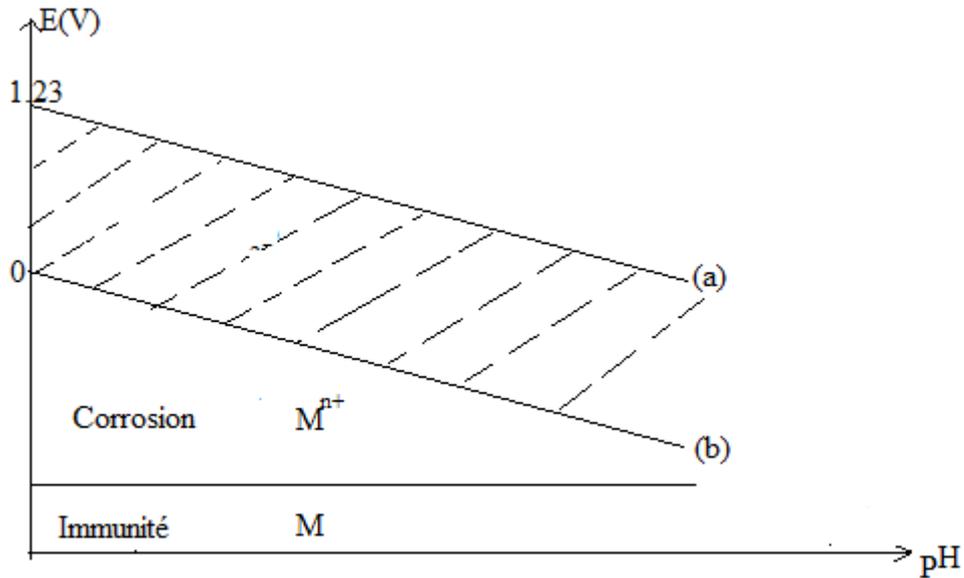
Cette règle sera bien sur applicable au sein de nos diagrammes en comparant la position du domaine d'immunité d'un métal au domaine de stabilité de l'eau.



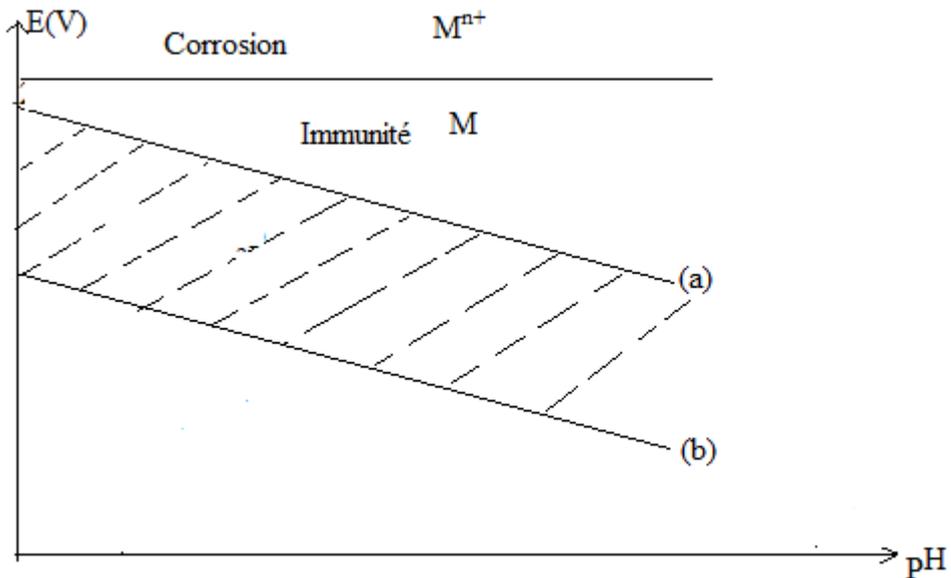
Plusieurs situations vont donc être envisagées, nous amenant à distinguer quatre types de diagramme de corrosion.

- 1) Le domaine d'immunité de l'élément considéré du domaine de stabilité de l'eau (les deux domaines étant distincts). Cela signifie que le métal peut être oxydé par l'eau ou par le dioxygène.

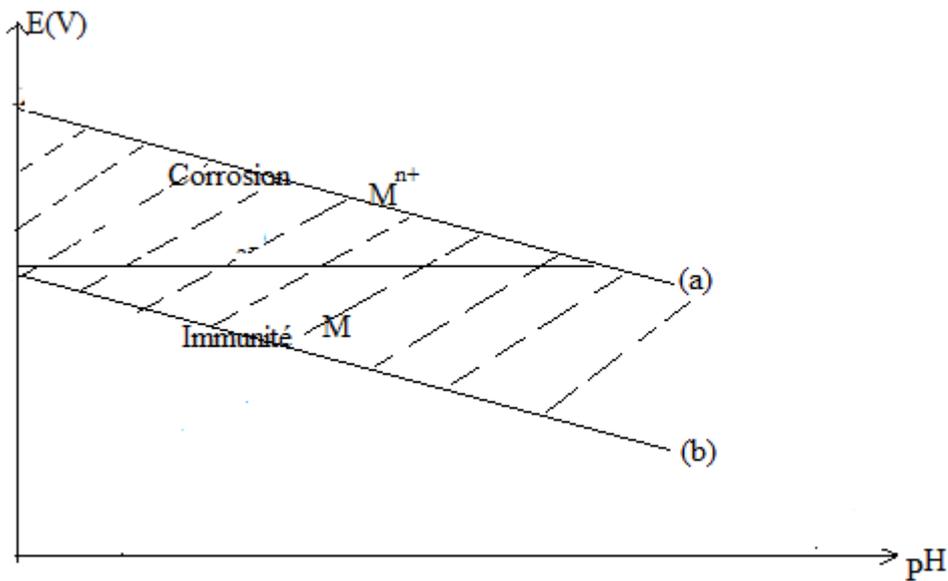
Ces métaux seront donc fortement oxydables (ou très corrodables) comme par exemple le sodium.



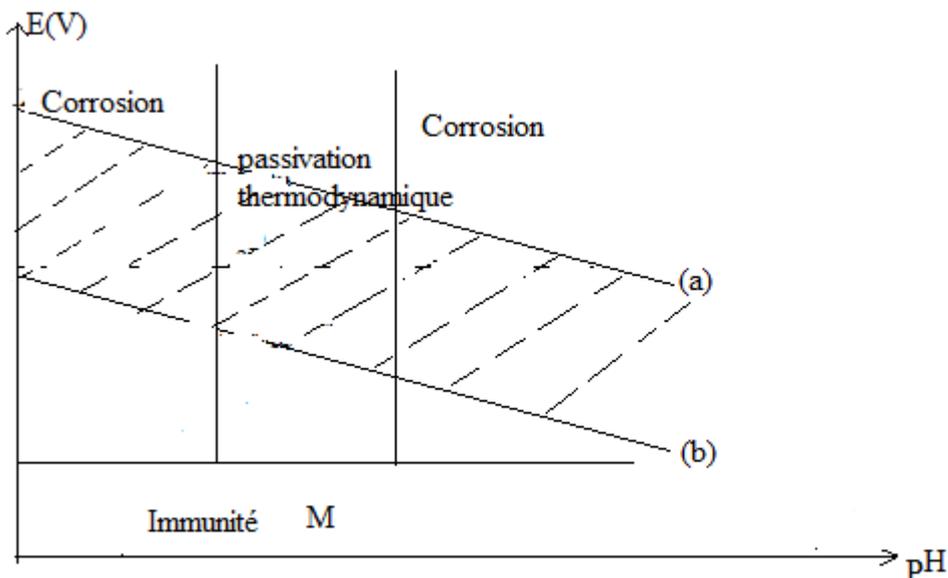
2) Le domaine d'immunité de l'élément considéré et la zone de stabilité de l'eau se recouvrent totalement. Ni l'eau ni le dioxygène ne peuvent oxyder le métal. Ces métaux sont dite « noble » (exemple l'or)



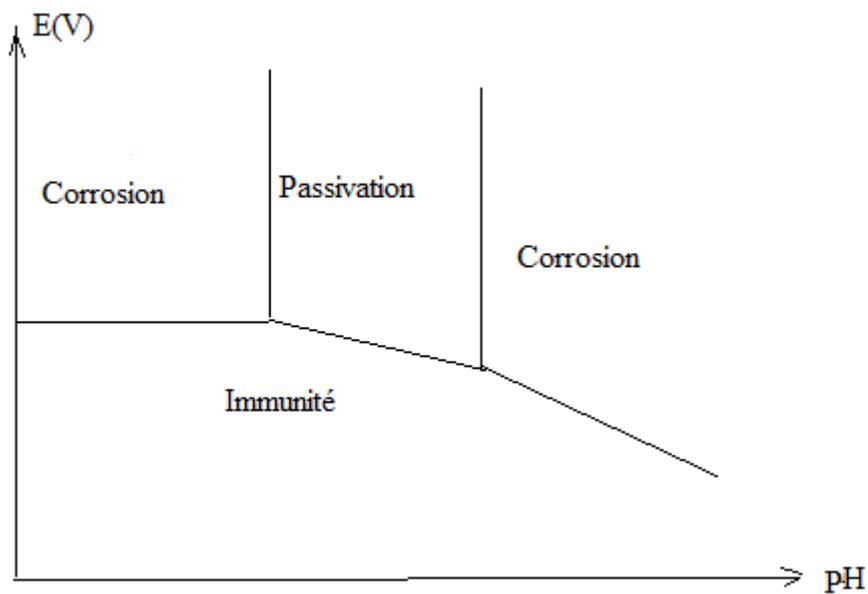
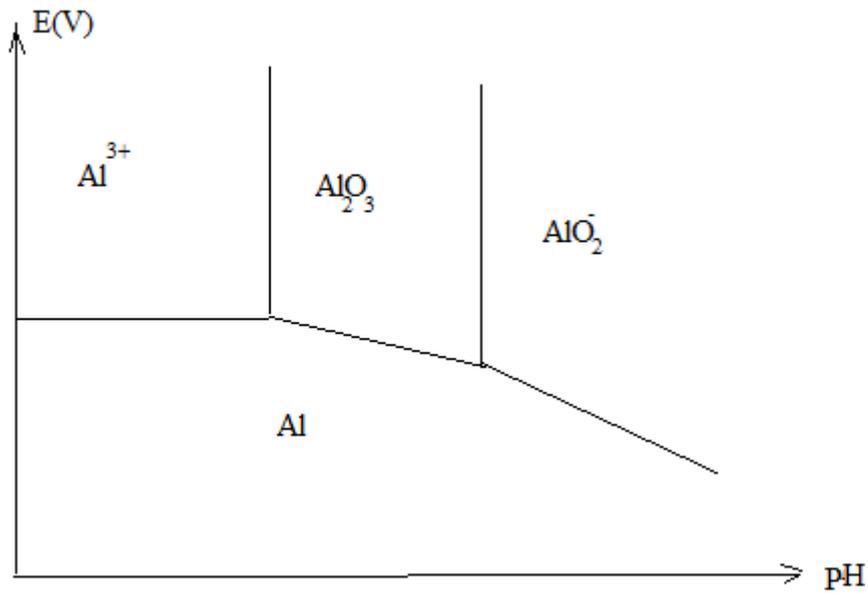
3) Le domaine d'immunité de l'élément recouvre partiellement le domaine de stabilité de l'eau et contient la frontière notée (b). Il s'agit de métaux qui ne peuvent pas être oxydés par l'eau mais qui peuvent l'être par le dioxygène, comme l'argent ou le cuivre



- 4) Le domaine d'immunité est en dessous du domaine de stabilité de l'eau, et le diagramme de l'élément possède une zone de passivation commune de stabilité de l'eau.



Dans le cas de l'aluminium (diagramme représenté plus haut), le domaine d'immunité est situé en dessous du domaine de stabilité de l'eau (entre les droites (a) et (b)). D'un point de vue thermodynamique, le dioxygène ou l'eau peuvent oxyder l'aluminium. La valeur du pH de la solution mènera soit à la corrosion du métal (formation d'ions Al^{3+} ou d'ions AlO_2^-) soit la formation d'alumine (oxyde protecteur).



II. INTERPRITATION CINETIQUE

1. CINETIQUE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES

1.1. DEFINITIONS

1.1.1. REACTION ELECTROCHIMIQUE

Considérons la réaction $Ox + ne^- \rightleftharpoons R$ se produisant à la surface d'une électrode. Une telle réaction, dite électrochimique, est le transfert de n électrons

entre une phase à conduction électronique, métal ou semi-conducteur, et une phase à conduction ionique, liquide ou solide. Ce transfert de charge se produit à l'interface entre deux phases de natures différentes ; la cinétique électrochimique relève donc de la cinétique chimique hétérogène.

1.2 Visualisation de la cinétique d'une réaction électrochimique

La vitesse d'une réaction électrochimique peut être reliée au courant électrique généré par l'échange d'électrons. Nous allons maintenant voir comment réagit un système électrochimique lorsqu'on lui impose un potentiel différent de son potentiel d'équilibre.

Pour cela, considérons une électrode de troisième espèce constituée par un métal inerte plongeant dans une solution contenant un mélange de deux espèces appartenant à un couple redox (Ox/Red).

Le potentiel d'équilibre pris par l'électrode au repos (système métal + solution) est donné par la relation de Nernst (en assimilant activités et concentrations) :

$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si l'on impose à ce système un potentiel différent de son potentiel d'équilibre, les concentrations en oxydant et en réducteur vont devoir évoluer en conséquence. Concrètement, le système va subir une oxydation ou une réduction afin de s'adapter aux nouvelles conditions qui lui sont imposées.

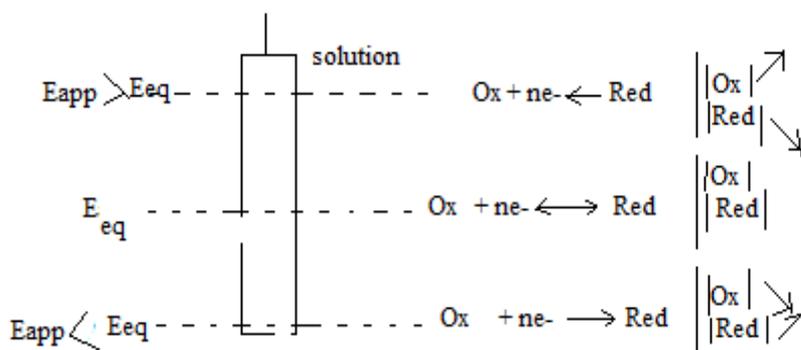


Figure 2.1 : évolution d'un système électrochimique à potentiel imposé

L'évolution d'un système ($E_{eq} \rightarrow E_{appliquer}$) va donc effectuer en oxydant ou en réduisant à la surface de l'électrode une espèce présente en solution. Ces transformations redox faisant intervenir un échange d'électrons, il sera possible d'étudier la cinétique de la transformation (vitesse d'échange électronique) en suivant l'évolution du courant électrique qui parcourt l'électrode.

Ces études sont réalisées en traçant des courbe « intensité/potentiel » ou $i = f(E)$.

Considérons une électrode de troisième type (pt ou en Au.....) et appliquons un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du système.

$$E_{eq}(Ox/Red) = E^\circ(Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}$$

$$E_{app}(Ox/Red) > E_{eq}(Ox/Red) \quad [Ox] \text{ augmente et } [Red] \text{ diminue}$$

L'augmentation du potentiel d'électrode engendre l'oxydation de l'espèce jouant le rôle de réducteur au sein de couple (Ox/Red). En d'autres termes, nous forçons le système à subir une oxydation.

La cinétique de cette transformation $Red \rightarrow Ox + ne^-$ va être suivie en «étudiant la variation qui traverse l'électrode.

Représentons dans ce cas la courbe intensité/potentiel représentative du système si l'on impose un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple.

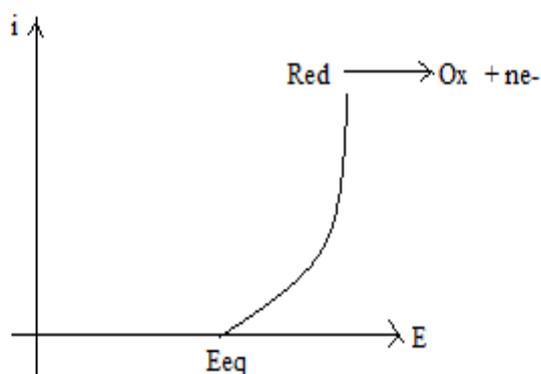


Figure 2.2 : courbe intensité/potentiel réaction d'oxydation

Par contre, si l'on impose un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre du système, il va s'ensuivre une réduction

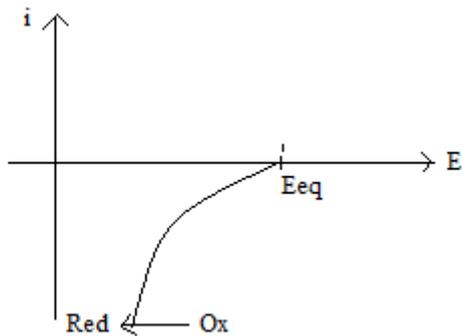


Figure 2.3 : courbe intensité/potentiel réaction de réduction

En faisant varier le potentiel de l'électrode de travail autour du potentiel d'équilibre du couple (Ox/Red), la courbe $i = f(E)$ obtenue présente l'allure suivante :

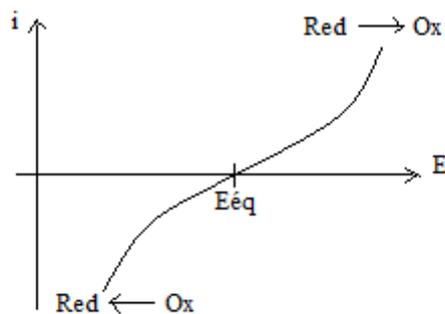


Figure 2.4 : courbe intensité/potentiel d'un système Ox/Red

Revenons maintenant à l'allure des courbes $i = f(E)$ et pour raisonner, ne considérons que la branche relative à la réaction d'oxydation (réaction anodique). En pratique, les courbes intensité/potentiel vont parfois avoir une allure quelque peu différente des représentations présentées précédemment.

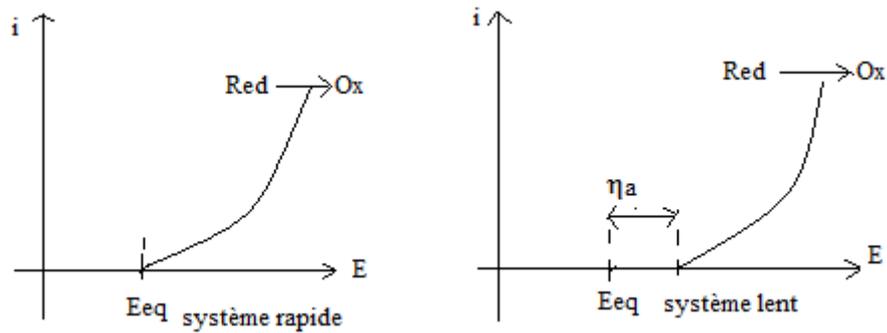


Figure 2.5 : courbe intensité/Potentiel pour deux systèmes

Nous remarquons tout de suite que deux situations se présentent :

Le système est dit « rapide » ou électrochimiquement réversible, ce qui signifie que dès que l'on sort de l'équilibre du système (potentiel d'équilibre de Nernst), le système réagit rapidement et un courant est immédiatement détecté (courant d'oxydation dans notre cas la figure 1.9 à gauche). Ainsi, pour un mélange d'Ox et de Red, on peut déterminer le potentiel d'équilibre du couple directement sur la courbe. En effet, le potentiel d'équilibre est défini pour un courant nul, il suffit donc de lire la valeur de E qui correspond à $i = 0$.

Le système est dit « lent » ou électrochimiquement irréversible.

En d'autres termes, le système ne réagit pas immédiatement et il est nécessaire d'appliquer une surtension η (dans notre cas une surtension anodique η_a) afin de voir la réaction démarrer. Cette surtension reflète la différence entre la prévision thermodynamique et la réalisation réelle de la transformation (la réaction subit une sorte de « retard à l'allumage » traduisant la cinétique du phénomène).

En tenant compte des branches relatives respectivement à la réduction et à l'oxydation, il est possible de voir apparaître des phénomènes de surtensions anodique et cathodique.

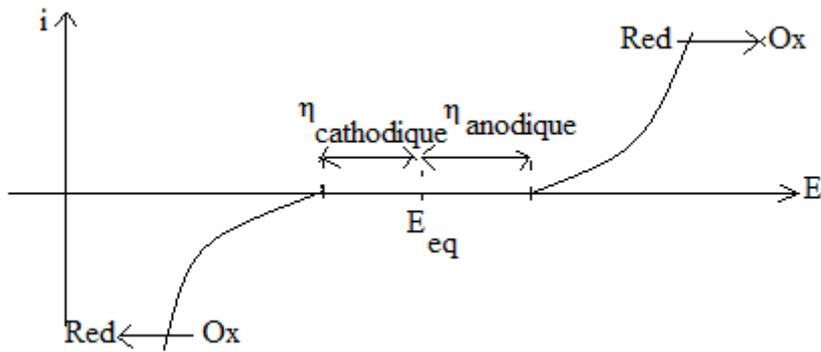


Figure 2.6 : courbe intensité/Potentiel L'allure générale pour un système lente

Il résulte de l'allure de la courbe qu'il est impossible de déduire graphiquement le potentiel d'équilibre d'un mélange Ox/Red. A cause des phénomènes de surtension, toute une portion de la courbe correspond à un courant nul. Ce qui rend la détermination graphique de potentiel d'équilibre hasardeuse.

Remarque :

Le domaine d'électroactivité d'une espèce au sein d'un solvant représente la plage de potentiels où le solvant n'est pas électroactif (ce qui veut dire que le courant dû au solvant est quasiment nul) le domaine d'électroactivité d'une espèce correspond donc au domaine d'électro-inactivité du solvant.

Dans le cas de l'eau, le diagramme $i = f(E)$ à l'aspect suivant (à pH = 0)

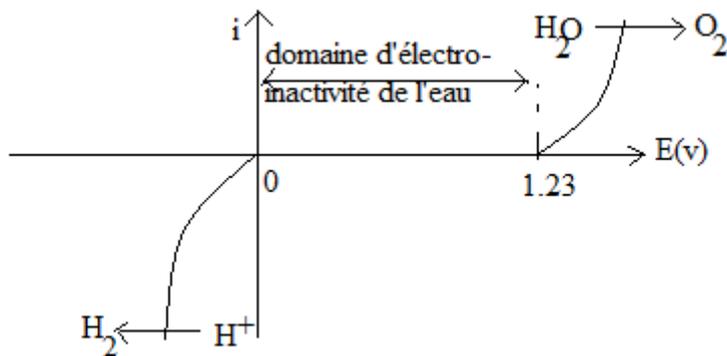


Figure 2.7 : courbe intensité/Potentiel limite d'électroactivité

Nous remarquons deux limites : l'une correspond à la barrière d'oxydation de l'eau en dioxygène, la seconde correspond à la réduction des protons en dihydrogène.

Ces bornes aussi nommées « murs de solvant » limitent la zone d'étude, ce qui signifie que tout système redox se transformant en dehors de cette zone ne sera pas visible.

Si le potentiel redox de l'espèce étudiée est compris dans le domaine d'électro-inactivité de l'eau, il sera possible de suivre sa cinétique de transformation.

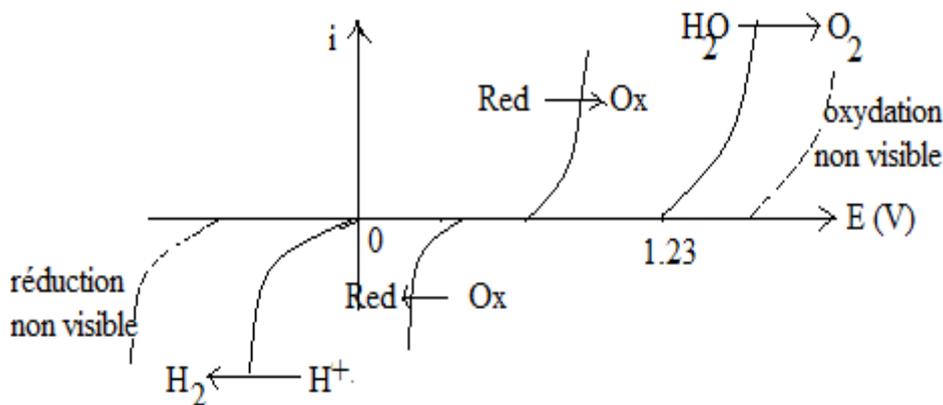


Figure 2.8: courbe intensité/Potentiel « murs de solvant »

Notons qu'une grande part des études électrochimiques se fait dans des solvants organiques, dont les domaines d'électro-inactivité sont plus importants que celui de l'eau.

Afin de repousser les limites imposées par les murs de solvant, il est possible de « jouer » sur les surtensions anodiques et/ou cathodiques, permettant ainsi de déplacer certaines courbes en imposant un retard cinétique. Pour cela, il est usuel de faire varier la nature du matériau qui compose l'électrode, modifiant ainsi la cinétique d'échange électronique entre une espèce redox et le métal.

Par exemple, si nous choisissons de modifier la nature de la cathode (siège de la réduction des protons en dihydrogène), nous allons voir la vague de réduction se déplacer.

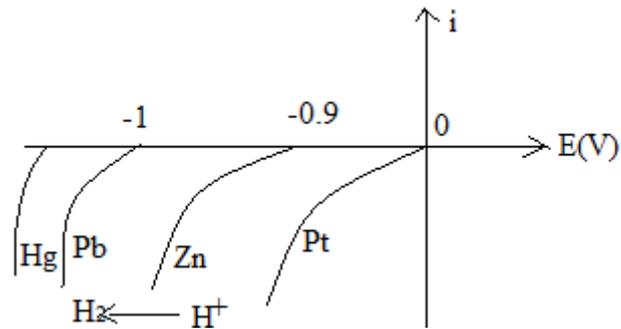


Figure 2.9 : courbe intensité/Potentiel réduction d'hydrogène

Ainsi, travailler sur lame de plomb ou sur goutte de mercure permettra d'étudier la cinétique de transformation d'espèces se réduisant entre 0 et -1V.

Une fois la zone d'électro-inactivité du solvant déterminé et le choix de matériau d'électrode effectué, observons ce qui se passe concrètement lorsque l'on étudie la cinétique d'oxydation (ou de réduction) d'une espèce présente à une certaine concentration en solution

