

Chapitre 2 : Thermodynamique des réactions de corrosion

2.1 Equilibre électrochimique

2.1.1 Potentiel standard d'une réaction d'oxydo-réduction

Dans une pile électrochimique, les électrons libérés à l'anode passent par le conducteur métallique extérieur pour se rendre à la cathode, où ils participent à la réaction partielle de réduction. La pile peut ainsi fournir du travail électrique W_e .

$$W_e = -n F E_{rev} \quad \text{Equ 2-1}$$

F est la constant de Faraday (96485 C/mol), n le nombre de charge et E_{rev} le potentiel réversible de la réaction d'oxydoréduction, appelé parfois force électromotrice de la réaction d'oxydoréduction. Par convention, le travail fourni par un système est négatif. Pour une réaction d'oxydoréduction électrochimique, l'enthalpie libre de réaction à l'équilibre vaut :

$$\Delta G = -n F E_{rev} \quad \text{Equ 2-2}$$

De façon analogue, sous conditions standard :

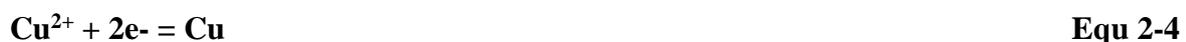
$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad \text{Equ 2-3}$$

où E° représente le potentiel standard de la réaction d'oxydoréduction électrochimique.

2.2 Potentiel standard d'une électrode

2.2.1 Réaction d'électrode

Généralement, un conducteur électronique, comme le cuivre ou le platine, en contact avec un électrolyte est appelé électrode. En électrochimie par contre, le terme électrode désigne également une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction), appelée réaction d'électrode, telle que l'électrode à hydrogène ou l'électrode à cuivre [1].



2.2.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre, les deux potentiels étant uniformes. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [1].

2.2.3 Electrode standard à hydrogène

Pourtant, la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode s'avère nécessaire en électrochimie et en corrosion. Dans ce but, par convention, on définit une échelle de potentiels standard des électrodes en attribuant arbitrairement la valeur zéro au potentiel d'équilibre de l'électrode suivant :



sous conditions standard ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ (1 atm), $T = 298 \text{ K}$, $a_{\text{H}^+} = 1$).

Cette référence est appelée électrode standard à hydrogène (ESH) ou électrode normale à hydrogène (ENH). En anglais, on utilise les abréviations SHE pour standard hydrogen electrode ou NHE pour normal hydrogen electrode.

Par exemple, le potentiel standard de l'électrode à cuivre correspond au potentiel standard de la réaction.



La figure 2-1 représente la pile électrochimique correspondant à la réaction précédente. Nous avons supposé que l'anion est l'ion sulfate.

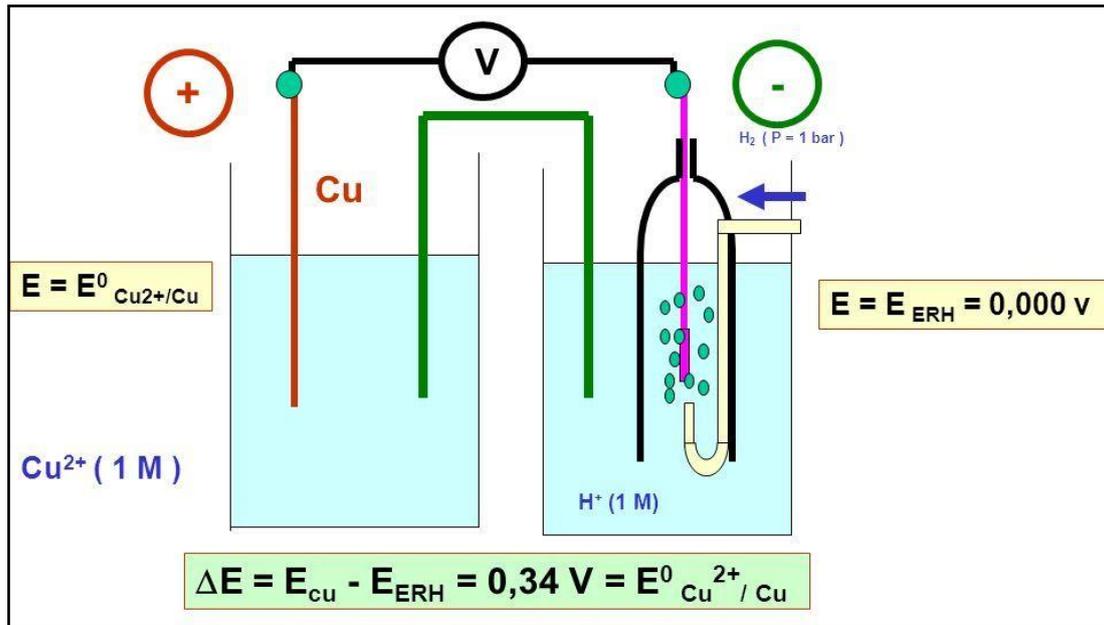


Figure 2-1 : Mesure du potentiel standard de l'électrode à cuivre par rapport l'électrode à hydrogène

On appelle série des potentiels standards ou série des forces électromotrices (electromotive force series) une liste de potentiels standard de réactions d'électrode telle tableau 1.

Tableau 2-1 : Potentiels standard de quelques réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène

| Demi-équation | E° (V/ESH) |
|--|-------------------|
| $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}_{(s)}$ | - 3,04 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}_{(s)}$ | - 2,86 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}_{(s)}$ | - 2,37 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}_{(s)}$ | - 1,66 |
| $\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}_{(s)}$ | - 1,63 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}_{(s)}$ | - 0,76 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}_{(s)}$ | - 0,74 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}_{(s)}$ | - 0,44 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}_{(s)}$ | - 0,40 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}_{(s)}$ | - 0,25 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}_{(s)}$ | - 0,13 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}_{(s)}$ | - 0,12 |
| $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ | 0 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ | + 0,34 |
| $\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-_{(aq)}$ | + 0,40 |
| $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ | + 0,77 |
| $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}_{(s)}$ | + 0,79 |
| $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_{(l)}$ | + 0,85 |
| $\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}_{(s)}$ | + 1,18 |
| $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,23 |
| $\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}_{(s)}$ | + 1,83 |

2.3 Loi de Nernst

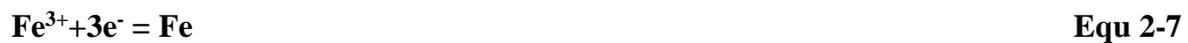
Les potentiels d'électrodes sont donnés par la loi de Nernst. Elle permet de calculer en grandeur et en signe les potentiels des cellules [6]. Le potentiel de cellule à courant nul, E , est la différence des potentiels pris par la cathode et l'anode, $E = E_C - E_A$.

Elle est une conséquence de la loi thermodynamique [7] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Equ 2-6}$$

Q est le quotient de réaction. À l'équilibre on a $Q = K$ (constante d'équilibre).

Si considère la demi-réaction



On a $\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})}$ et $\Delta G^\circ = -3 F E^\bullet_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})}$,

$1F$ =Faraday=Charge électrique d'une mole d'électrons = 96.485 Coulombs.

$$\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})} = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

$$Q = 1/ [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{Fe solide est en excès})$$

$$\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})} = \Delta G^\circ + R T \ln (1/ [\text{Fe}^{3+}])$$

$$\Rightarrow E = E^\bullet - (RT / 3F) \ln (1/ [\text{Fe}^{3+}])$$

$$E = E^\bullet + (RT / 3F) \ln [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{Fe}^{3+} \text{ est l'oxydant})$$

Si on considère la demi-réaction suivante : $\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q \quad \text{avec } Q = \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} \quad (\text{Sn}^{4+} \text{ est l'oxydant et } \text{Sn}^{2+} \text{ est le réducteur})$$

$$2FE = 2FE^\bullet + RT \ln ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}])$$

En chimie aqueuse on utilise souvent le logarithme à base 10 (log10), d'où :

$$RT/F \ln X = 2,3 RT/F \log X \quad \text{parce que } \ln X = 2,3 \log X ; 2,3 RT/F = 0,06$$

$$\Rightarrow RT/F \ln X = 0,06 \log X$$

D'une façon générale on a pour une réaction redox de type: $a \text{Ox}^{y+} + n\text{e}^- = b \text{Re}^{z+}$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b}$$

D'une façon générale on a pour une réaction d'électrode suivante :

$$\sum v_{\text{ox},i} \text{B}_{\text{ox},i} + n\text{e}^- = \sum v_{\text{red},i} \text{B}_{\text{red},i}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{\prod a_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{\prod a_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}} \quad \text{Equ 2-8}$$

$a_{\text{ox},i}$ et $a_{\text{red},i}$ expriment les activités des espèces « oxydées » et des espèces « réduites » .

L'activité des ions n'est pas mesurable. En pratique, on évite ce problème par une simplification : on remplace l'activité par la concentration.

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{\prod c_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{\prod c_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}} \quad \text{Equ 2-9}$$

C'est la loi de Nernst.

2.4 Diagrammes potentiel-PH

Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste belge POURBAIX. On représente, pour les différents couples rédox mis en jeu, les variations du potentiel rédox E en fonction du pH.

Les diagrammes potentiel-pH informent sur les possibilités de corrosion d'un métal en fonction des conditions de potentiel et de pH, mais ne renseignent pas sur la vitesse de corrosion.

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

2.4.1 Les conventions sur les droites frontières

- Il faut d'abord fixer la concentration totale atomique C_{tot} de l'élément étudié.
- Lorsqu'on a deux espèces sont solubles X_1 et X_2 : $[X_1] = [X_2]$
- Lorsqu'on a une seule des deux espèces X_1 et X_2 est soluble : $X_{\text{dissout}} = C_{\text{tot}}$

- Lorsqu'on a une des deux espèces X_1 et X_2 est un gaz: $X_{\text{dissout}} = C_{\text{tot}}$ à condition que la pression de l'espèce gazeuse est égale à 1 bar.

2.4.2 Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH

- Classement des espèces
- Première construction du diagramme
- Tracé du diagramme

➤ *Classement des espèces*

- Classer les différentes espèces contenant l'élément X du diagramme par nombre d'oxydation croissant de bas en haut.
- Identifier les couples acide-base et faire apparaître sur un axe horizontal les domaines de prédominances des espèces acides et basiques.
- Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence. Utiliser pour cela les constantes d'équilibre correspondantes.

➤ *Première construction du diagramme*

- Construire un premier tableau d'espèces prépondérantes à partir duquel se déduisent les frontières nécessaires à la construction du diagramme.
- Numéroté ces différentes frontières. On aura intérêt à numéroté de bas en haut (sens des n.o. croissants) et de gauche vers la droite (sens des pH croissants). (Cet ordre permet de corriger rapidement le tableau en cas d'une éventuelle dismutation).
- Intervention d'une dismutation (ou d'une dédismutation)

Remarque : Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont une seule et même espèce. Une dédismutation est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont une seule et même espèce.

➤ *Tracé du diagramme*

Déterminer les équations des droites frontières à partir des données thermodynamiques (valeurs des potentiels rédox standards, des pKa ou des pKs) et des conventions sur les frontières.

2.4.3 Quelques diagrammes potentiel-pH

➤ *Le diagramme potentiel-pH de l'eau*

L'eau H₂O étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule H₂O est amphotère, i.e. elle peut se comporter soit comme un réducteur, soit comme un oxydant.

- **L'eau réductrice : couple O₂/H₂O ou O₂/H₃O⁺ ou O₂/OH⁻ i.e. O(0)/O(-II)**

Dans l'eau, l'élément oxygène est au n.o. (-II) ainsi que dans H₃O⁺ et OH⁻. L'eau peut être oxydée en O₂, où le n.o. est 0.

La demi-équation et la formule de Nernst s'écrivent :



$$E_1 = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} \Rightarrow E_1 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

- **L'eau oxydante couple H⁺/H₂, H₂O/H₂, H₃O⁺/H₂ ou OH⁻/H₂ i.e. H(+I)/H(0)**

L'eau peut être réduite en H₂. Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément hydrogène : dans H₂O, il a un n.o. égal à +I; il en est de même dans H₃O⁺ et OH⁻. Le caractère oxydant de l'eau est donc traduit de la même manière par les trois couples correspondants.

Pour employer la formule de Nernst, on doit utiliser le couple H⁺/H₂.



$$E_2 = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} \Rightarrow E_2 = -0,06 \text{ pH}$$

Pour établir le diagramme, on considère que P_{O₂} et P_{H₂} sont toutes deux égales à la pression standard P°=1bar.

Les deux droites qui interviennent ont alors pour équation : E₁ et E₂.

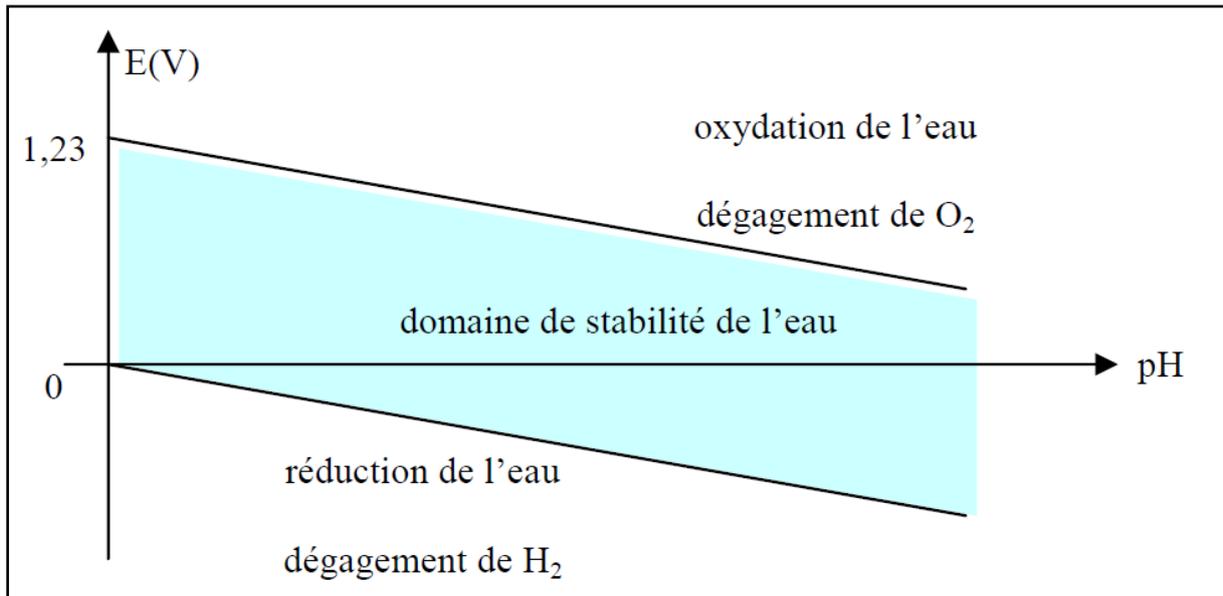


Figure 2-2 : Le diagramme potentiel-pH de l'eau

On déduit que thermodynamiquement :

- L'eau est stable entre les deux droites tracées.
- L'eau est réduite en H_2 au dessous de la droite d'équation $-0,06pH$
- L'eau est oxydée en O_2 au dessus de la droite d'équation $1,23-0,06pH$
- La largeur du domaine de stabilité de l'eau est relativement importante : $1,23V$.

➤ *Diagramme potentiel-pH du fer*

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur. Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important.

Exemple : On cherche à tracer le diagramme (simplifié) du fer à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour les espèces suivantes: Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

On prendra $C_{tot} = 0.1\text{ mol.L}^{-1}$.

On donne: $E^\circ_1(Fe^{2+}/Fe) = -0.44\text{ V}$; $E^\circ_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\text{ V}$;

$pK_{s1}(Fe(OH)_3) = 36$; $pK_{s2}(Fe(OH)_2) = 15$;

Solution:

a) *Construction du diagramme*

- Classement des espèces par état d'oxydation

L'étude est limitée ici aux n.o. 0, + II et + III.

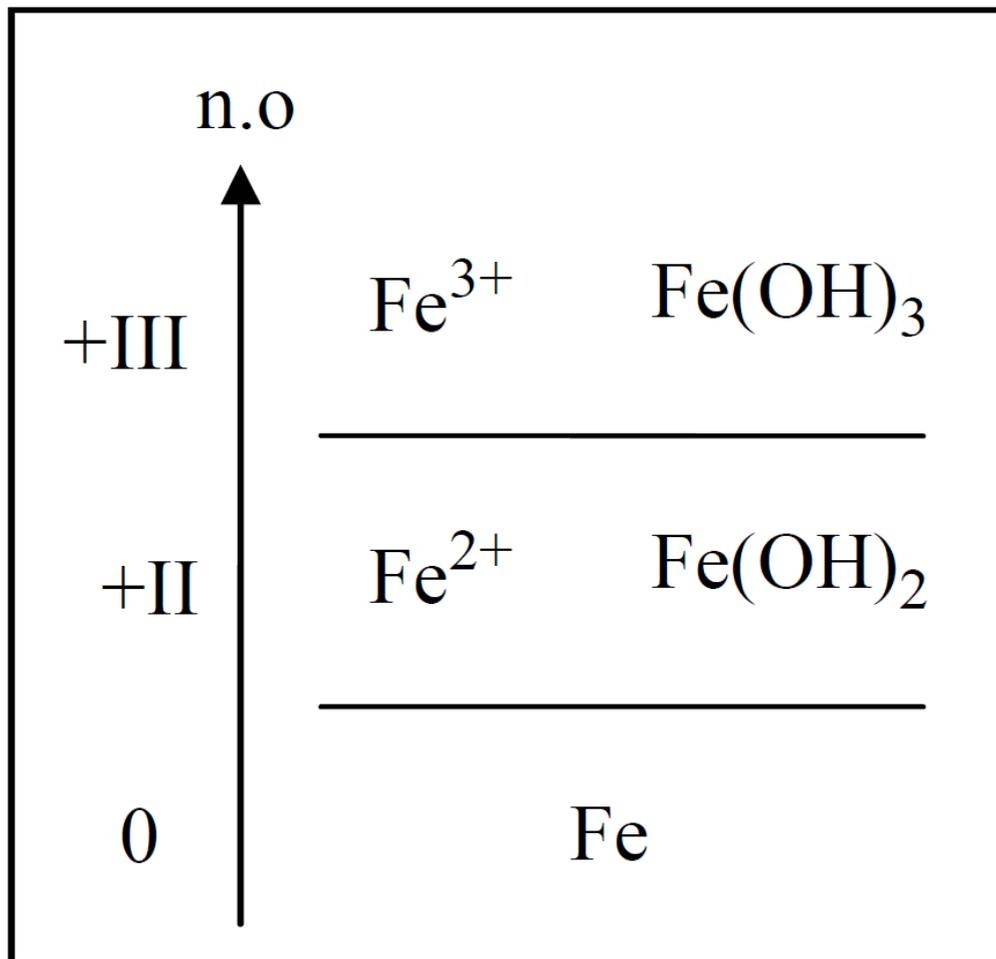


Figure 2-3 : Classement des espèces par état d'oxydation

- Recherche des domaines de prédominance acido-basiques

Cherchons le pH de précipitation de chaque hydroxyde :

- Si $Fe(OH)_2$ précipite, on a : $[Fe^{2+}] \times [OH^-]^2 = K_{s1}$. Sur la frontière (entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$), on fixe : $[Fe^{2+}] = C_{tot}$. On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_2$: **pH = 7**

- Si $Fe(OH)_3$ précipite, on a : $[Fe^{3+}] \times [OH^-]^3 = K_{s2}$. Sur la frontière (entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$), on fixe : $[Fe^{3+}] = C_{tot}$. On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_3$: **pH = 2,3**

- Première ébauche du diagramme avec numérotation des frontières

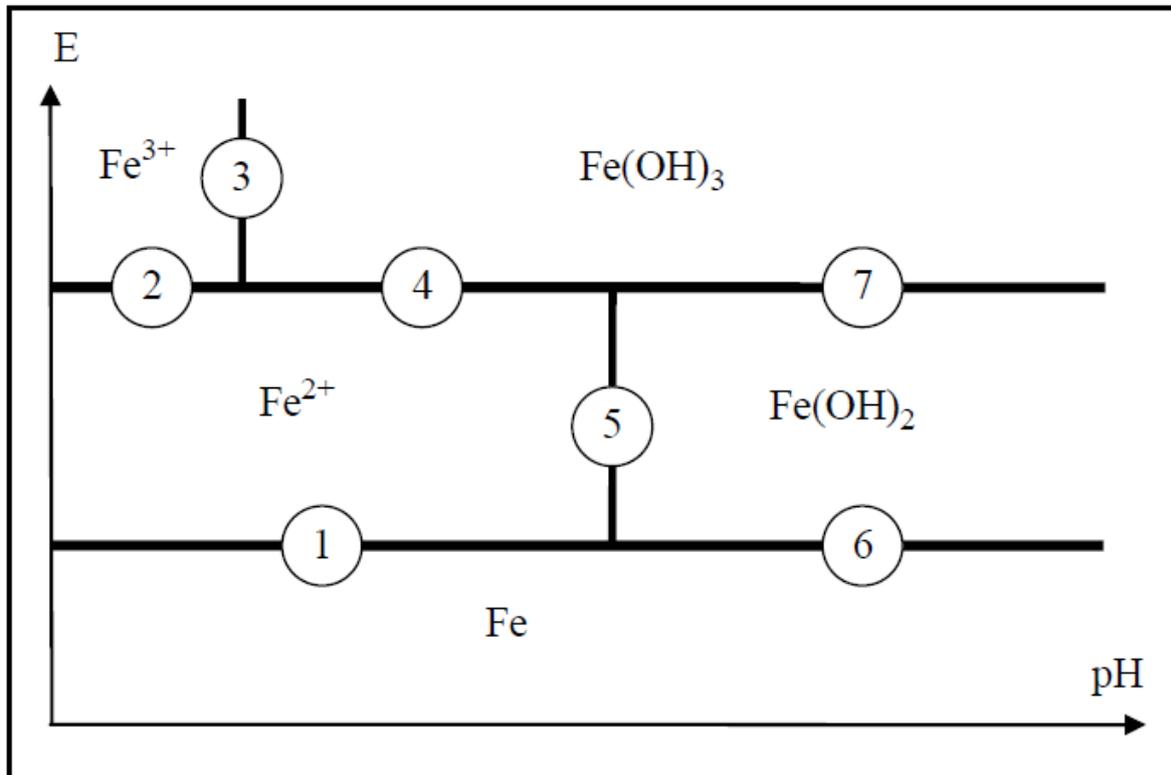


Figure 2-4 : Première construction du diagramme potentiel-pH du fer

- Mise en équation des droites frontières pour chaque couple

Il n'est pas besoin de déterminer les valeurs des potentiels standard inconnus : il suffit d'exploiter la continuité du diagramme potentiel-pH.

| Frontière n° | Couple | bilan | Équation sur la frontière |
|-----------------|-----------------------|---|---|
| 1 | Fe^{2+} / Fe | $Fe + 2e^- = Fe_{(s)}$ $E = E_1^0 + 0,03 \log([Fe^{2+}])$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_1 = -0,47 V$ |
| 2 | Fe^{3+} / Fe^{2+} | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $E = E_2^0 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$ | $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ $E_2 = 0,77 V$ |
| 3 | $Fe(OH)_3 / Fe^{3+}$ | $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$ | $[Fe^{3+}] = C_{tot}$ $pH = 2,3$ |
| 4 | $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$ | $Fe(OH)_3 + 3H_{aq}^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$ $E = E_4^0 + 0,06 \log\left(\frac{h^3 \times 1}{[Fe^{2+}] \times 1}\right)$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_4 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 pH$ |
| 5 | $Fe(OH)_2 / Fe^{2+}$ | $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $pH = 7$ |
| 6 | $Fe(OH)_2 / Fe$ | $Fe(OH)_2 + 2H_{aq}^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O$ $E = E_6^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2 \times 1}{1 \times 1}\right)$ | $E_6 = E_6^0 - 0,06 pH$ |
| 7 | $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$ | $Fe(OH)_3 + H_{aq}^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$ $E = E_7^0 + 0,06 \log\left(\frac{h \times 1}{1 \times 1}\right)$ | $E_7 = E_7^0 - 0,06 pH$ |

Tableau 2-2 : Mise en équation des droites frontières pour chaque couple

- Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (Figure 2-5)

- Immunité (Fe).
- Corrosion (Fe^{2+} et Fe^{3+})
- Passivation ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$)

