

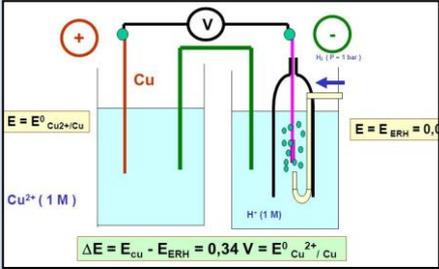
Université Mohamed Khider- Biskra

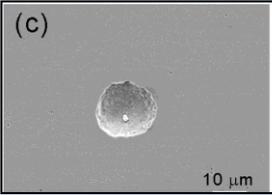
Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie mécanique

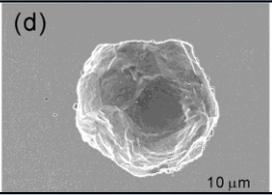
Corrosion et protection des métaux

Notes de cours rédigées par :
Hamza Bentrah





(c)



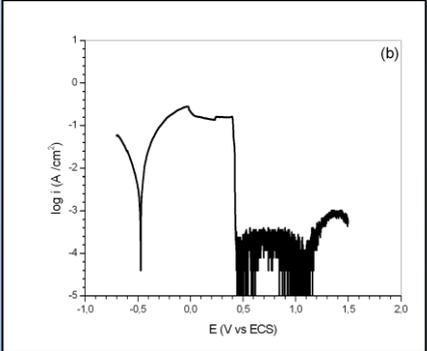
(d)

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$$

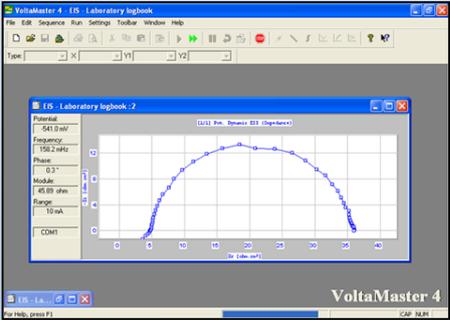
$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$$

$$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$$





(b)



Pour les étudiants de troisième année Licence
Option : Métallurgie physique

Préambule

La corrosion est en fait le retour d'un métal à l'état dans lequel on le trouve dans la nature. Ce retour à l'état naturel peut se produire sans ou avec humidité. Par conséquent, nous distinguerons la corrosion sèche et la corrosion humide. Ce cours porte seulement sur l'étude des notions fondamentales et des fondements théoriques de phénomène de corrosion humide. Afin d'assurer le caractère pédagogique, toutes les notions abordées dans ce document sont strictement conformes au programme officiel. Ces notes de cours doivent être prises comme l'un des éléments contribuant au transfert de l'information. Ainsi, l'étudiant doit intégrer d'autres éléments, à l'instar des séances de travaux dirigés et travaux pratiques afin de compléter ce processus de transfert.

Par ailleurs, ces notes de cours sont réparties en six chapitres. Le premier chapitre traite les notions de base de la corrosion humide, à l'instar de la définition de l'agent oxydant et réducteur, degré d'oxydation, loi de Faraday et autres. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la thermodynamique des réactions de corrosion. Nous aborderons dans le troisième chapitre les fondements de la cinétique de corrosion humide. Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de phénomène de passivation. Dans le cinquième chapitre, nous avons classé les différentes formes de corrosion humide. Nous aborderons dans le dernier chapitre les différents moyens de protection contre la corrosion en se basant sur les alliages utilisés, les inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique, les revêtements et les peintures.

Table des matières

1	Chapitre 1 : Introduction et notions de base.....	1
1.1	Importance économique de la corrosion.....	2
1.2	Surface des matériaux-topographie	3
1.2.1	Topographie à l'échelle microscopique	4
1.2.2	Topographie à l'échelle atomique.....	4
1.3	Réaction de corrosion (oxydo-réduction)	5
1.3.1	Oxydant et Réducteur.....	5
1.3.2	Vocabulaire	5
1.3.3	Degré d'Oxydation.....	7
1.3.4	Méthode pour équilibrer des systèmes partiels d'oxydo-réduction (équations de demi-réaction redox)	7
1.3.5	Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction	8
1.4	Piles électrochimiques	8
1.5	Loi de Faraday	9
2	Chapitre 2 : Thermodynamique des réactions de corrosion.....	12
2.1	Equilibre électrochimique.....	13
2.1.1	Potentiel standard d'une réaction d'oxydo-réduction	13
2.2	Potentiel standard d'une électrode.....	13
2.2.1	Réaction d'électrode	13
2.2.2	Potentiel d'équilibre d'une électrode.....	14

2.2.3	Electrode standard à hydrogène	14
2.3	Loi de Nernst	16
2.4	Diagrammes potentiel-PH	17
2.4.1	Les conventions sur les droites frontières	17
2.4.2	Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH	18
2.4.3	Quelques diagrammes potentiel-pH	19
3	Chapitre 3 : Cinétique électrochimique.....	25
3.1	Courbe de polarisation.....	26
3.1.1	Le transfert de charges	26
3.1.2	Le transport de masse	33
3.2	Techniques électrochimiques appliquées à la corrosion.....	33
3.2.1	Polarisation potentiodynamique	33
3.2.2	Résistance de polarisation R_p	34
3.2.3	Voltamétrie cyclique	35
3.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	37
3.3	Méthodes d'impédance.....	37
3.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	37
4	Chapitre 4 : Passivation.....	40
4.1	Principe de passivation	41
4.2	Alliages passivables.....	43
4.2.1	Usage général et usages particuliers.....	43
5	Chapitre 5 : Les différentes formes de corrosion	46

5.1	Les différentes formes de corrosion aqueuse et leurs mécanismes	47
5.1.1	Corrosion uniforme	47
5.1.2	Corrosion localisée	48
6	Chapitre 6 : Protection contre la corrosion.....	55
6.1	Alliages et domaines d'emploi	56
6.1.1	Les aciers inoxydables	56
6.1.2	Les alliages de cuivre	57
6.1.3	Les alliages d'aluminium.....	58
6.1.4	Les alliages de nickel	58
6.1.5	Le titane.....	59
6.1.6	Les alliages de zirconium	59
6.2	Traitement de surface et revêtements	60
6.3	Inhibiteurs de corrosion	60
6.3.1	Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :.....	61
6.3.2	Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs	61
6.3.3	Les classes d'inhibiteurs.....	64
6.3.4	Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques.....	64
6.3.5	Adsorption des inhibiteurs organique	65
6.3.6	Isotherme d'adsorption.....	69
6.3.7	Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion .	71
6.4	Protection cathodique	72
6.4.1	Réalisation pratique de la protection cathodique	72

6.5	Peinture.....	74
6.5.1	Classification des peintures.....	74
6.5.2	Les peintures anticorrosion.....	74
7	Références bibliographiques.....	76

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

1.1 Importance économique de la corrosion

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, de circuit intégré au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut. Même pour un petit pays comme la Suisse, cela représente plusieurs milliards d'ECES par an [1]. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes ; remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion ;
- Les pertes indirectes ; réparations, pertes de production ;
- Les mesures de protection ; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique ;
- Les mesures de prévention ; surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

L'étude concerne le coût de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le totale du coût direct de la corrosion atteint 279 milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % de produit intérieur brut des USA. L'étude montre notamment le coût de la corrosion par secteur économique (Figure 1.1) [2].

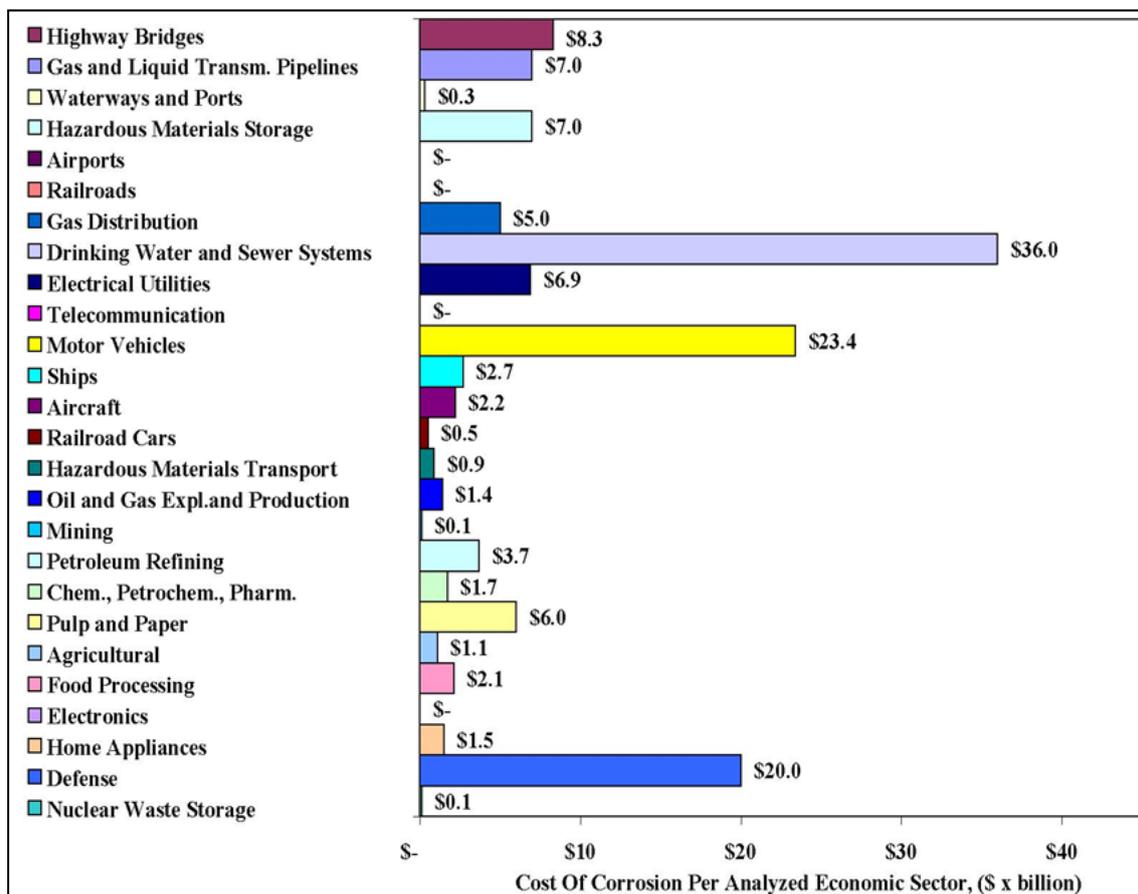


Figure 1-1: coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique [2]

Chaque année, l'industrie pétrolière mondiale consacre plus de 150 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion. Selon le département d'État aux transports des Etats-Unis, les pétroliers américains auraient à eux seuls dépensé en 2001 plus de 5 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion de leurs installations [3]

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si l'on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes du gain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix de tuyau. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement de l'énergie [1].

1.2 Surface des matériaux-topographie

La corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système *Matériau / Surface / Milieu*. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu. Les facteurs liés à la surface sont [4]:

- Orientation des grains
- Film superficiel
- Composition de la surface
- Précipités et inclusions émergeant en surface
- Rugosité
- Ségrégations intergranulaires

La topographie des surfaces métalliques comporte deux niveaux :

- microscopique,
- atomique,

1.2.1 Topographie à l'échelle microscopique

La topographie microscopique des surfaces métalliques dépend surtout des procédés de fabrication : usinage, polissage, laminage, moulage, attaque chimique, etc. L'usinage mécanique provoque, par exemple, une déformation du métal à froid, près de la surface. Ce phénomène se manifeste par une rugosité de quelques micromètres, selon les conditions de travail et les propriétés du matériau. De même, le polissage mécanique provoque une rugosité souvent supérieure au dixième de micromètre, associée à une déformation plastique dont la profondeur est environ dix fois plus élevée. Si le polissage chimique ou électrochimique permet en revanche d'éviter toute déformation, il crée, dans certains cas, une surface ondulée ou piquée.

Les inclusions influencent également la microstructure et la topographie des surfaces. Certaines attaques chimiques mettent en évidence ces inhomogénéités, dissolvent certaines inclusions et créent ainsi des piqûres. Par contre, les films d'oxyde, épais de quelques nanomètres seulement, ne modifient pas la topographie des surfaces métalliques à l'échelle microscopique.

Les surfaces lisses résistent généralement mieux à la corrosion, car les micropiles se forment plus difficilement et les produits de corrosion adhèrent moins bien. Une déformation plastique proche de la surface n'a par contre normalement pas d'influence significative sur les processus de corrosion [1].

1.2.2 Topographie à l'échelle atomique

A l'échelle atomique, la rugosité des surfaces métalliques dépend de l'orientation et des défauts cristallins. On distingue trois types de surfaces:

- les surfaces denses à bas indice,
- les surfaces faiblement désorientées,
- les surfaces complexes.

Les surfaces denses, dont l'orientation peut être décrite par des indices de Miller, se distinguent par un arrangement compact des atomes.

Les surfaces faiblement désorientées possèdent une orientation cristalline légèrement différente de celle des plans compacts. On les décrit par le *modèle TLK*, un nom issu des expressions anglaises *terrace*, *ledge*, *kink*, signifiant respectivement gradin, marche atomique et décrochement (site de demi-cristal).

Les surfaces complexes diffèrent nettement des plans compacts par leur orientation. La grande proximité des marches atomiques ne permet plus d'utiliser le modèle *TIK*.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

L'absence de séquence géométrique empêche toute description générale simple des surfaces complexes.

Les métaux possèdent normalement une structure polycristalline. En plus des dislocations et des défauts ponctuels, les surfaces sont alors intersectées par des joints de grains délimitant les cristaux de différentes orientations. La faible stabilité de ces sites, caractérisés par une énergie plus élevée, favorise une attaque chimique locale, un phénomène utilisé en métallographie pour mettre en évidence les joints de grains. De même, la dissolution anodique dans certains cas fait ressortir la microstructure de la surface d'un métal polycristallin [1].

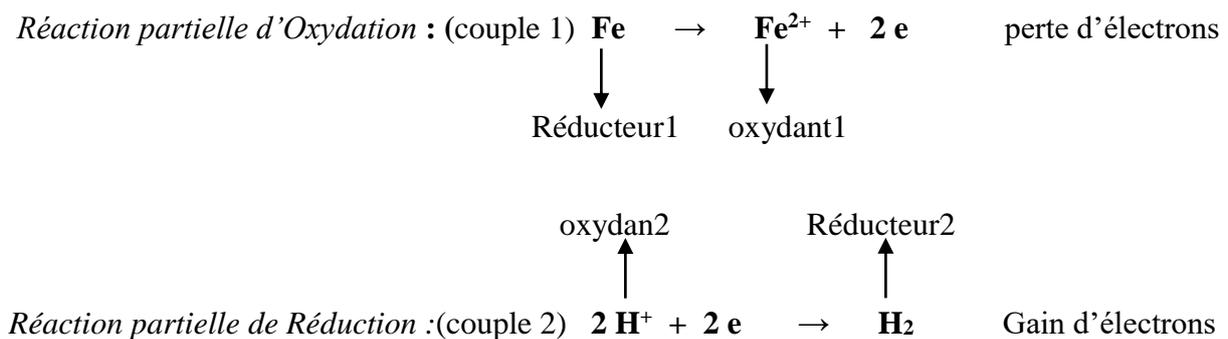
1.3 Réaction de corrosion (oxydo-réduction)

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui est caractérisée par un transfert d'électrons (e^-) entre un *oxydant* et un *réducteur*. Une transformation d'oxydoréduction a lieu entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

1.3.1 Oxydant et Réducteur

Un oxydant est une espèce chimique qui fixe des électrons. Un Réducteur est une espèce chimique qui cède des électrons.

Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.



1.3.2 Vocabulaire

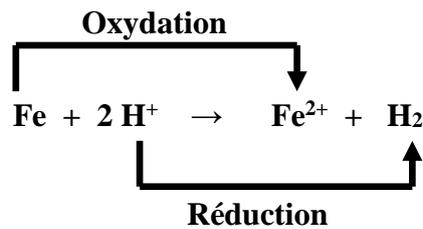
- Une espèce chimique qui perd des électrons est oxydée. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui gagne des électrons est réduite. (ici : H^+)
- Une espèce chimique qui cède des électrons est un réducteur. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui capte des électrons est un oxydant. (ici : H^+)

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

- Une espèce chimique qui donne des électrons à une autre espèce réduit cette espèce.
(ici : Fe réduit H^+)
- Une espèce chimique qui prend des électrons d'une autre espèce oxyde cette espèce.
(ici : H^+ oxyde Fe)

La réaction d'oxydation et réduction sont appelés systèmes partiels d'oxydo-réduction.
(équations de demi-réaction redox)

Les Couples (Fe^{2+}/Fe) et (H^+/H_2) sont dits couples rédox ou oxRed.



En générale, on peut résumer les réactions de corrosion d'un métal (M) comme suit :

Le métal perd des électrons, c'est la réaction d'oxydation.



Où n et M^{n+} sont le nombre de charges et l'ion métallique respectivement.

La réaction de réduction dépend du milieu. On peut distinguer deux cas :

- Milieu acide

Sans O_2 dissout :



Avec O_2 dissout :



- Milieu neutre ou basique

Avec O_2 dissout :



1.3.3 Degré d'Oxydation

L'état d'oxydation, donné par le nombre d'oxydation (n.o.) ou le degré d'oxydation (d.o.) caractérise l'état électronique d'une espèce chimique : molécule, ions ou radical.

Règles d'attribution des numéros d'oxydation :

- Dans une espèce chimique hétéropolyatomique (composée d'atomes de nature différente), l'atome ayant le plus d'affinité pour les électrons, c'est-à-dire le plus électronégatif, est considéré comme recevant les électrons.
- Dans une espèce chimique homopolyatomique neutre (composée d'atomes de même nature), le n.o. de chaque atome est nul. Ex : O₂ (dioxygène) ; O₃ (ozone) ; N₂ (diazote).
- Les métaux groupe 1 (Li, Na, K, Rb, and Cs), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +1. Ex : NaCl (Na⁺¹, Cl⁻¹)
- Les métaux groupe 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn and Cd), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +2.
- Le fluor dans ses composés, est toujours a un état d'oxydation égale à -1.
- L'hydrogène dans ses composés a un état d'oxydation égale à +1.

Exception, Les hydrures (nous avons déjà attribué le group 1, donc H doit être -1)

NaH (Na⁺¹, H⁻¹)

- L'oxygène dans ses composés a un état d'oxydation égale à -2.

Exception : Peroxyde H₂O₂ (H⁺¹, O⁻¹). Difluorure d'oxygène OF₂ (O⁺², F⁻¹)

- Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des n.o. des atomes constitutifs est nulle. En revanche si le composé est ionique, cette somme est égale à la charge de l'ion. Exemple : SO₄²⁻ (ion sulfate) correspond à S⁺⁶.

1.3.4 Méthode pour équilibrer des systèmes partiels d'oxydo-réduction (équations de demi-réaction redox)

- *Systèmes en milieu acide :*
 - Équilibrer par rapport à l'ion central, Exemple. :



- Chercher la variation des n.o. de l'ion central.

$$\Delta n.o = 6-12 = -6$$

- En déduire le nombre d'électrons échangés :



- Équilibrer avec H^+ et H_2O :



- *Systèmes en milieu basique :*
 - Équilibrer en milieu acide.
 - Neutraliser les ions H^+ par des ions OH^- en ajoutant la quantité d'ions OH^- appropriée des deux côtés de la flèche.
 - Simplifier.

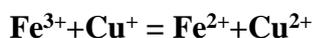
1.3.5 Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Équilibrer le nombre d'électrons échangés
- Écrire la réaction globale.
- Équilibrer avec H_2O , H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.

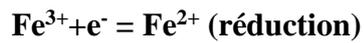
1.4 Piles électrochimiques

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique à l'aide de réactions d'oxydo-réduction. Elle est constituée de deux cellules distinctes, la continuité électrique est réalisée par un pont salin. Chaque cellule est appelée demi pile et contient les deux espèces chimiques d'un couple redox. Une pile est formée de deux électrodes. L'électrode où a lieu la réaction d'oxydation est l'anode, l'électrode où a lieu la réaction de réduction est la cathode. Dans une demi-réaction, qui se déroule dans chaque cellule, on trouve un donneur d'électrons et sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

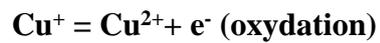
Par exemple, dans la réaction



Equ 1-5



Equ 1-6



Equ 1-7

Cu^+ , est l'agent réducteur, est oxydé en Cu^{2+} tandis que Fe^{3+} , l'agent oxydant, est réduit en Fe^{2+} .

Cu^+ est le donneur d'électrons et Cu^{2+} est sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

Ensemble, ils constituent un couple redox conjugué (Figure 1-2) [5].

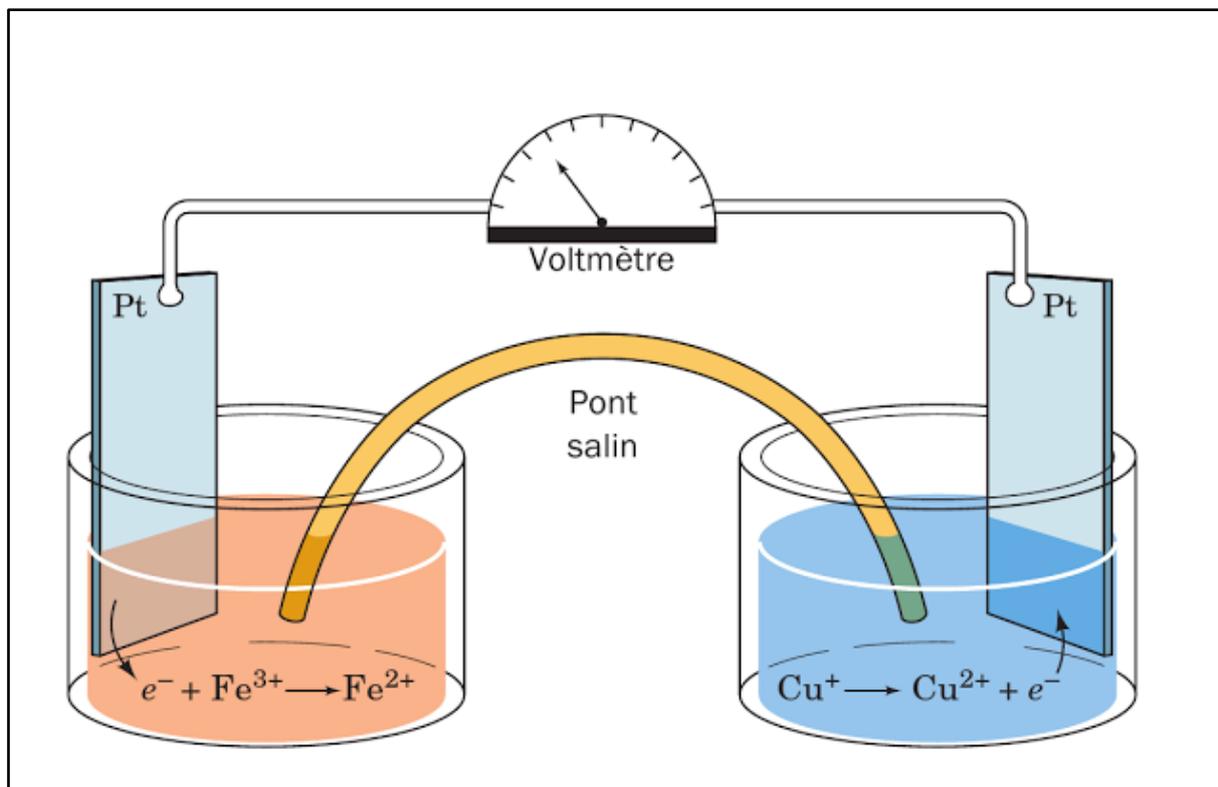


Figure 1-2 : exemple de pile électrochimique [5]

1.5 Loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle, Q , passe à travers l'interface électrode-électrolyte :

$$Q = n F n_i$$

Equ 1-8

Ici, F désigne une constante universelle, appelée la constante de faraday : $F = 96485\text{C/mol}$.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

Le nombre de charges n , adimensionnel, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrode.

Exemple : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} . Le passage d'un courant électrique dans une solution à l'aide d'un générateur de courant permet d'effectuer des réactions qui n'auraient pas lieu spontanément.

L'électrode où s'effectue la réduction est connectée au pôle (-) du générateur. Le schéma ci-dessous (Figure 1-9) montre l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} .

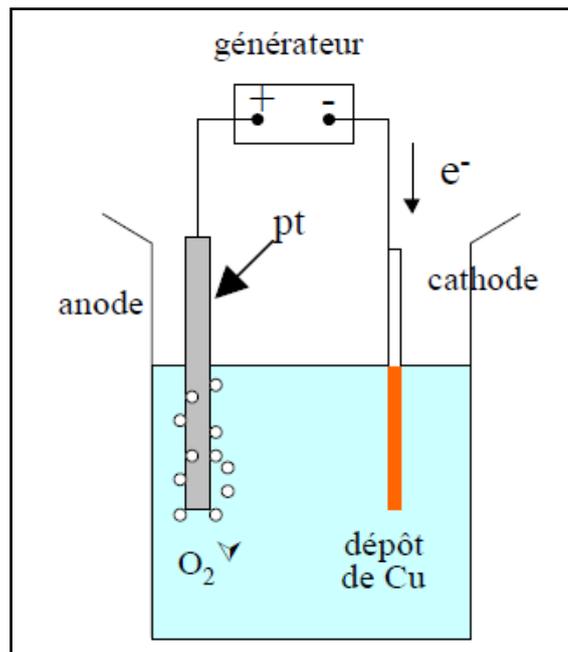


Figure 1-3 : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+}

Cathode (-): $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

Anode (+): $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

En théorie, la quantité de matière obtenue par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant $i(\text{A})$ et du temps d'électrolyse $t(\text{s})$; c'est la loi de Faraday :

$$Q = i \times t$$

Equ 1-9

La masse m de produit est donnée par :

$$m = \frac{i \times t}{nF} \times M$$

Equ 1-10

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

avec n le nombre de moles d'électrons nécessaires pour former 1 mole de produit de masse molaire M .

Exemple : masse de cuivre obtenue par électrolyse d'une solution de Cu^{2+} pour $i=0,85\text{A}$ et $t=20$ mn.

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,85 \times 20 \times 60}{2 \times 96485} \times 63,55 = 336\text{g}$$

L'électrolyse est utilisée pour déposer des métaux (galvanoplastie) : Ag (argenture), Au (dorure), Ni (nickelage).....

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 We .

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

F est la constante 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.

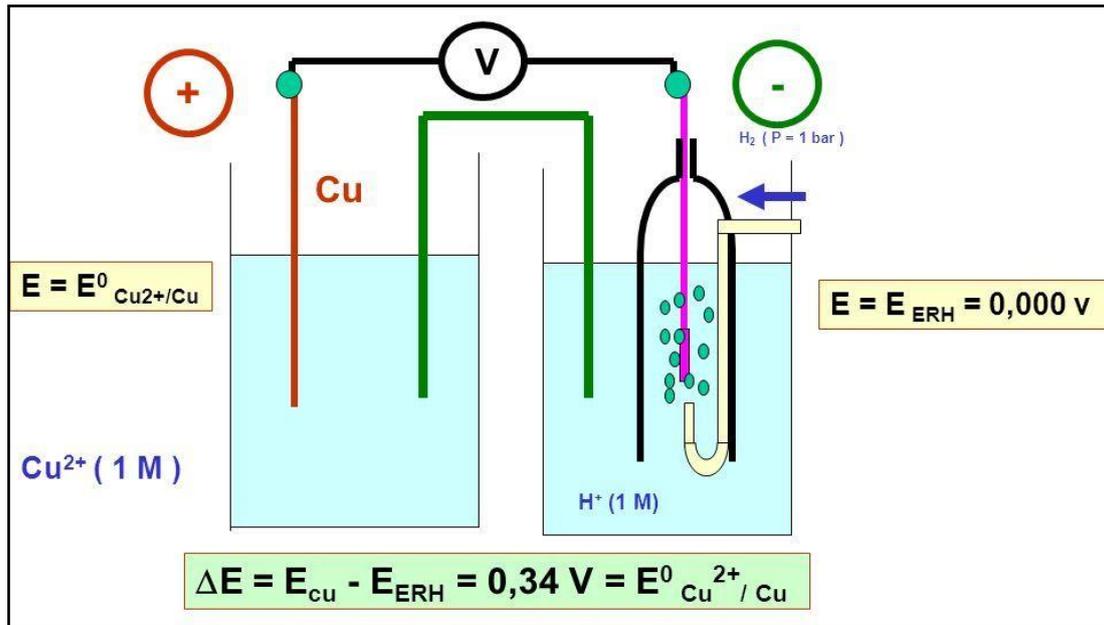


Figure 2-1 : Mesure du potentiel standard de l'électrode à cuivre par rapport l'électrode à hydrogène

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 $\Delta G^\circ = -3 F E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})}$,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$a_{\text{ox},i}$ 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 numéroter 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.

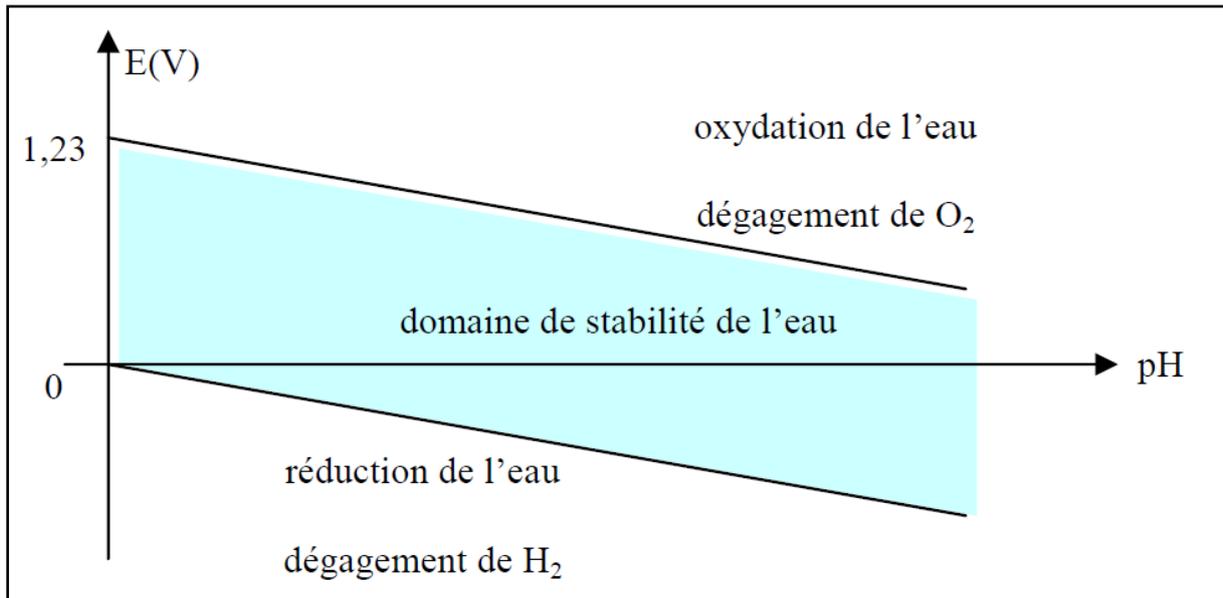


Figure 2-2 : Le diagramme potentiel-pH de l'eau

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.

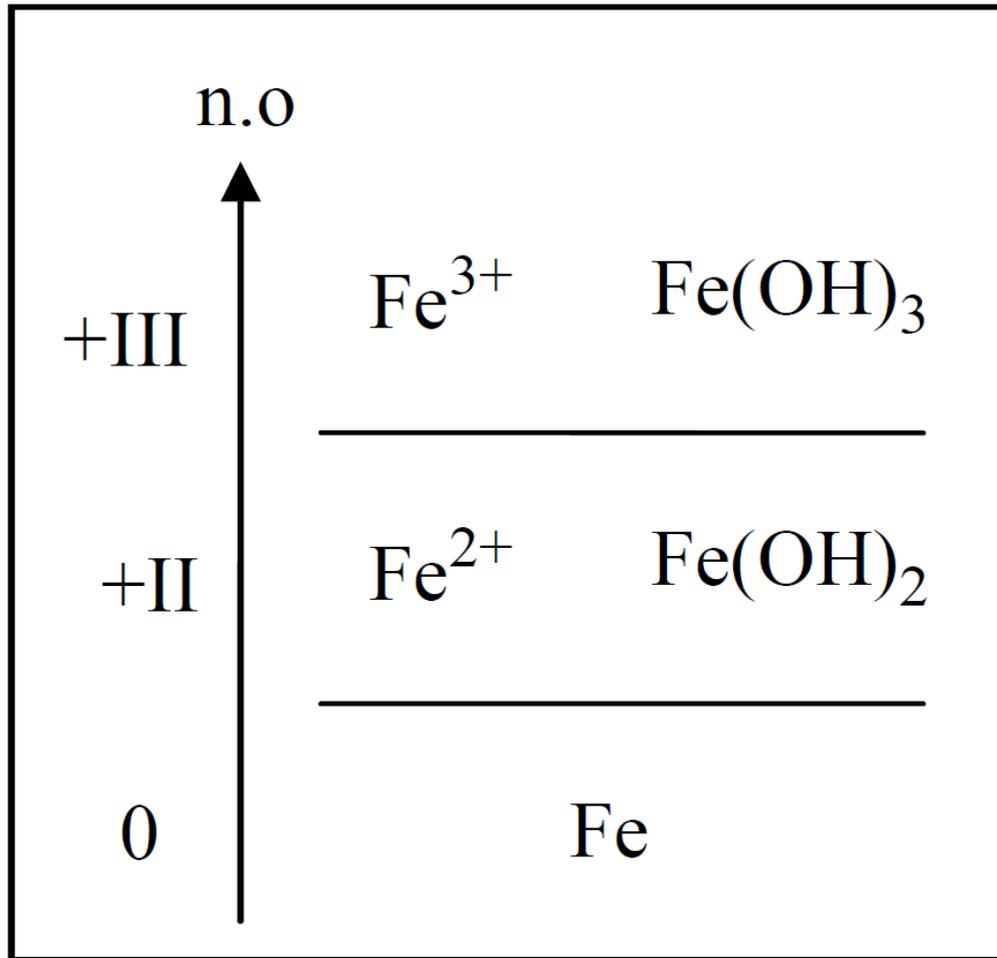


Figure 2-3 : Classement des espèces par état d'oxydation

- 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

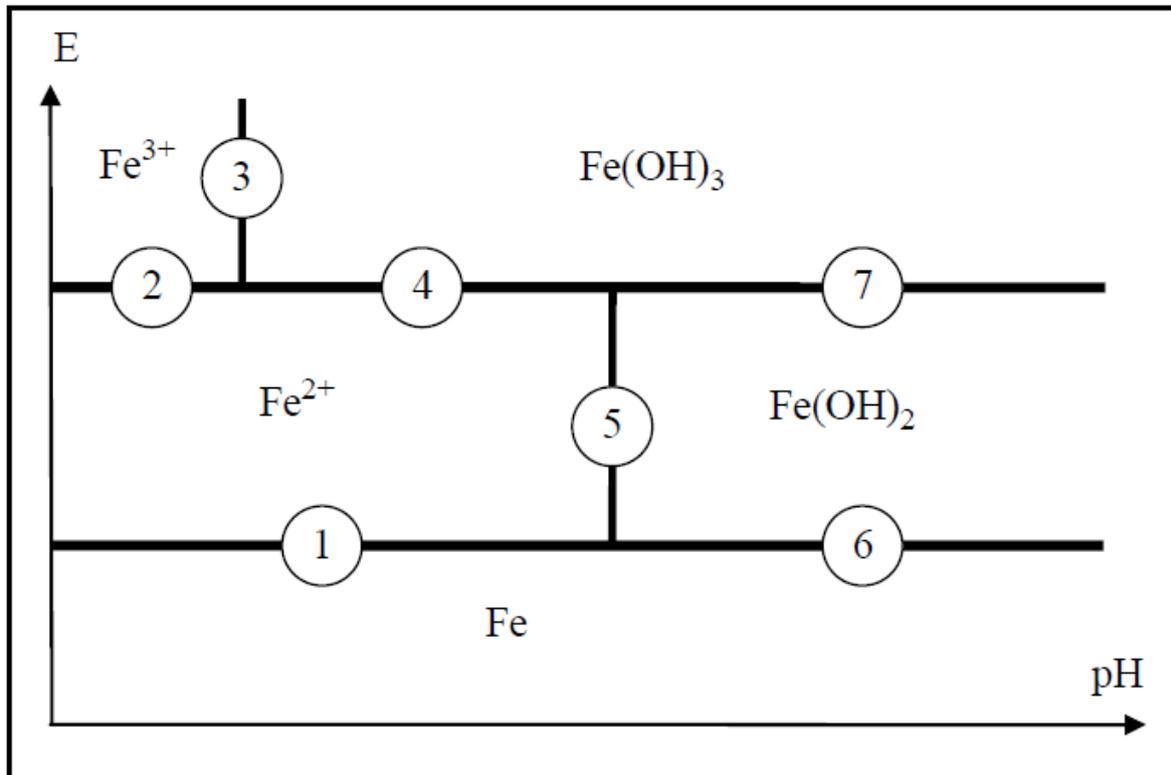


Figure 2-4 : Première construction du diagramme potentiel-pH du fer

- 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 $Fe(OH)_3$)

