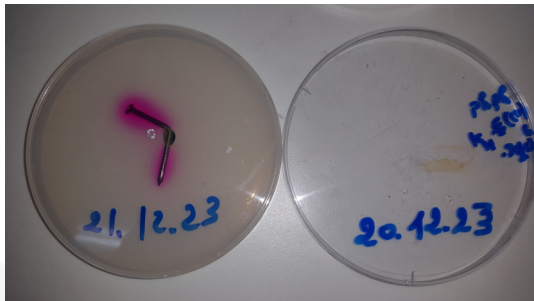


Corrosion et durabilité



Cellule E-learning

GUETTARI Fatima

1.0

20.05

Table des matières

Objectifs	3
I - Chapitre 1: Notions élémentaires sur les systèmes électrochimiques	4
1. objectifs spécifiques	4
2. Définition et rappels préliminaires	5
2.1. <i>Electrode simple</i> :	5
2.2. <i>Tension d'électrode</i>	5
2.3. <i>Potentiel d'équilibre d'une électrode (Tension d'équilibre):</i>	5
2.4. <i>Diagramme E-pH (Potentiel et variation de pH/ Etude thermodynamique)</i>	7
2.5. <i>Potentiel mixte</i>	9
2.6. <i>Chaine et cellule électrochimique</i> :	9
3. Courbe intensité-potentiel	12
3.1. <i>Intensité de courant et vitesse de réaction</i> :	12
3.2. <i>Tracé expérimental des courbes intensité-potentiel</i>	12
3.3. <i>Polarisation d'une électrode, surtension (courbe de polarisation)</i> :	14
4. Exercice : Savez vous écrire les demi-équations de n'importe quelle couple redox?	14
5. Exercice : Avez vous maitriser la relation de Nernst?	15
6. Exercice : Savez vous déterminer les couples redox mis-en jeu dans une réaction électrochimique.	15
7. Exercice : C'est quoi une électrode?	15
Solutions des exercices	16

Objectifs

À la fin de cette unité, l'apprenant doit être en mesure de :

- Comprendre les principes fondamentaux de l'électrochimie
- Comprendre les concepts théoriques de la cinétique électrochimique
- Savoir les notions de base de la corrosion.
- Appliquer des méthodes de prévention contre la corrosion en situation réelle.
- Analyser les causes de défaillance des matériaux due à la corrosion.
- Évaluer des techniques de protection en termes d'efficacité et de coût.
- Tester des solutions innovantes pour améliorer la durabilité des matériaux.

I Chapitre 1: Notions élémentaires sur les systèmes électrochimiques

1. objectifs spécifiques

- Connaître les définitions de base de l'électrochimie.
- Enoncer et appliquer la loi de Nernst pour calculer le potentiel de réduction des différents couples redox
- Connaître les réactions avec transfert d'électrons (oxydation ou réduction) obéissant à la loi de Faraday.
- Construire un diagramme E-pH et l'interpréter
- Décrire et expliquer une cellule électrochimique
- Utiliser le concept des potentiels de réduction pour expliquer les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode.
- Expliquer le potentiel de réduction et faire appel à celui-ci pour prédire la spontanéité des réactions chimiques.

2. Définition et rappels préliminaires

2.1. Electrode simple :

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique (métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur) au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface (la double couche électrochimique). D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface : phase gazeuse ou composé peu soluble

2.2. Tension d'électrode

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interrassiale égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue de l'électrode.

Cette ddp est localisée à l'interface électrode/solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

De plus, d'après le théorème de Gauss, le potentiel interne ϕ_m de la phase métallique est uniforme (car le champ électrique est nul au sein d'un conducteur

métallique).

$$\Delta \phi_{m/s} = \phi_m - \phi_s$$

2.3. Potentiel d'équilibre d'une électrode (Tension d'équilibre):

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversibles (E_{rev}), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ($\phi_M - \phi_S$).

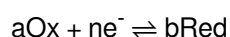
Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes formant une pile électrochimique.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion

Rappel : Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

Soit l'équilibre redox suivant :



Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue : $\Delta G < 0$ Pour un équilibre chimique on a :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{red}^b}{a_{ox}^a}$$

Tout en considérant que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = \Delta G^0 + RT \ln \frac{ared^b}{aox^a} \dots\dots (1)$$

Pour un équilibre électrochimique on a :

$$\Delta G_r = -nFE \dots\dots (2) \quad \Delta G_r^0 = -nF E^0 \dots\dots (3)$$

La combinaison entre les équations (1), (2), (3) donne :

$$E = E_{couple}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[red]^b} \text{ à } 25^0 C$$

Potentiel standard d'un couple redox :

Nous remarquons tout de suite que le potentiel d'équilibre associé à un couple dépend de plusieurs grandeurs :

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

Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox c'est 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 M.
- 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 ses conditions particulières et se note E⁰(Ox/Red). Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

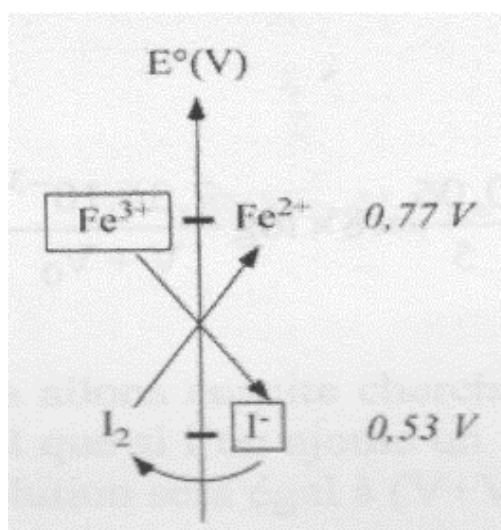
Couple redox	Potentiel standard (V)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Ag^+/Ag	+0,80
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77
I_2/I^-	+0,54
Cu^{2+}/Cu	+0,34
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	+0,15
H^+/H_2	0,00
Sn^{2+}/Sn	-0,14
Fe^{2+}/Fe	-0,44
Zn^{2+}/Zn	-0,76
Li^+/Li	-3,04

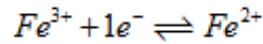
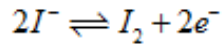
Le pouvoir oxydant et le pouvoir réducteur:

2.4. Diagramme E-pH (Potentiel et variation de pH/ Etude thermodynamique)

Pour comprendre le rôle que peut jouer le pH sur la valeur des potentiels redox, résonnant sur une réaction chimique simple.

Lorsque on mélange des ions Fer (III) et des ions iode I^- , une coloration brune apparaît, traduisons l'oxydation des ions iodures en diiode et la réduction des ions Fe^{3+} on y en Fe^{2+} .





Refaisons la même expérience, mais en se plaçant cette fois-ci en milieu basique.

Le fer précipite sous forme d'hydroxyde de fer (III) et l'ajout d'ions iodure ne génère aucune coloration brune.

Il est alors évident que les ions iodure ne sont plus capables de réduire les ions fer (III) lorsque le pH de la solution augmente.

Cette constatation est une façon de mettre en lumière la forte dépendance des potentiels redox avec la valeur du pH du milieu d'étude et de l'appliquer à ce que l'on nomme les diagrammes de Pourbaix.

Exemple : diagramme du Fer:

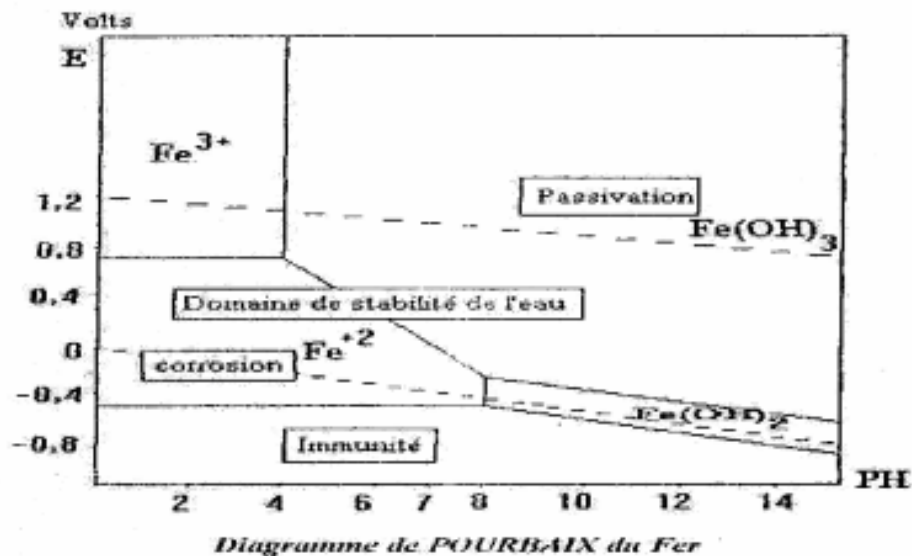


Figure II. Diagramme potentiel-pH du fer

Interprétation

Sur le diagramme potentiel-pH, trois domaines sont en général identifiables :

- Le domaine d'immunité où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.
- Le domaine de corrosion où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal.
- Le domaine de passivation où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde solide formé se dépose sur la surface du métal le protégeant d'une corrosion ultérieure.

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les

réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10^{-6} g/l (0,06 mg/l pour le fer).

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique.

Or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

Le diagramme de Pourbaix représenté sur la figure III indique qu'au-dessous de la droite a, l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au-dessus de la droite b entre les droites a et b, l'eau est thermodynamiquement stable.

2.5. Potentiel mixte

Une réaction d'oxydoréduction correspond à un échange d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple. Là non existence d'électrons libres en solution impose que les courants anodés et cathodiques soit opposé.

Le potentiel qui assure cette relation est appelé potentielle mixte, potentiel commun aux branches des deux courbes intensités potentiel.

La détermination graphique du potentiel mixte permet de déterminer la valeur des courants et de savoir si la réaction est lente ou rapide cette notion sera détaillée par la suite (courbes Intensité-Potentiel).

On s'intéresse à la situation où plusieurs réactions d'électrode ont lieu au voisinage d'une interface métal-solution (donc le réducteur d'un couple est placé en présence d'un oxydant d'un autre couple).

2.6. Chaine et cellule électrochimique :

Pour désigner un système électrochimique on utilise le terme cellule ou chaine électrochimique. Le premier terme est généralement utilisé pour désigner l'objet concret que l'on peut par exemple manipuler au laboratoire. Le deuxième permet d'insister sur la nature hétérogène du système constitué de la succession de différents matériaux conducteurs en contact. Par convention, on représente toute interface par un trait vertical.

Par souci de simplification, on va par la suite se limiter à des cellules électrochimiques ne comportant que deux interfaces électrochimique (deux électrodes). Chaque système peut alors être décomposé en deux demi-cellules, chacune comportant une seule interface électrochimique.

2.6.1. La cellule électrochimique

Le potentiel d'électrode absolu n'est pas mesurable, physiquement cependant on peut, en associant deux interfaces électrode-électrolyte, mesurer un potentiel d'électrode relatif. Pour ce faire, on réalise

« Une cellule électrochimique ».

Une cellule électrochimique est constituée par l'association de deux interfaces : électrolyte₁/électrolyte₂ et métal₁/métal₂. De plus, les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique (membrane, pont ionique, verre fritté, etc.) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

La cellule électrochimique peut en effet fonctionner soit comme générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque) soit comme récepteur (cellule électrolytique)

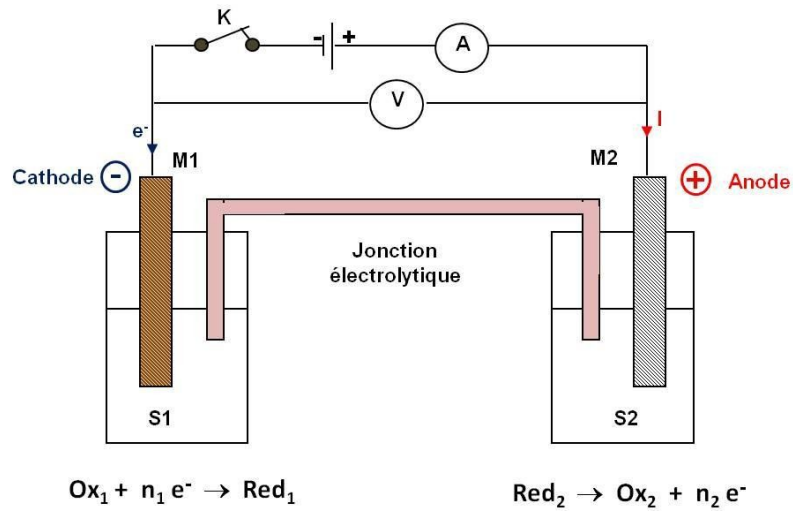


Figure IV. Schéma de la cellule électrolytique

2.6.2. Pile de Daniell

La pile de Daniell est constituée de deux compartiments appelés demi piles :

- une demi-pile qui comprend une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre
- une deuxième demi-pile constituée d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (solution de chlorures de potassium KCl).

Ce dernier a pour rôle d'assurer la fermeture de circuit et la neutralité électrique dans les deux compartiments de la pile.

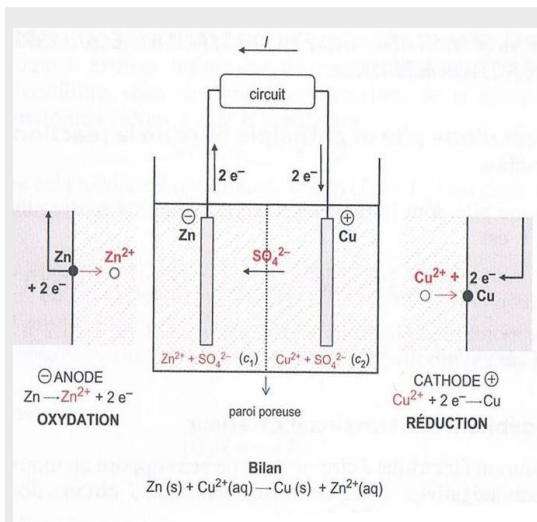


Figure V. Schéma de la pile de Daniell

Le principe de la pile de Daniell

L'anode est le siège des réactions d'oxydation.

La réaction d'oxydation de l'atome du zinc génère deux électrons dans le circuit selon la réaction suivante : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

Les électrons négativement chargés se dirigent du pôle négatif vers le pôle positif (vers la cathode) cette dernière est le siège de la réaction de réduction, arrivés à la cathode les électrons sont impliqués dans une réaction de réduction : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

Le cuivre métallique ainsi produit vient se déposer sur électrode de cuivre qui va gagner en masse.

Dans la solution de sulfate cuivre il y'a de moins en moins de d'ions de cuivre, pour garder l'électro-neutralité de la solution les ions de K^+ vont se déplacer dans cette solution.

Le passage du courant électrique à l'extérieur de la pile, se fait de la lame de cuivre vers la lame du zinc.

-lame de cuivre pôle(+) de la pile ;

-lame de zinc pôle(-) de la pile ;

-le sens de déplacement des électrons est le sens contraire du courant.

Bilan de la transformation :

A la cathode : $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

A l'anode : $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

3. Courbe intensité-potentiel

3.1. Intensité de courant et vitesse de réaction :

Elles permettent, pour une électrode donnée, d'étudier l'influence du potentiel d'électrode sur l'intensité i la traversant, et donc sur la vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction pouvant se dérouler à sa surface.

On trace l'intensité i en fonction du potentiel d'électrode E . On doit donc préciser les conditions expérimentales (température, concentrations, et nature de l'électrode), qui sont fixés lors du tracé. On obtient une courbe « intensité-potentiel », ou « courbe de polarisation » du système.

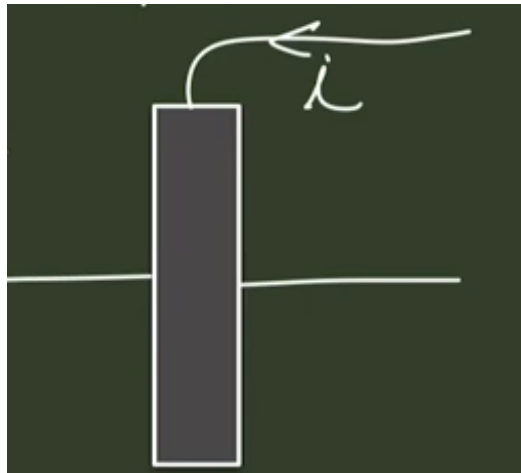
Le tracé de courbes densité de courant-potentiel permet de s'affranchir de l'extensivité de la vitesse de réaction par rapport à la surface de l'électrode, ils sont quant à elle plus fréquentes dans les utilisations industrielles mais leur utilisation est moins aisée.

Soit une électrode où se déroule la demi réaction : $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\text{e}^-$ la vitesse de réaction v est liée à l'avancement ξ par :

$$v = \frac{d\xi}{dt}$$

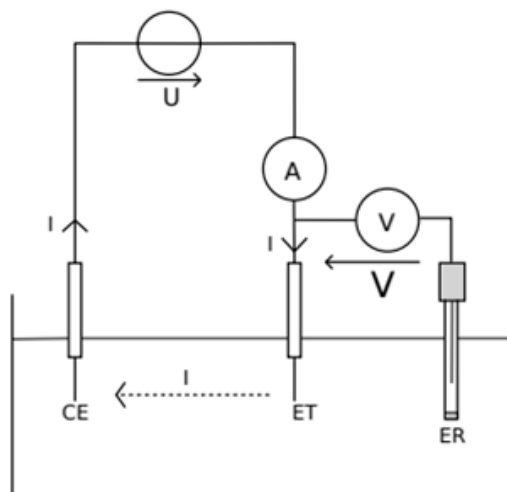
On a :

$$\delta n_e = n d\xi \text{ et } dq = F d n_e = F n d\xi$$



3.2. Tracé expérimental des courbes intensité-potentiel

Un montage dit « à 3 électrodes », permet le tracé expérimental de courbes intensité-potentiel.



Les deux électrodes soumises à un courant électrique sont appelées électrode de travail (ET) et contre-électrode (CE). Elles forment avec la solution un circuit fermé parcouru par un courant d'intensité I . On utilise souvent des électrodes chimiquement inertes, par exemple des électrodes en platine. L'électrode de travail est celle qu'on étudie. Par convention, l'intensité du courant est mesurée de l'électrode de travail vers l'électrolyte.

On peut aussi utiliser un générateur électrique appelée potentiostat /galvanostat. Selon la méthode employée, contrôle du courant ou contrôle du potentiel on obtient respectivement :

Des courbes de polarisation galvanostatiques : $E = f(I)$, ou

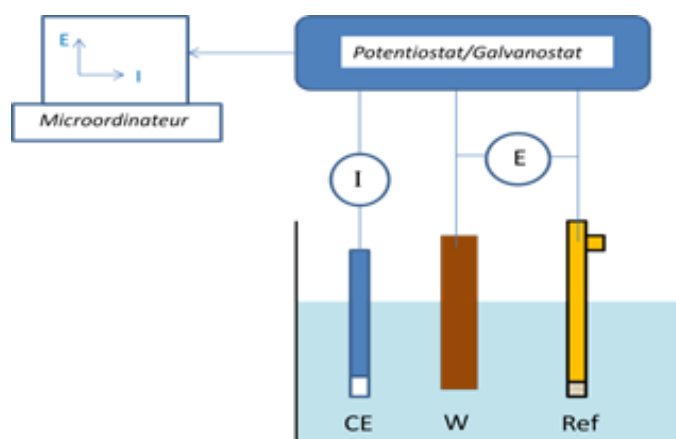
Des courbes de polarisation potentiostatiques : $I = f(E)$.

Pour déterminer les courbes potentiostatiques l'appareil fonctionne comme un potentiostat. Il délivre une tension sur une électrode de travail à étudier (w), positive ou négative, par rapport une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire (CE).

Pour déterminer les courbes galvanostatiques, l'appareil fonctionne comme galvanostat. C'est une source de courant qui permet d'imposer un courant constant sur l'électrode de travail.

La technique galvanostatique s'avère plus intéressante dans le cas où le rapport (di/dE) est élevé.

Les potentiostat-galvanostat actuellement dans les laboratoires sont pilotés par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostat- galvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de Chaîne électrochimique.



Ce montage permet d'étudier la cinétique des réactions électrochimiques sur une électrode

Cf. "Tp ;Comment tracer une courbe Intensité -Potentiel"

3.3. Polarisation d'une électrode, surtension (courbe de polarisation) :

Soit, maintenant, un fil de platine plongeant dans une solution électrolytique contenant Red et Ox. On peut calculer, avec la loi de Nernst, le potentiel d'oxydoréduction du couple rédox constitutif de l'électrode. Soit E_{thermo} ce potentiel (appelé aussi potentiel d'équilibre E_{eq}).

Si un courant circule dans le conducteur métallique, une réaction électrochimique se déroule et celui-ci prend un potentiel E différent, a priori, du potentiel thermodynamique. On dit que l'électrode se polarise.

On définit la surtension η par : $\eta = E - E_{thermo}$

La valeur de la surtension dépend, en particulier, de l'intensité qui traverse le conducteur métallique.

- Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une oxydation, l'électrode est une anode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée positivement.
- Si le passage du courant dans le conducteur métallique provoque une réduction, l'électrode est une cathode et l'intensité du courant (respectivement densité de courant) parcourant l'électrode i (respectivement j) est comptée négativement.

L'application du Second Principe de la thermodynamique à la réaction électrochimique associée à la convention de signe pour l'intensité du courant permet de montrer que :

Pour réaliser une oxydation ($i > 0$), il faut une surtension positive ($\eta > 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

Pour réaliser une réduction ($i < 0$), il faut une surtension négative ($\eta < 0$) ; ce qui traduit le fait qu'il faudra se placer à un potentiel inférieur au potentiel thermodynamique calculé par la loi de Nernst.

4. Exercice : Savez vous écrire les demi-équations de n'importe quelle couple redox?

[solution n°1 p.16]

Indiquer la demi-equation redox du couple suivant: Al^{3+}/Al

- ☐ $Al^{3+} + 1e^- = Al$ Réaction de réduction $Al = Al^{3+} + 1e^-$ Réaction d'oxydation
- ☐ $Al^{3+} + 3e^- = Al$ Réaction de réduction $Al = Al^{3+} + 3e^-$ Réaction d'oxydation
- ☐ $Al^{3+} = Al + 3e^-$ Réaction de réduction $Al + 3e^- = Al^{3+}$ Réaction d'oxydation

5. Exercice : Avez vous maitriser la relation de Nernst?

[solution n°2 p.16]

Calculer le potentiel d'équilibre du couple Al^{3+}/Al . On assimilera activité et concentration pour les espèces dissoutes.

$E^0 = -1,66 \text{ V}$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$

- ☐ -1,5 V
- ☐ -1,7 V
- ☐ -0,90 V

6. Exercice : Savez vous déterminer les couples redox mis-en jeu dans une réaction électrochimique.

[solution n°3 p.16]

En place un barreau de zinc dans une solution de nitrate de plomb ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 25°C .

Après quelques instants, un dépôt sombre se forme à la surface du zinc. On souhaite expliquer ce phénomène à l'aide d'une transformation redox.

Quels sont les deux couples redox qui entre en jeu dans cette transformation

- ☐ Zn/Zn^{2+}
- ☐ Zn^{2+}/Zn
- ☐ Pb^+/Pb
- ☐ $\text{NO}_3^-/\text{Pb}^+$

7. Exercice : C'est quoi une électrode?

[solution n°4 p.16]

Définir une électrode

Solutions des exercices

> Solution n° 1

Exercice p. 14

Indiquer la demi-equation redox du couple suivant: Al^{3+}/Al

- ☐ $\text{Al}^{3+} + 1\text{e}^- = \text{Al}$ Réaction de réduction $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 1\text{e}^-$ Réaction d'oxydation
- ☒ $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ Réaction de réduction $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ Réaction d'oxydation
- ☐ $\text{Al}^{3+} = \text{Al} + 3\text{e}^-$ Réaction de réduction $\text{Al} + 3\text{e}^- = \text{Al}^{3+}$ Réaction d'oxydation

> Solution n° 2

Exercice p. 15

Calculer le potentiel d'équilibre du couple Al^{3+}/Al . On assimilera activité et concentration pour les espèces dissoutes.

$E^0 = -1,66 \text{ V}$; $[\text{Al}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$

- ☐ -1,5 V
- ☒ -1,7 V
- ☐ -0,90 V

> Solution n° 3

Exercice p. 15

On place un barreau de zinc dans une solution de nitrate de plomb ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 25 °C.

Après quelques instants, un dépôt sombre se forme à la surface du zinc. On souhaite expliquer ce phénomène à l'aide d'une transformation redox.

Quels sont les deux couples redox qui entre en jeu dans cette transformation

- ☐ Zn/Zn^{2+}
- ☒ Zn^{2+}/Zn
- ☒ Pb^{2+}/Pb
- ☐ $\text{NO}_3^-/\text{Pb}^{2+}$

> **Solution n° 4**

Exercice p. 15

Définir une électrode

Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.