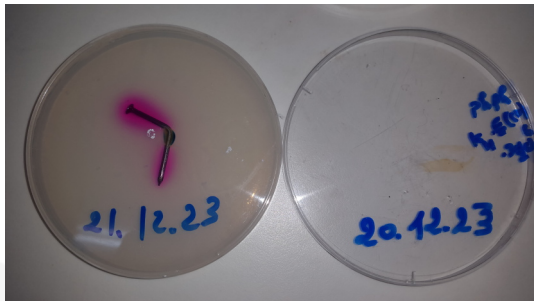


Corrosion et durabilité



Cellule E-learning

GUETTARI Fatima

1.0

20.05

Table des matières

Objectifs	3
I - Chapitre II: Cinétique des réactions électrochimiques	4
1. Objectifs spécifiques	4
2. Réactions électrochimiques, phénomènes physiques mis en jeu	4
3. Modélisation du transfert électronique interracial, du transport de matière :	5
4. Comportements cinétiques limites (réaction limitée par le transfert de charge)	6
4.1. Rappel de quelques notions fondamentales	6
4.2. Vitesse d'une réaction électrochimique :	7
5. Exercice : Action des acides sur les métaux	10
6. Exercice : Savez vous déterminer la polarité d'une pile électrochimique?	10
7. Exercice : Avez vous maîtriser la loi de farady?	10
8. Exercice : Savez vous comment protéger un matériau?	11
Solutions des exercices	12

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 II: Cinétique des réactions électrochimiques

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse de la réaction électrochimique, donc de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode.

1. Objectifs spécifiques

- Connaître les phénomènes physiques mis en jeu lors d'une Réaction électrochimique
- Modéliser le transfert électronique inter-facial et du transport de matière
- Démontrer les expressions de la vitesse d'une réaction électrochimique (équation de BUTLER-VOLMER et équation de Tafel)
- Estimer le courant limite de diffusion et transport de matière
- Appliquer L'équation de Butler-Volmer pour une électrode mixte d'un cas concret
- illustrer les paramètres cinétiques
- Rassembler les notions précédentes et les appliquer à la corrosion des métaux.

2. Réactions électrochimiques, phénomènes physiques mis en jeu

Une réaction électrochimique se déroule à l'interface entre une électrode (conducteur électronique) et un électrolyte.

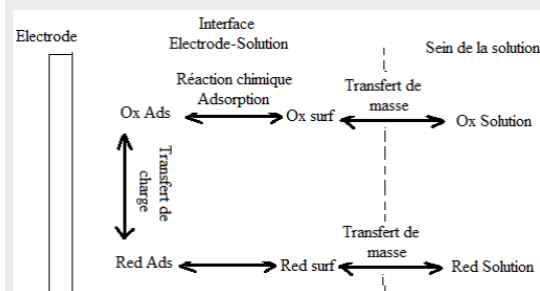
Une réaction électrochimique d'oxydation est une perte d'électron d'une espèce de l'électrolyte, de la forme : $b\text{Red} \rightarrow a\text{Ox} + n e$

Les électrons sont directement captés par l'électrode. Le réducteur doit donc entrer directement en contact avec l'électrode pour subir cette oxydation. Dans certains cas, l'espèce oxydée est le métal de l'électrode, ou un solide accroché à sa surface.

Une réaction électrochimique de réduction est un gain d'électron de la forme : $a\text{Ox} + n e \rightarrow b\text{Red}$

Les électrons sont prélevés directement à la surface de l'électrode. Lors d'une réaction électrochimique, les électrons sont directement échangés entre l'électrode et l'espèce électroactive. Celle-ci doit donc se trouver en contact avec l'électrode car la solution ne peut transporter d'électrons isolés. La réaction électrochimique est aussi appelée transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode.

3. Modélisation du transfert électronique interraccial, du transport de matière :



Etape déterminante

Une réaction électrochimique globale résulte, en général, d'une combinaison d'étapes élémentaires $Ox + ne^- = Red$

- On peut distinguer deux types de phénomènes :
- transport des espèces entre solution et électrode (Transfert de matière)
- processus se déroulant sur ou au voisinage immédiat de l'électrode qui se décomposent en :
 1. réactions chimiques associées (complexation, transfert de proton, etc...)
 2. phénomènes de surface (adsorption, développement de la couche cristalline, etc...)
 3. transferts de charge (échange d'électrons)

Parmi ces phénomènes élémentaires, le plus lent constituera le phénomène limitant de la vitesse.

En pratique, on rencontre souvent deux situations importantes :

- le transfert de matière est le phénomène cinétiquement limitant :
parce que le transfert des espèces par diffusion est lent devant le transfert de charge,
- le transfert de charge est le phénomène cinétiquement limitant :
parce que le transfert est lent devant le transfert des espèces par diffusion.

La Fig. ci-dessous les différentes élémentaires du processus globale d'une réaction.

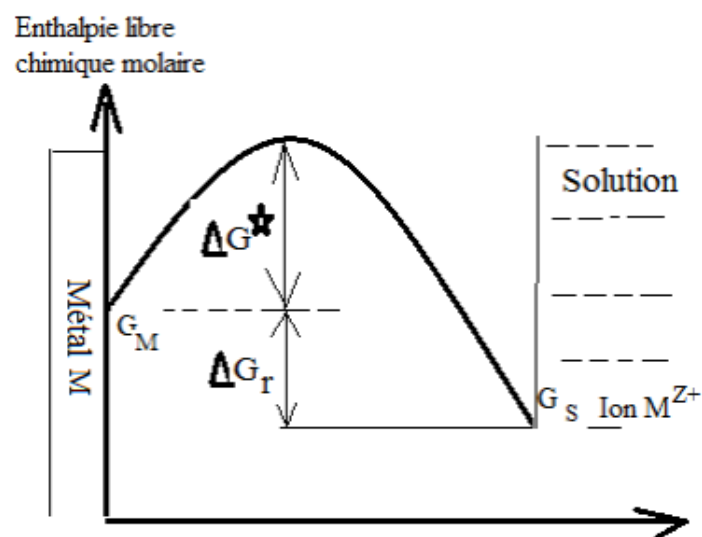
4. Comportements cinétiques limites (réaction limitée par le transfert de charge)

4.1. Rappel de quelques notions fondamentales

Complexe activé

Au cours d'une réaction chimique élémentaire : $A + B \leftrightarrow C + D$

L'énergie potentielle du système évolue d'un minimum local correspondant à l'état de départ vers un autre minimum local correspondant au produit final. Entre l'état initial et l'état final, l'énergie potentielle du système passe par une valeur maximale correspondant à une configuration particulière du système appelée complexe activé notée x^* . On a représenté à la figure ci-dessous., les variations d'énergie du système au cours de la réaction.



La vitesse d'une réaction chimique dépend de la température. Le coefficient de vitesse (appelé constante de vitesse dans la cinétique chimique) K est donné par :

$$K = A E^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ Loi d' Arrhenius}$$

E_a : énergie de pré-exponentiel

R : constante des gaz parfait

T : température

4.2. Vitesse d'une réaction électrochimique :

4.2.1. Expression de la vitesse de la réaction (lien entre vitesse et intensité) :

Considérons l'échange électronique électronique dans le sens conventionnel positif (l'oxydation): $b\text{Red} = a\text{Ox} + ne^-$

La vitesse globale de la réaction est définie par :

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

Pour une réaction redox à une interface métal/solution, on choisit de travailler souvent avec des grandeurs surfaciques et non volumique. On définit alors la vitesse globale surfacique v_s et la densité de courant j

$$v_s = \frac{1}{S} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{et} \quad j = \frac{i}{S}$$

On a alors la relation liant i et v_s ou j et v_s :

$$i = nFSv_s \quad \text{et} \quad j = nFv_s$$

$$v_a = \frac{i_a}{nFS} \quad (1) \quad \text{et} \quad v_c = \frac{i_c}{nFS} \quad (2)$$

Si le processus électrochimique n'est pas limité que par le transfert électronique, les processus suivent les lois de vitesse de type :

$$v_a = K_a C_{\text{Red}}(0,t) = \frac{i_a}{nFS} \quad (3) \quad \text{et} \quad v_c = K_c C_{\text{Ox}}(0,t) = \frac{i_c}{nFS} \quad (4)$$

$C_{\text{Red}}(0,t)$: Concentration de Red à distance $x=0$ de l'électrode et variable en fonction du temps

$C_{\text{Ox}}(0,t)$: Concentration de Ox à distance $x=0$ de l'électrode et variable en fonction du temps

K_a et K_c sont les constantes de vitesse [cm.s^{-1}]

La vitesse globale d'échange s'exprime donc par :

$$V = V_a - V_c = K_a C_{\text{Red}}(0,t) - K_c C_{\text{Ox}}(0,t) \quad (5)$$

$$v = \frac{i_a + i_c}{nFS} = \frac{i}{nFS} \quad (6)$$

Les constantes K_a et K_c sont données par :

$$K_a = k^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (7)$$

$$K_c = k^0 e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (8)$$

Les constantes de vitesses K_a et K_c dépendent donc d'une composante intrinsèque (constante de vitesse standard) propre à la nature de la demi-réaction et d'un terme exponentiel.

α : facteur de symétrie de l'échange électronique

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction

Dans ce cas les vitesses de réaction s'expriment par :

$$v_a = k^0 C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (9)$$

$$v_c = k^0 C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (10)$$

En remplaçant (9) et (10) dans (1) et (2), on peut tirer i_a et i_c :

$$i_a = nFSk^0 C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (11)$$

$$i_c = -nFSk^0 C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (12)$$

$$i = i_a + i_c = nFS \left(k^0 C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}} - k^0 C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}} \right) \quad (13)$$

Lorsque le système est à l'équilibre : $E = E_{eq}$

On peut écrire alors l'égalité des équations (3) et (4) :

$$v_a = v_c \Leftrightarrow K_a C_{Red(0,t)} = K_c C_{Ox(0,t)} \quad (14)$$

$$i_0 = i_a + i_c = 0 \quad \text{d'où} : i_a = -i_c = i_0 \quad (15)$$

où i_0 est le courant d'échange.

$$\text{Pour } i = 0 : C_{Red(0,t)} = C_{Red} \text{ et } C_{Ox(0,t)} = C_{Ox} \quad (16)$$

C_{Red} et C_{Ox} : sont les concentrations de Red et Ox au sein de la solution

$$i_0 = i_a = -i_c = nFSk^0 C_{Ox} e^{\left(\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT} \right)} \quad (17)$$

En remplaçant i_a et i_c par leurs expressions (11) et (12) dans l'équation (15) on obtient :

$$nFSk^0 C_{Red} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}} = nFSk^0 C_{Ox} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}} \quad (18)$$

L'équation (16) peut être réécrite comme :

$$\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} = e^{\left(\frac{nF(E-E_{eq})}{RT} \right)} \quad (19)$$

En élevant les deux membres de l'éq. (19) à la puissance $-\alpha$ on obtient :

$$\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)^{-\alpha} = e^{\left(\frac{-\alpha n F (E - E_{eq})}{RT} \right)} \quad (20)$$

En remplaçant (20) dans (17) on écrit :

$$i_0 = n F s k^0 C_{Ox}^{(1-\alpha)} C_{Red(0,t)}^{\alpha} \quad (21)$$

La division de i par i_0 donne :

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}}}{C_{Ox}^{(1-\alpha)} C_{Red}^{\alpha}} - \frac{C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}}}{C_{Ox}^{(1-\alpha)} C_{Red}^{\alpha}} \quad (22)$$

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E_{eq})}{RT}}}{C_{Red}} \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)^{-(1-\alpha)} - \frac{C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF(E-E_{eq})}{RT}}}{C_{Ox}^{(1-\alpha)} C_{Red}^{\alpha}} \left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right)^{\alpha} \quad (23)$$

En remplaçant le rapport Cox/Cred à partir de l'éq. (20) dans l'éq. (23) on obtient :

$$i = i_0 \left(\frac{C_{Red(0,t)} e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}}{C_{Red}} - \frac{C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}}}{C_{Ox}} \right) \quad (24)$$

$$\text{Avec } \eta = E - E_{eq} \quad (25)$$

Et si la cinétique n'est pas limitée par le transfert de matière :

$$C_{Red(0,t)} = C_{Red} \text{ et } C_{Ox(0,t)} = C_{Ox} \quad (26)$$

L'équation (24) devient :

$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \right) \quad (26) \text{ C'est la relation de Butler-Volmer}$$

L'équation (26) constitue une bonne approximation de l'équation (24) tant que le courant ne dépasse pas 10% des courants limites (ilim, c ou ilim, a) et la solution est vigoureusement agitée.

si $\eta \ll 0$; le terme $e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \rightarrow 0$ et l'équation (26) devient :

$$i = -i_0 C_{Ox(0,t)} e^{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}} \quad (27) \text{ composante purement cathodique}$$

si $\eta \gg 0$, le terme $e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \rightarrow 0$ et l'équation (26) devient :

$$i = i_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \quad (28) \text{ composante purement anodique}$$

4.2.2. Equation de Tafel

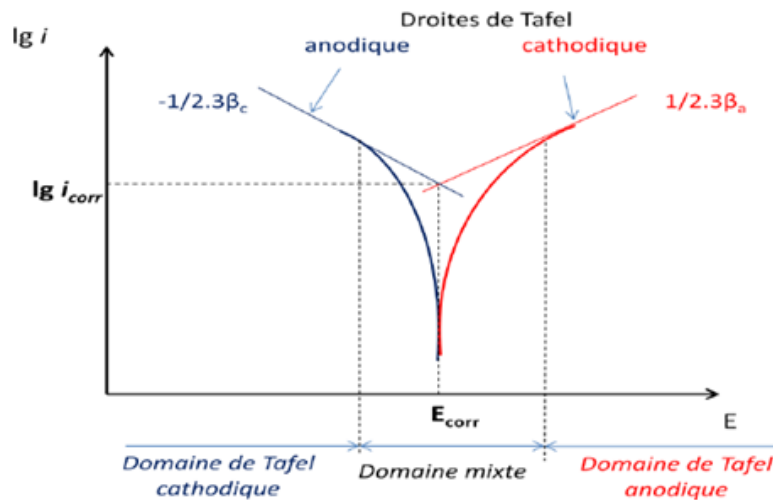
Pour le cas où l'agitation est très efficace, de sorte que le transport de masse ne limite pas le courant, le courant est strictement contrôlé par la dynamique des phénomènes interfaciaux. Les premières études effectuées sur de tels systèmes ont montré que le courant croît exponentiellement en fonction de la surtension :

$$i = a e^{\frac{\eta}{b}}$$

ou encore, sous la forme donnée par Tafel en 1905 :

$$\eta = a \cdot \log i + b \quad \text{.....(30) Equation de Tafel}$$

Les courbes de Tafel permettent donc de déterminer les deux paramètres fondamentaux qui caractérisent la réaction rédox : α le coefficient de transfert de charge et i_0 le courant d'échange.



Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques

5. Exercice : Action des acides sur les métaux

[solution n°1 p.12]

Calculer le potentiel lorsque on trempe une lame de cuivre dans une solution acide à $\text{pH}=0$

- pour avoir des calculs précis :
- $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$
- $E^0 = 0,34 \text{ V}$

6. Exercice : Savez vous déterminer la polarité d'une pile électrochimique?

[solution n°2 p.12]

Courant de Corrosion

Une cuve enterrée de fer est relié par un conducteur à un plot de zinc pur de masse $m = 100 \text{ g}$. L'ensemble est placé dans un milieu supposé humide et neutre.

1. Indiquez les polarités de la pile électrochimique formée.

7. Exercice : Avez vous maitriser la loi de farady?

[solution n°3 p.12]

2. Le courant de corrosion de la pile de l'exercice précédent est $i = 2 \text{ mA}$. Combien de temps faudrait-il théoriquement pour que le plot disparaisse complètement ?

Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$; Faraday : $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$.

8. Exercice : Savez vous comment protéger un matériau?

[solution n°4 p.12]

Une plaque de magnésium, pesant 20 kg, est attachée à la coque d'acier d'un navire. Elle est complètement détruite en 900 jours.

a) Pourquoi utilise-t-on du magnésium ?

Solutions des exercices

> Solution n° 1

Exercice p. 10

Calculer le potentiel lorsque on trempe une lame de cuivre dans une solution acide à pH=0

- pour avoir des calculs précis :
- $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$
- $E^0 = 0,34 \text{ V}$

0,16 V

> Solution n° 2

Exercice p. 10

Courant de Corrosion

Une cuve enterrée de fer est relié par un conducteur à un plot de zinc pur de masse $m = 100 \text{ g}$. L'ensemble est placé dans un milieu supposé humide et neutre.

1. Indiquez les polarités de la pile électrochimique formée.

Le plot de zinc constitue l'anode (pôle -) et sera de ce fait oxydé. La cuve joue le rôle de la cathode (pôle +)

> Solution n° 3

Exercice p. 10

2. Le courant de corrosion de la pile de l'exercice précédent est $i = 2 \text{ mA}$. Combien de temps faudrait-il théoriquement pour que le plot disparaisse complètement ?

Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$; Faraday : $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$.

$t = 148000000 \text{ s}$

> Solution n° 4

Exercice p. 11

Une plaque de magnésium, pesant 20 kg, est attachée à la coque d'acier d'un navire. Elle est complètement détruite en 900 jours.

a) Pourquoi utilise-t-on du magnésium ?

pour protéger la coque d'acier