

# Utilisation des diagrammes E-pH

La superposition des diagrammes E-pH de différents éléments permet de prévoir les réactions spontanées entre des oxydants et des réducteurs appartenant à des couples redox différents, pour une valeur du pH et une composition de solution données. Ces diagrammes présentent de nombreuses applications. On peut les utiliser notamment pour :

- prévoir les réactions de corrosion des métaux au contact de l'eau ou de solutions aqueuses, et comprendre les principales méthodes utilisées pour protéger ces métaux de la corrosion,
- expliquer le fonctionnement de générateurs électrochimiques et plus généralement celui des chaînes électrochimiques au contact de solutions aqueuses,
- choisir ou expliquer les conditions expérimentales utilisées lors de dosages redox en phase homogène, le choix du pH par exemple.

**Remarque :** dans cet ouvrage nous avons utilisé le signe  $\rightarrow$  pour caractériser les réactions non inversibles. Dans ce chapitre, de manière particulière, nous attribuons à ce signe un sens différent. Il indique une réaction qui se déroule globalement dans le sens gauche-droite, c'est-à-dire lorsque la vitesse partielle de la réaction se déroulant de gauche à droite est supérieure à celle se déroulant en sens inverse. Par contre, le signe  $\leftrightarrow$  conserve la signification d'équilibre.

## 1 Prévisions des réactions d'électrode

### 1.1 Mesure de la tension d'abandon d'une électrode

La mesure de la **tension d'abandon** appelée aussi **tension libre** ou **tension sous courant nul** d'une électrode s'effectue en comparant sa tension à celle d'une autre électrode choisie comme référence (cf Chap. 12, §12.2, p. 197), ce qui nécessite l'introduction d'une électrode de référence dans l'électrolyte dans lequel est plongée l'électrode dont on désire mesurer la tension. Cette opération n'est pas toujours facile, notamment dans les milieux confinés comme ceux des générateurs électrochimiques par exemple.

La mise en contact électrique de deux électrolytes, celui de l'électrode et celui de l'électrode de référence, s'effectue en utilisant un dispositif qui évite le mélange physique des deux électrolytes (jonction liquide). En milieu aqueux plusieurs techniques sont utilisées (Tab. 12.1, p. 199). La plus fréquente est l'emploi d'un corps poreux de faible indice de porosité (fritté de verre ou de céramique), mais on utilise aussi des tubes capillaires ou des films minces de liquides (rodages mouillés). Les activités des électrolytes peuvent être différentes de part et d'autre de leur surface de contact, ce qui crée une différence de potentiel chimique de jonction entre les deux électrolytes. Une différence de potentiel chimique et électrique de part et d'autre de la surface de contact conduit à une diffusion et une migration d'espèces au travers de la surface de contact des électrolytes, qui s'effectue en général de l'électrolyte le plus concentré vers celui qui l'est moins.

**La différence de potentiel électrique de jonction** est en général de l'ordre de quelques millivolts à une dizaine de millivolts, ce qui peut être une importante source d'erreurs dans le cas de mesures précises. Cette ddp de jonction peut aussi évoluer dans le temps et c'est la raison pour laquelle il convient de changer le liquide de remplissage des électrodes de référence après quelques heures d'utilisation. C'est aussi la raison pour laquelle les électrodes de référence sont conservées dans leur liquide de remplissage lorsqu'elles ne sont pas utilisées.

Le choix de l'électrode de référence est imposé par le milieu d'étude. Les problèmes rencontrés lors de leur utilisation sont nombreux : ddp de jonction, pollution du milieu dans laquelle est introduite l'électrode de référence par son liquide de remplissage, ou l'inverse, impédance d'électrode importante. Le choix judicieux d'une électrode de référence pour une étude expérimentale déterminée ou le contrôle d'un procédé industriel n'est pas toujours évident.

## 1.2 Tension d'équilibre d'une électrode

La tension d'abandon  $E_{I=0}$  d'une électrode inattaquable plongée dans une solution désaérée qui contient les espèces  $O_2$  et/ou  $R_2$  du couple redox  $O_2/R_2$ , aux concentrations  $c_{O_2}$  et/ou  $c_{R_2}$ , et les espèces  $O_1$  et/ou  $R_1$  du couple redox  $O_1/R_1$ , aux concentrations  $c_{O_1}$  et/ou  $c_{R_1}$ , dans le cas où  $E_{th,O_2/R_2} < E_{th,O_1/R_1}$  est une tension d'équilibre (Fig. 11.1) lorsque sont seules présentes les espèces  $O_1$ ,  $R_1$  et  $O_2$  ( $E_{I=0} = E_{th,O_1/R_1}$ ), ou  $O_2$ ,  $R_2$  et  $R_1$  ( $E_{I=0} = E_{th,O_2/R_2}$ ).

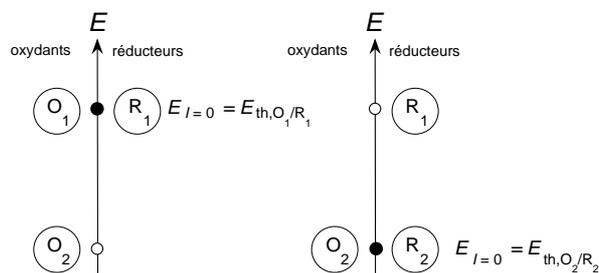
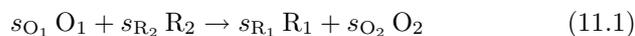


FIG. 11.1 – Tension d'abandon  $E_{I=0}$  d'une électrode inattaquable plongée dans une solution qui contient les espèces  $O_1$ ,  $R_1$  et  $O_2$ , ou  $R_1$ ,  $O_2$  et  $R_2$  dans le cas où  $E_{th,O_1/R_1} > E_{th,O_2/R_2}$ . La tension d'abandon prise par l'électrode est dans ce cas une tension d'équilibre,  $E_{I=0} = E_{éq}$ . Le même schéma est valide lorsque le réducteur  $R_1$  ou  $R_2$  est le métal d'électrode, dans le cas d'un métal attaquant.

### 1.3 Tension mixte d'une électrode

#### 1.3.1 PRÉVISION

Une réaction d'oxydoréduction se déroule spontanément entre l'oxydant  $O_1$  d'un couple  $O_1/R_1$  de potentiel thermodynamique  $E_{th,O_1/R_1}$  et le réducteur  $R_2$  d'un couple  $O_2/R_2$  de potentiel  $E_{th,O_2/R_2}$  lorsque  $E_{th,O_1/R_1} > E_{th,O_2/R_2}$ . Dans ce cas, lors de la mise en contact des espèces  $O_1$  et  $R_2$ , la réaction <sup>(1)</sup> :

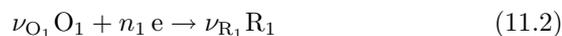


peut se dérouler spontanément. La vitesse de la réaction n'est cependant pas prévisible thermodynamiquement.

La tension d'abandon d'une électrode plongée dans une solution qui contient les espèces  $O_1$ ,  $R_1$ ,  $O_2$  et  $R_2$  prend une valeur,  $E_{I=0} = E_m$ , comprise entre les potentiels thermodynamiques  $E_{th,O_1/R_1}$  et  $E_{th,O_2/R_2}$  des deux couples redox. Cette électrode peut être un conducteur électronique inattaquable (Pt, Au, C, etc.) plongé dans la solution. Ce peut être aussi un métal (l'espèce  $R_1$  ou  $R_2$ ) qui participe à la réaction. Cette tension  $E_m$ , appelée **tension mixte**, n'est pas une tension exclusivement d'origine thermodynamique. Elle ne vérifie pas la relation de Nernst et sa valeur dépend des cinétiques respectives des deux réactions électrochimiques mises en jeu.

<sup>1</sup>Pour alléger la notation, on ne fait pas figurer les protons, l'eau ou d'autres espèces éventuellement nécessaires pour ajuster la stoechiométrie de la réaction bilan d'oxydoréduction.

$E_m$  est inférieure au potentiel thermodynamique  $E_{th,O_1/R_1}$  du couple  $O_1/R_1$  et la réaction <sup>(2)</sup> :



se déroule globalement dans le sens de la réduction. De même, la tension mixte  $E_m$  est supérieure au potentiel thermodynamique  $E_{th,O_2/R_2}$  du couple  $O_2/R_2$  et la réaction :



se déroule globalement dans le sens de l'oxydation.

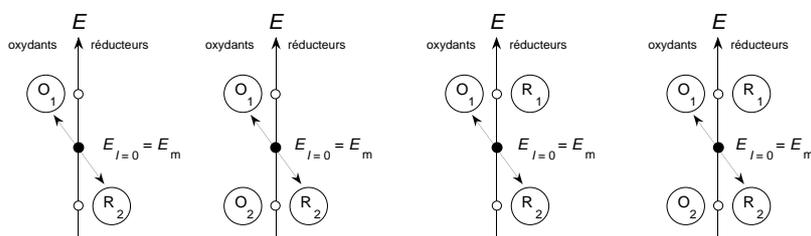


FIG. 11.2 – Tension d'abandon  $E_{I=0}$  d'une électrode inattaquable plongée dans une solution qui contient les seules espèces  $O_1$  et  $R_2$ , ou les espèces  $O_1$ ,  $R_2$  et  $O_2$  ou/et  $R_1$ . La tension d'abandon prise par l'électrode est une tension mixte,  $E_{I=0} = E_m$ , comprise entre les potentiels thermodynamiques  $E_{th,O_1/R_1}$  et  $E_{th,O_2/R_2}$ . Les mêmes schémas sont valides lorsque le réducteur  $R_2$  ou  $R_1$  est le métal d'électrode, dans le cas d'un métal attaquant, ainsi que lorsque  $R_2$  et  $R_1$  sont deux métaux attaquables. Les espèces entourées d'un cercle sont présentes à l'interface à  $t = 0$ .

**Remarque :** la prévision des réactions spontanées sur la Figure 11.2 est faite à partir des valeurs des potentiels thermodynamiques  $E_{th}$  et non des potentiels thermodynamiques standard  $E^\circ$ .

### 1.3.2 EXEMPLES DE RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION HÉTÉROGÈNES

De nombreux exemples de réactions de corrosion métallique ou de dépôt spontané de métaux au contact de solutions aqueuses correspondent aux schémas de principe de la Figure (11.2).

<sup>2</sup>Comme précédemment on écrit uniquement les deux espèces du couple redox dans la réaction ci-dessous pour simplifier la notation.

Le schéma de gauche est typique de la corrosion d'un grand nombre de métaux par le proton en milieu acide (par exemple,  $R_2 \equiv \text{Fe}$  et  $O_1 \equiv \text{H}^+$ ). Le schéma de centre-gauche diffère du précédent simplement par la présence du cation métallique ( $O_2 \equiv \text{Fe}^{2+}$ ) au début de l'expérience. Les mêmes schémas illustrent également la corrosion de l'aluminium en milieu basique, avec cette fois  $R_2 \equiv \text{Al}$ ,  $O_2 \equiv \text{AlO}_2^-$  et  $O_1 \equiv \text{H}_2\text{O}$ . Enfin les deux schémas de droite décrivent la corrosion du cuivre par le dioxygène dissous dans une solution acide par exemple, avec  $R_2 \equiv \text{Cu}$ ,  $O_2 \equiv \text{Cu}^{2+}$ ,  $O_1 \equiv \text{dioxygène}$  et  $R_1 \equiv \text{H}_2\text{O}$ .

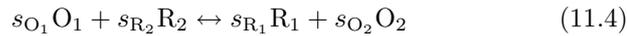
Les réactions de dépôt métallique "sans courant" sont également prévisibles à partir de la Figure (11.2). Les deux schémas de gauche illustrent ainsi le principe de la cémentation du cuivre sur du fer ou du zinc par exemple, avec dans ce cas  $O_1 \equiv \text{Cu}^{2+}$ ,  $R_2 \equiv \text{Fe}$  ou  $\text{Zn}$ ,  $O_2 \equiv \text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  en solution acide. Dès que la réaction de cémentation commence, on observe les modes de fonctionnement des schémas de droite avec  $R_1 \equiv \text{Cu}$ .

De même, le dépôt sans courant (ou "electroless" en anglais) du nickel sur un substrat conducteur électrique est décrit par les deux schémas de gauche, puis par ceux de droite dès que Ni recouvre le substrat, avec dans ce cas  $O_1 \equiv \text{Ni}^{2+}$ ,  $R_1 \equiv \text{Ni}$ ,  $O_2$  et  $R_2$  désignant deux espèces dissoutes d'un même couple redox, par exemple le couple phosphite/hypophosphite, soit  $\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ .

La liste précédente est bien sûr loin d'être exhaustive.

### 1.3.3 ÉVOLUTION DE LA RÉACTION D'OXYDORÉDUCTION

Les réactions d'oxydoréduction spontanées évoluent dans le sens de la réalisation d'un équilibre thermodynamique final <sup>(3)</sup> :



obtenu lorsque  $E_{\text{th}, O_1/R_1} = E_{\text{th}, O_2/R_2}$ . Dans ce cas, les vitesses globales des réactions (11.2) et (11.3) sont nulles et la valeur de la constante de l'équilibre (11.4) peut être calculée à partir des potentiels thermodynamiques standard des deux couples selon :

$$K = \frac{a_{R_1}^{s_{R_1}} a_{O_2}^{s_{O_2}}}{a_{O_1}^{s_{O_1}} a_{R_2}^{s_{R_2}}} = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_{O_1/R_1}^\circ - E_{O_2/R_2}^\circ)}{p}} \quad (11.5)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont ici des nombres supposés premiers entre eux ce qui entraîne que  $s_{O_1} = n_2 \nu_{O_1}$ ,  $s_{R_2} = n_1 \nu_{R_2}$ ,  $s_{R_1} = n_2 \nu_{R_1}$  et  $s_{O_2} = n_1 \nu_{O_2}$ .

---

<sup>3</sup>Lorsque cela est possible.

Lorsque ce n'est pas le cas, le produit  $n_1 n_2$  est remplacé par le plus petit nombre  $n$  à la fois multiple de  $n_1$  et  $n_2$  (PPCM des deux nombres) :

$$K = \frac{a_{R_1}^{s_{R_1}} a_{O_2}^{s_{O_2}}}{a_{O_1}^{s_{O_1}} a_{R_2}^{s_{R_2}}} = 10^{\frac{n(E_{O_1/R_1}^\circ - E_{O_2/R_2}^\circ)}{p}}, \quad n = \text{PPCM}(n_1, n_2) \quad (11.6)$$

avec dans ce cas :  $s_{O_1} = n \nu_{O_1}/n_1$ ,  $s_{R_2} = n \nu_{R_2}/n_2$ ,  $s_{R_1} = n \nu_{R_1}/n_1$  et  $s_{O_2} = n \nu_{O_2}/n_2$ .

Lorsque les réactions d'oxydoréduction se déroulent en phase homogène, l'équilibre est en général rapidement atteint<sup>(4)</sup>. Cette propriété est utilisée lors des titrages potentiométriques des solutions oxydantes ou réductrices. Mais il est des cas où ces réactions spontanées sont plus lentes comme l'oxydation des ions Fe(II) par le dioxygène dissous en solution aqueuse, où l'oxydation de l'ion oxalate  $C_2O_4^{2-}$  par l'ion tétraoxomanganate(VII)  $MnO_4^-$  que l'on utilise en titrage et que l'on accélère par catalyse et en augmentant la température lors du titrage.

En cinétique hétérogène, dans de très nombreux cas, l'état final d'équilibre n'est pas atteint rapidement. La tension mixte d'électrode  $E_m$  évolue au cours du temps en fonction du degré d'avancement des réactions. Cette évolution peut être très lente, en particulier pour les réactions de corrosion des métaux, et dans ce cas l'équilibre final (11.4) n'est pratiquement jamais atteint.

**Exemple** : la tension d'une électrode de cuivre plongée dans une solution aqueuse acide désaérée qui contient l'ion  $Cr_2O_7^{2-}$  est une tension mixte puisque le potentiel thermodynamique du couple  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  est supérieur à celui du couple  $Cu^{2+}/Cu$ .

Cette tension mixte  $E_m$  est inférieure au potentiel thermodynamique  $E_{th, Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$  et la réaction bilan :



se déroule globalement dans le sens de la réduction. De même, la tension mixte  $E_m$  est supérieure au potentiel thermodynamique  $E_{th, Cu^{2+}/Cu}$  et la réaction :

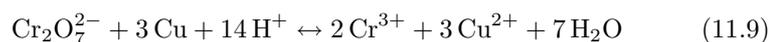
---

<sup>4</sup>La vitesse des réactions qui se déroulent en phase homogène est, en général, beaucoup plus grande que celle des réactions qui se déroulent à la surface de contact de deux phases. Cela tient au fait qu'en phase homogène la réaction peut se dérouler en tout point d'un espace à trois dimensions, alors qu'en phase hétérogène elle se limite à la surface (ou à certains points de la surface) de contact des deux phases.



se déroule globalement dans le sens de l'oxydation.

L'état final présumé de la réaction bilan d'oxydoréduction spontanée est l'équilibre thermodynamique :



obtenu lorsque  $E_{\text{th,Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{th,Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$ , et la valeur de la constante de cet équilibre est calculée à partir des potentiels thermodynamiques standard des deux couples selon :

$$K = \frac{(a_{\text{Cr}^{3+}}^2)(a_{\text{Cu}^{2+}}^3)a_{\text{H}_2\text{O}}^7}{(a_{\text{H}^+})^{14}a_{\text{Cu}}^3a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}} = 10^{\frac{6(E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^\circ - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ)}{p}} \quad (11.10)$$

**Remarque** : comme indiqué précédemment, l'évolution de la réaction d'oxydoréduction interfaciale peut être lente.

#### 1.4 Tension d'électrode sous courant

Cette mesure nécessite l'introduction d'une électrode supplémentaire appelée **électrode auxiliaire**. Le dispositif comprend alors trois électrodes, l'électrode dont on désire mesurer la tension sous courant que l'on nomme le plus souvent **électrode de travail**, une électrode de référence et l'électrode auxiliaire (Fig. 11.3).

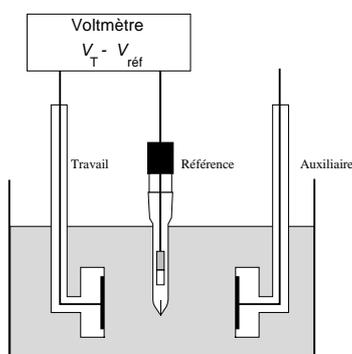


FIG. 11.3 – Mesure de la tension sous courant d'une électrode dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Le circuit extérieur entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire n'est pas représenté sur le schéma.

Le voltmètre utilisé pour effectuer la mesure de tension doit avoir une impédance d'entrée très élevée et ses entrées doivent être différentielles. Dans ces conditions le courant qui circule dans l'électrode de référence lors de la mesure de la tension de l'électrode de travail est très faible et l'électrode de référence conserve sa tension de référence. La presque totalité du courant traverse alors l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire de la cellule électrochimique.

La différence de potentiel,  $V_T - V_{\text{ref}}$ , que l'on mesure de cette manière n'est pas strictement égale à la tension de l'électrode de travail  $E_T$ . Elle comprend en effet la chute ohmique ( $RI$ ) dans la portion d'électrolyte, de résistance  $R$ , traversée par le courant  $I$ , qui est comprise entre les électrodes de travail et de référence :

$$V_T - V_{\text{ref}} = E_T + RI \quad (11.11)$$

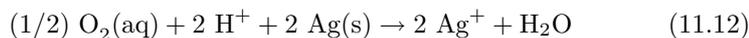
Lorsque  $|E_T| \gg |RI|$  alors  $V_T - V_{\text{ref}} \approx E_T$ . Dans le cas contraire, il est nécessaire de mesurer la valeur de  $RI$  pour pouvoir déterminer la valeur exacte de la tension de l'électrode de travail.

## 2 Exemples de tension d'abandon d'électrodes

### 2.1 Tension d'abandon d'une électrode d'argent au contact d'une solution aqueuse d'ion $\text{Ag}^+$

On considère le cas d'une électrode d'argent plongée dans une solution aérée de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  totalement dissocié, dans laquelle la concentration de l'ion  $\text{Ag}^+$ , qui est égale à celle de l'ion  $\text{NO}_3^-$ , vaut  $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ . Les espèces présentes à l'interface  $\text{Ag} | \text{solution}$  sont :  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$  (solution aérée),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  <sup>(5)</sup>. L'anion  $\text{NO}_3^-$  étant stable en solution aqueuse dans les conditions de l'expérience et ne donnant pas de réaction d'oxydoréduction avec l'argent, l'eau ou le dioxygène dissous, la superposition du diagramme  $E$ - $pH$  de l'eau et de celui de l'argent (Fig. 11.4) tracé pour la concentration  $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  permet de prévoir le comportement d'une électrode d'argent plongée dans cette solution pour toute valeur du  $pH$ .

Ainsi, une verticale tracée pour la valeur  $pH = 4$  obtenue par ajout d' $\text{HNO}_3$  à la solution (droite A) montre que  $E_{\text{th}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{th}, \text{Ag}^+/\text{Ag}}$ . Le dioxygène dissous, en équilibre avec le dioxygène de l'air, est susceptible d'oxyder spontanément l'argent selon la réaction bilan chimique d'oxydoréduction :



<sup>5</sup>La présence de  $\text{N}_2$  et  $\text{CO}_2$  est ignorée, ces gaz étant considérés comme électrochimiquement inactifs dans les conditions de l'expérience.

De la même manière, à  $\text{pH} = 10$  obtenu par addition d'hydroxyde de sodium dans la solution (droite B), on note que  $E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{th},\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}$ , et le dioxygène dissous peut oxyder spontanément l'argent selon la réaction bilan chimique d'oxydoréduction :

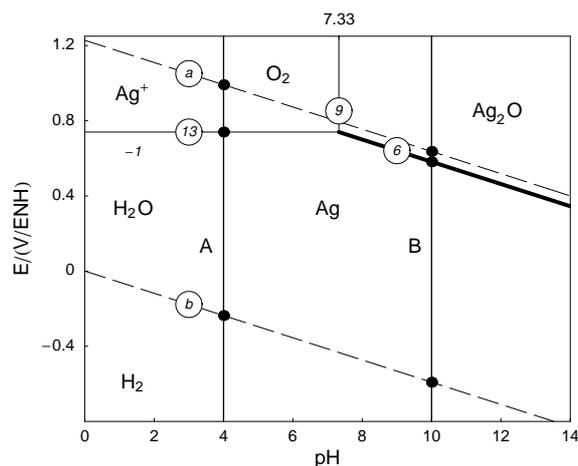
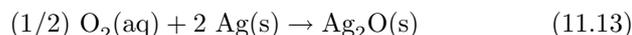


FIG. 11.4 – Diagramme E-pH de l'argent tracé à  $25^\circ\text{C}$  pour la concentration  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de l'ion  $\text{Ag}^+$ . Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

D'une manière plus générale, à toute valeur du pH, le potentiel thermodynamique du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (droite (a)) est supérieur à celui du couple  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  (droites (13) et (6)) et le dioxygène est capable d'oxyder spontanément l'argent. La tension d'abandon  $E_{I=0}$  de l'électrode d'argent (mesurée par rapport à une électrode de référence) n'est pas dans ce cas une tension d'équilibre mais une tension mixte  $E_m$  dont la valeur, comprise entre le potentiel thermodynamique  $E_{\text{th},\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et celui  $E_{\text{th},\text{Ag(I)}/\text{Ag}}$  du couple  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ , dépend des cinétiques des réactions électrochimiques d'oxydation de l'argent et de réduction du dioxygène. Dans la pratique expérimentale,  $E_{I=0}$  est très proche de  $E_{\text{th},\text{Ag(I)}/\text{Ag}}$ , compte tenu de la faible concentration du dioxygène dissous dans la solution au contact de l'air (environ  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et de la cinétique très lente de réduction électrochimique de  $\text{O}_2$ .

Par contre, lorsque la solution est préalablement désoxygénée par barbotage d'un gaz chimiquement inerte, l'argon par exemple, la tension

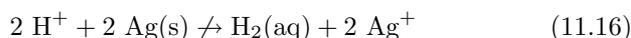
d'abandon de l'électrode d'argent est une tension d'équilibre. Sa valeur est alors donnée par la relation de Nernst qui s'écrit :

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{th,Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + p \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (13); \quad \text{pH} < \text{pH}_1 \quad (11.14)$$

$$E_{\text{éq}} = E_{\text{th,Ag}_2\text{O}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}}^{\circ} - p \text{pH} \quad (6); \quad \text{pH} > \text{pH}_1 \quad (11.15)$$

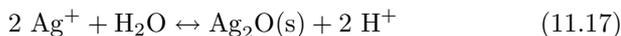
où  $\text{pH}_1$  vaut 7,33 lorsque  $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

On peut constater par ailleurs que le potentiel thermodynamique du couple  $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$  reste supérieur à celui du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (droite (b)) à toute valeur du pH et la réaction bilan chimique :



n'est pas thermodynamiquement possible de manière spontanée. Contrairement à de nombreux métaux, l'argent n'est pas oxydé (corrodé) par les ions  $\text{H}^+$  des solutions. Ce comportement, quasi noble, explique son utilisation en bijouterie et en électronique comme revêtement de contacts électriques.

On peut enfin, à partir du diagramme de la Figure 11.4, prévoir le comportement d'une solution de nitrate d'argent dont on élève le pH sans modifier le volume, c'est-à-dire la concentration initiale de l'ion  $\text{Ag}^+$ , en ajoutant de l'hydroxyde de sodium sous forme solide ou une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. La concentration initiale de l'ion  $\text{Ag}^+$  valant  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , cet ion peut commencer à précipiter <sup>(6)</sup>, du point de vue thermodynamique, pour une valeur de pH égale à 7,33 pour se transformer en  $\text{Ag}_2\text{O(s)}$  dans une réaction acide-base et de précipitation qui s'écrit :



## 2.2 Tension d'abandon d'une électrode de cuivre au contact d'une solution aqueuse de $\text{CuSO}_4$

Les espèces en présence dans le système électrochimique formé par une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre  $10^{-3} \text{ M}$  désaérée, de pH égal à 2, sont  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ , ( $\text{OH}^-$  négligeable),  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les couples redox considérés correspondant à ces espèces sont  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$  sont connus pour être stables en solution aqueuse. Ces ions dit "spectateurs" ne participent pas aux réactions. Les potentiels thermodynamiques des différents couples (cf. diagramme E-pH du cuivre, Fig. 10.10, p. 162)

<sup>6</sup>Cette précipitation est effective lorsque la cinétique de la réaction de précipitation est rapide (constante de vitesse élevée), ce qui est le cas ici

sont reportés sur un axe gradué en tension et les espèces présentes initialement dans le système électrochimique sont entourées (Fig. 11.5a). Ce diagramme montre que l'électrode de cuivre est en équilibre avec la solution et que la tension de cette électrode à l'abandon est une tension d'équilibre égale au potentiel thermodynamique du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , calculé en utilisant la relation de Nernst.

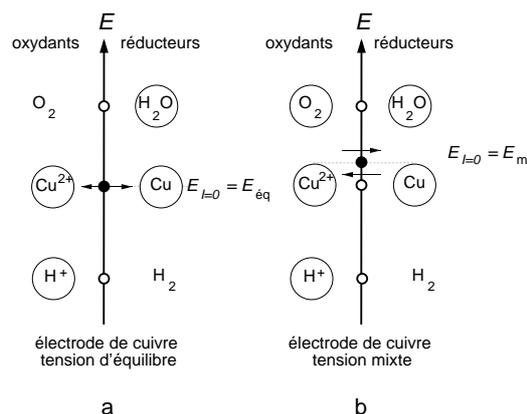
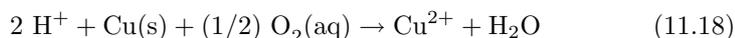
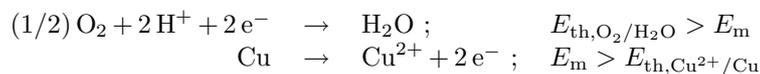


FIG. 11.5 – Tension d'abandon (●) d'une électrode de cuivre dans une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  à  $\text{pH} = 2$ , et potentiels thermodynamiques (○) des différents couples. (a) solution désaérée, (b) solution aérée en équilibre avec l'atmosphère. Les espèces initialement présentes à l'interface  $\text{Cu} | \text{solution}$  sont entourées d'un cercle.

Par contre, lorsque la solution est en équilibre avec l'air, elle contient du dioxygène dissous. La tension d'abandon de l'électrode de cuivre n'est pas une tension d'équilibre dans ce cas, mais une tension mixte comprise entre les potentiels thermodynamiques des couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (Fig. 11.5b). L'électrode de cuivre est, à l'abandon, le siège de la réaction bilan d'oxydoréduction spontanée :



et les réactions électrochimiques qui se déroulent simultanément à la surface de l'électrode de cuivre sont la réduction de  $\text{O}_2$  et l'oxydation de  $\text{Cu}$ , selon :



Une mesure expérimentale de la tension d'abandon de l'électrode de cuivre montre qu'elle est proche du potentiel thermodynamique du

couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , ce qui permet de penser que la cinétique (constante de vitesse) de réduction du dioxygène sur l'électrode de cuivre est beaucoup plus lente que celle d'oxydation du cuivre, puisque les vitesses de ces deux réactions sont égales à la tension d'abandon de l'électrode. La modélisation complète de ces deux réactions en terme de cinétique électrochimique [5] sort du cadre de cet ouvrage car elle met en jeu, de plus, les processus de transport de matière de  $\text{O}_2$  et  $\text{Cu}^{2+}$  au sein de la solution.

### 3 Application à la corrosion d'un métal

#### 3.1 Définitions

La corrosion d'un matériau métallique est sa destruction par réaction chimique avec son environnement. La **corrosion sèche** est une réaction chimique qui s'effectue à la surface de contact d'un matériau avec un gaz sec, en général à haute température. La **corrosion humide** ou **corrosion électrochimique** est une réaction électrochimique qui s'effectue à la surface de contact entre le matériau et une solution aqueuse ou plus généralement un milieu humide (sol humide, atmosphère humide, eau de mer, liquides physiologiques, solution corrosive dans un réacteur chimique, etc.). La corrosion électrochimique représente 95 % des phénomènes de corrosion. Dans les pays industrialisés, les pertes financières dues à la corrosion électrochimique représentent en moyenne 3,5 % du produit national brut (PNB).

La prévision thermodynamique des réactions de corrosion électrochimique des métaux s'effectue en superposant leurs diagrammes E-pH et celui de l'eau dans lesquels les espèces oxydées dissoutes du métal sont supposées être à l'état de traces initialement. En général les concentrations de ces espèces sont prises arbitrairement égales à  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  lorsqu'elles ne figurent pas initialement dans les solutions [17]. Dans le cas contraire, la concentration réelle de ces espèces en solution est bien sûr prise en compte. La superposition des diagrammes E-pH permet de prévoir les réactions qui sont thermodynamiquement prévisibles lorsque l'on met un métal en contact avec une solution de pH déterminé et permet d'interpréter la tension d'abandon du métal, mesurée par rapport à une électrode de référence, comme une tension d'équilibre ou une tension mixte.

Dans la pratique, on dresse tout d'abord la liste des espèces en présence à l'interface métal | solution, puis celle des différents couples redox correspondants. On superpose ensuite les diagrammes E-pH et on analyse les graphes obtenus.

### 3.2 Corrosion du zinc au contact d'une solution aqueuse désaérée

On considère le cas d'une électrode de zinc plongée dans une solution aqueuse désaérée. On admet que les espèces solubles  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{HZnO}_2^-$  et  $\text{ZnO}_2^{2-}$  du zinc(II) en solution aqueuse, dont la somme des concentrations est symbolisée par  $c_{\text{Zn(II)}}$ , sont présentes initialement à l'état de traces ( $c_{\text{Zn(II)}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) dans la solution. La prévision thermodynamique du comportement du zinc au contact de cette solution aqueuse est déduite de la superposition des diagrammes E-pH de l'eau et du zinc (Fig. 11.6).

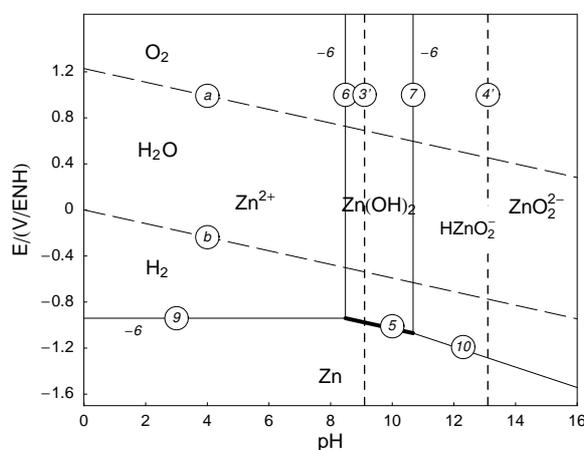
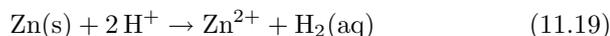


FIG. 11.6 – Diagrammes E-pH simplifiés de l'eau et du zinc à 25°C ( $c_{\text{Zn(II)}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau.

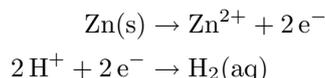
Cette superposition montre que le potentiel thermodynamique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (droite (b)) est à tout pH supérieur à celui du couple  $\text{Zn(II)}/\text{Zn}$  dans lequel le composé  $\text{Zn(II)}$  est, selon la valeur du pH,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{HZnO}_2^-$  ou  $\text{ZnO}_2^{2-}$ . La réaction entre le zinc et l'eau est donc thermodynamiquement possible (spontanée) à toute valeur du pH. Le zinc n'est pas thermodynamiquement stable en milieu aqueux et il est théoriquement corrodable au contact des solutions aqueuses.

En milieu acide et jusqu'à  $\text{pH} = 8,48$  (droite verticale (6)), le potentiel thermodynamique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  étant supérieur à celui du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , les protons sont susceptibles d'oxyder spontanément le zinc

selon la réaction d'oxydoréduction <sup>(7)</sup> :

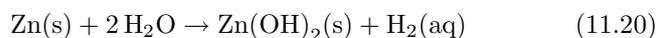


qui est le bilan chimique des deux réactions électrochimiques spontanées :

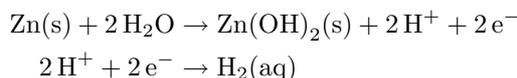


La tension d'abandon de l'électrode de zinc, mesurée en utilisant une électrode de référence et un voltmètre, est une tension mixte  $E_m$  dont la valeur, comprise entre les potentiels thermodynamiques des deux couples, est proche en pratique du potentiel thermodynamique du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Ce résultat permet de conclure, qu'à ces valeurs de  $pH$ , la cinétique de la réaction électrochimique de réduction du proton à la surface de l'électrode de zinc est plus lente que la cinétique de la réaction d'oxydation du métal. Les produits de la réaction de corrosion du zinc étant le dihydrogène, qui se dégage, et l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  soluble dans la solution aqueuse, la corrosion du zinc peut se poursuivre jusqu'à disparition totale du métal ou saturation de la solution <sup>(8)</sup>.

À partir de  $pH = 8,48$  (droite verticale (6)) et jusqu'à  $pH = 10,67$  (droite verticale (7)), le zinc est susceptible d'être oxydé spontanément selon la réaction d'oxydoréduction :



qui est le bilan chimique des deux réactions électrochimiques spontanées :



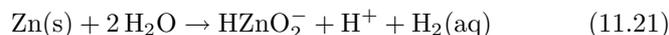
Les produits de la réaction sont le dihydrogène, qui se dégage, et l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  peu soluble dans la solution aqueuse (cf. Chap. 10 § 10.4.2, p. 149). Cet hydroxyde recouvre progressivement la surface du zinc et l'oxydation du zinc se ralentit. Dans l'hypothèse où l'hydroxyde de zinc recouvre totalement la surface du zinc, le métal est isolé de la

<sup>7</sup>La concentration du dihydrogène en solution aqueuse est en principe nulle compte-tenu de l'absence de ce gaz dans l'atmosphère en équilibre avec la solution gazeuse, mais en présence de bulles de  $\text{H}_2(\text{g})$  à la surface de l'électrode, l'équilibre  $\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{aq})$  est supposé réalisé à l'interface électrode | solution.

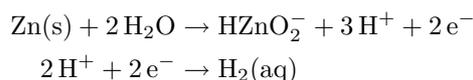
<sup>8</sup>En pratique l'hydroxyde de zinc peut précipiter par augmentation de la concentration en ion  $\text{Zn}^{2+}$  puisque la droite verticale (6) du diagramme se déplace vers la gauche lorsque la concentration  $c_{\text{Zn}^{2+}}$  augmente.

solution aqueuse. Il n'est plus attaqué et devient alors passif.

Au delà de  $\text{pH} = 10,67$  (droite verticale (7)), le zinc est susceptible d'être oxydé spontanément selon la réaction d'oxydoréduction :



qui est le bilan chimique des deux réactions électrochimiques spontanées :



A toute valeur de  $\text{pH}$  la tension d'une électrode de zinc, mesurée par rapport à une électrode de référence, n'est pas une tension d'équilibre mais une tension mixte. Sa valeur, comprise entre le potentiel thermodynamique du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et celui du couple  $\text{Zn(II)}/\text{Zn}$ , évolue au cours du temps avec les cinétiques des deux réactions électrochimiques d'oxydation du zinc et de réduction du proton. L'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$  étant soluble aux valeurs de  $\text{pH}$  inférieures à 8,48 ou supérieures à 10,67, la corrosion du zinc peut se poursuivre dans ces domaines de  $\text{pH}$  jusqu'à disparition du métal ou saturation de la solution <sup>(9)</sup>.

La solution aqueuse a été supposée désaérée dans ce qui précède. Dans le cas contraire, le potentiel thermodynamique du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (droite (a)) étant, pour toute valeur du  $\text{pH}$ , supérieur à celui du couple  $\text{Zn(II)}/\text{Zn}$ , ce métal est corrodable à la fois par réduction du proton (ou de l'eau) et du dioxygène dissous.

#### 4 Corrosion, passivité, immunité d'un métal en solution aqueuse

En général, le diagramme E-pH d'un métal présente des zones théoriques de corrosion et de passivité ou d'immunité. La corrosion d'un métal, autrement dit son oxydation spontanée, c'est-à-dire son attaque et sa transformation en ion ou oxyde, est thermodynamiquement possible lorsque le potentiel d'oxydation du métal M sous forme d'ion, d'oxyde ou d'hydroxyde est inférieur à celui  $E_{\text{th,O/R}}$  d'un couple redox dont l'oxydant est présent dans la solution. Cet oxydant peut être le dioxygène de l'air dissous dans la solution comme nous l'avons vu précédemment pour la corrosion du cuivre dans une solution aérée. Ce peut être l'ion  $\text{H}^+$  de l'eau comme lors de la corrosion du zinc dans une solution désaérée. Ce

<sup>9</sup>En pratique l'hydroxyde de zinc peut précipiter par augmentation de la concentration en ion  $\text{HZnO}_2^-$  puisque la droite verticale (7) du diagramme se déplace vers la droite lorsque la concentration  $c_{\text{HZnO}_2^-}$  augmente.

peut être enfin une autre espèce oxydante présente dans la solution. Le cuivre, par exemple, est corrodable dans une solution désaérée par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  puisque  $E_{\text{th},\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{th},\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ .

Dans le cas où les produits de corrosion du métal sont solubles, le métal étant toujours en contact avec la solution, la corrosion peut se poursuivre jusqu'à l'obtention d'un équilibre ou la disparition totale du métal. Par contre, lorsque les produits de corrosion du métal sont des hydroxydes ou oxydes solides plus ou moins hydratés, ils peuvent recouvrir la surface du métal en l'isolant de la solution. La surface du métal se trouve ainsi protégée vis-à-vis d'une attaque ultérieure. La corrosion se ralentit et peut même s'arrêter lorsque le métal est totalement isolé de la solution par les produits de corrosion. On dit alors que le métal (ou l'électrode) est devenu passif (ou passive). C'est le cas du zinc dont l'attaque, dans une solution aqueuse de pH compris entre 8,48 et 10,67, produit de l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  qui recouvre la surface et ralentit la corrosion. Cette zone de pH définit, au sens thermodynamique, une zone de passivité du métal vis-à-vis de la corrosion (Fig. 11.7).

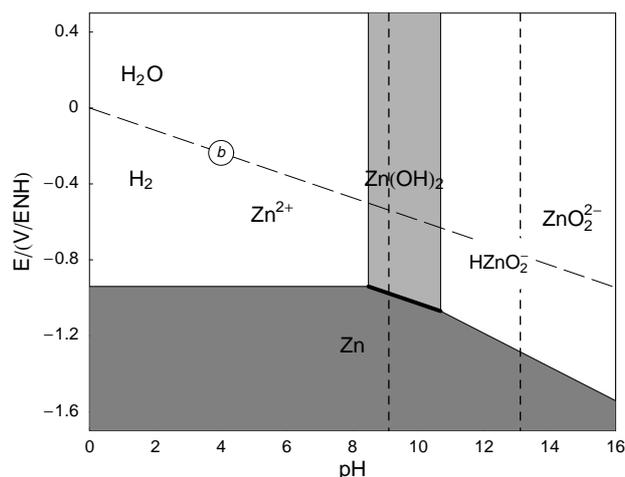


FIG. 11.7 – Diagrammes E-pH simplifiés de l'eau et du zinc à 25°C ( $c_{\text{Zn(II)}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). Zones de corrosion acide ( $\text{Zn}^{2+}$ ), de passivité ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), zone en gris clair, de corrosion basique ( $\text{HZnO}_2^-$  et  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ) et d'immunité thermodynamique du métal ( $\text{Zn}$ , zone en gris foncé).

Dans le diagramme E-pH d'un métal, on distingue ainsi plusieurs zones caractéristiques de son comportement au contact d'une solution

aqueuse. Lorsque la tension du métal, différence de potentiel entre le métal et une électrode de référence (ENH sur la Fig. 11.7), est située dans la zone où le métal M est stable, le métal est protégé. Ce domaine de potentiel et de pH est celui d'immunité du métal vis-à-vis de la solution (Fig. 11.7).

Lorsque cette tension est située dans la zone où les ions du métal, ses oxydes ou hydroxydes sont stables, le métal est susceptible d'être attaqué. Lorsque les produits de corrosion sont solides et recouvrent le métal attaqué, la corrosion diminue, voire cesse et le métal se passive (domaine de passivité). Si ces produits sont solubles, la corrosion se poursuit (domaines de corrosion respectivement acide ou basique selon le pH de la solution).

Notons toutefois que le problème de la corrosion d'un métal par une solution aqueuse est en fait plus complexe que peut le laisser supposer le tracé de diagrammes E-pH. Pour que la passivation du métal soit efficace, il faut que l'oxyde ou l'hydroxyde formé soit parfaitement couvrant et qu'il isole totalement de la solution la surface du métal. Dans de nombreux cas, l'oxyde formé est inhomogène ou perméable aux espèces oxydantes et la corrosion peut quand même se poursuivre bien que sa vitesse soit plus faible. La couche peut aussi ne pas adhérer à la surface du métal et s'en détacher par gravité. De plus, si les diagrammes E-pH sont une aide précieuse à la compréhension des phénomènes de corrosion, il ne permettent ni d'estimer la vitesse de corrosion d'un métal au contact d'une solution, ni de prévoir la morphologie, localisée ou uniforme, de l'attaque du métal. Enfin le pH réel à l'interface peut-être différent de celui au sein de la solution (cf. Chap. 10, § 10.8, p. 164).

## 5 Techniques de protection contre la corrosion

La première technique de protection d'un métal ou d'un alliage métallique vis-à-vis de la corrosion consiste à isoler le matériau de son environnement agressif. On peut utiliser pour cela une peinture ou un vernis non poreux et non perméable aux espèces oxydantes de la solution responsables de la corrosion du matériau. Ce procédé est actuellement très utilisé dans le domaine agro-alimentaire. Les boîtes de conserve, très souvent en "fer blanc" ou en aluminium, sont enduites intérieurement d'un vernis alimentaire destiné à ralentir ou supprimer la corrosion interne de la boîte par son liquide de remplissage.

Le vernis ou la peinture peut être remplacé(e) par un oxyde du métal ou un composé inerte isolant fabriqué par réaction de la surface avec une solution oxydante contenant un inhibiteur de corrosion. Par exemple, on

peut accroître la passivité du zinc vis-à-vis des solutions aqueuses en l'immergeant au préalable dans une solution acide contenant des ions phosphate, ce qui a pour conséquence de précipiter du phosphate de zinc à la surface du zinc. Ce composé, solide et couvrant, isole le zinc et le protège d'une attaque ultérieure.

Une méthode de protection électrique consiste à abaisser la tension du métal au dessous de sa tension mixte de corrosion pour l'amener dans la zone d'immunité de ce métal. On peut pour cela utiliser un générateur externe ou un métal plus oxydable que le métal à protéger.

Dans le cas de l'utilisation d'un générateur électrique, le métal à protéger, relié à la borne (-) du générateur, est la cathode d'une chaîne électrochimique alimentée par le générateur. La tension sous courant de cette cathode doit être inférieure par exemple au potentiel thermodynamique,  $E_{th, M^{n+}/M}$  en milieu acide, pour que le métal  $M$  soit totalement protégé de la corrosion. Cette technique est, par exemple, utilisée pour la protection des conduites enterrées.

Dans le cas du couplage du métal à protéger avec un métal plus oxydable, on réalise une chaîne électrochimique (cf. § 11.6, p. 185) en court-circuit. La tension du métal à protéger diminue et il devient la cathode du système électrochimique; à l'opposé, l'autre métal voit sa tension augmenter. Il devient l'anode du système électrochimique et sa vitesse d'oxydation augmente. La diminution de la tension du métal à protéger ralentit sa corrosion qui peut même cesser totalement lorsque cette tension se trouve dans la zone d'immunité thermodynamique du métal. Elle est alors inférieure au potentiel thermodynamique  $E_{th, M^{n+}/M}$  en milieu acide par exemple. Cette technique est celle utilisée pour la protection des coques de navires en acier par des blocs d'alliages de zinc, de magnésium ou de leurs alliages [23].

Dans la pratique, de nombreux métaux sont revêtus de couches métalliques destinées à les protéger de la corrosion. C'est le cas de certaines boîtes de conserves étamées ou du fil de fer galvanisé et les mesures prises pour éviter ou ralentir la corrosion des métaux combinent parfois plusieurs techniques. Par exemple, dans le domaine de l'automobile, les tôles en acier des carrosseries sont revêtues d'une couche de zinc dont la surface traitée par phosphatation protège les tôles contre la corrosion. La phosphatation du zinc joue un double rôle. Elle est destinée à ralentir la corrosion de la couche de zinc revêtant les tôles et elle permet d'améliorer l'adhérence de la couche de peinture finale.