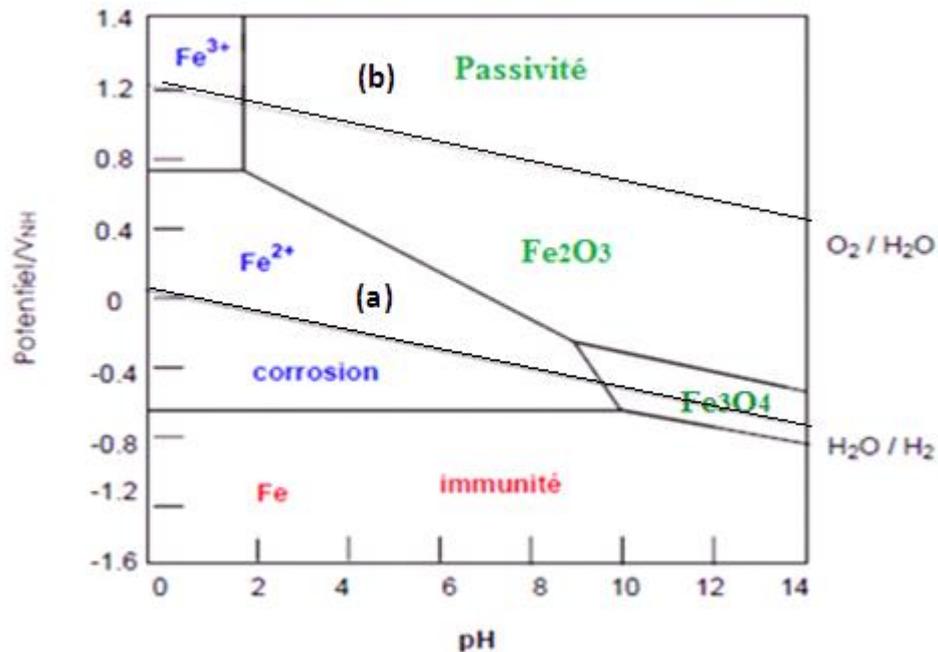


Chapitre 5

Etude thermodynamique du phénomène de corrosion

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. Alors que la première prévoit la possibilité d'avoir ou non une réaction de corrosion, la seconde quant à elle, permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires (oxydation-réduction) et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de la corrosion uniforme).

Pourbaix a montré à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié, peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Ces derniers, sont des graphiques représentant la forme prédominante de cet élément chimique (le métal), en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse). Il fait donc figurer des domaines d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparés les uns des autres par des frontières verticales, obliques ou horizontales comme il est indiqué sur la figure ci-dessous (cas du fer).



:

Figure : Diagramme potentiel-pH du fer dans H₂O (T = 25°C).

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution.

Le diagramme E-pH fait apparaître trois domaines :

- ❖ **Corrosion** : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}).
- ❖ **Passivité** : le métal est susceptible de se passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif. Eventuellement les formes d'oxydation du fer sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être dans certain cas protecteurs.
- ❖ **Immunité** : domaine de stabilité du métal pour des potentiels négatifs, le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible). La concentration molaire volumique des ions en équilibre y est inférieure à une valeur déterminée.

Pour utiliser avec plus intérêt, ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir des 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. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

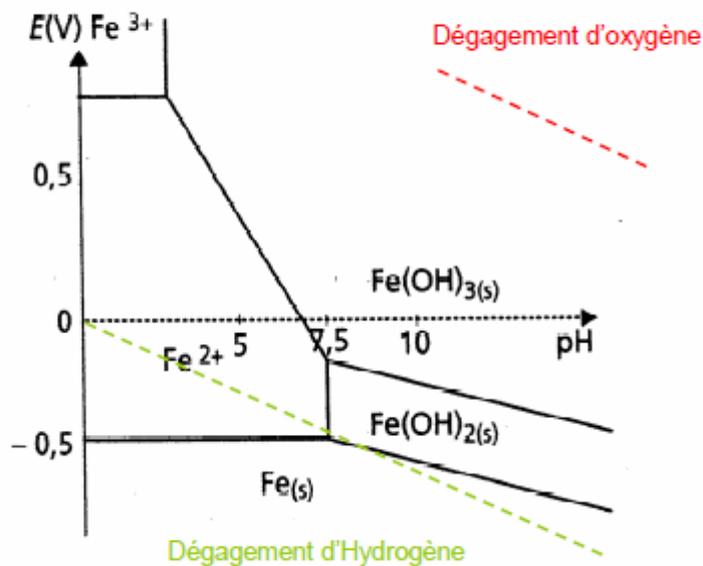
Le diagramme de Pourbaix représenté sur la figure indique qu'au-dessous de la droite (a), l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au-dessus de la droite (b) entre les droites (a) et (b), l'eau est thermodynamiquement stable.

- Utilisation du diagramme de Pourbaix et prévision du comportement vis-à-vis de la corrosion

Si on veut utiliser ce diagramme pour prédire comment se comportera un morceau de fer plongé dans l'eau, il faut superposer les résultats des 2 diagrammes (eau+ fer).

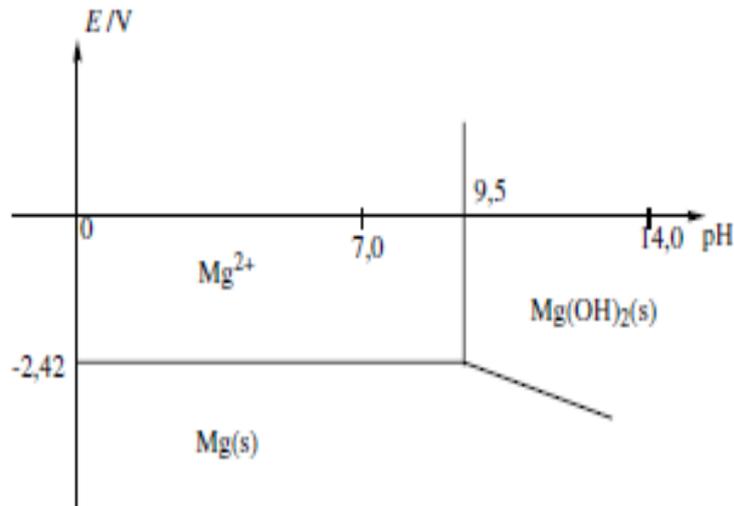
On peut alors tracer la verticale correspondant au pH qui nous intéresse et déterminer ainsi les écarts de potentiel entre les différents couples. Par exemple, on remarquera qu'à pH=4, les potentiels correspondant aux couples des deux espèces présentent $Fe^{2+} / Fe(s)$ et H^+ / H_2g sont : $E_{H^+ / H_2g} = 0,06$ pH = -0,24 V et $E_{Fe^{2+} / Fe(s)} = -0,5V$

La différence de potentiel implique qu'une réaction d'oxydoréduction est possible et que le couple $Fe^{2+} / Fe(s)$ sera déplacé dans le sens de l'oxydation alors que H^+ / H_2g sera dans le sens de la réduction (production d'hydrogène). Voir figure ci-dessous



Exercice d'application

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



1. Définir les termes : corrosion, immunité et passivation.

Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun des phénomènes.

2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg(s)}$ d'après le diagramme potentiel-pH.

3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg(OH)}_2(\text{s})$.

Donnée à 298 K : on prendra $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.