

Université Mohamed BOUDIAF – M'Sila
Faculté de Technologie
Département Génie Mécanique



Support de cours

Licence en Génie des Matériaux

DEGRADATION ET PROTECTION DES MATERIAUX

Pr. Younès BENARIOUA

2024 - 2025

- Introduction
- Corrosion des métaux
 - Aspects électrochimiques
 - Vitesse de corrosion
 - Passivité
 - Formes de corrosion
 - Prévention de la corrosion
 - Application de phénomène de corrosion

- Destruction, modification des propriétés en conditions ambiantes ou d'utilisation.
- Coûte des milliards de dollars par an.
- Métaux Réactions électrochimiques - corrosion ou oxydation
- Polymères  Réactions chimiques
- Céramique

Les consequences de corrosion

- Accidents (perte de vie ou invalidité)
- Contamination (détérioration de la santé): tuyaux de plomb, des alambics en cuivre, etc.
- Insalubrité (ex.: mauvaises conditions de service qui provoques la formation des produits toxiques)
- Économie populaire (produits de consommation, la durabilité compromise par la détérioration)

Si la **corrosion** était un phénomène **simple** à maîtriser, elle n'existerait plus depuis longtemps!





FORMES



ET EXEMPLES



Images de corrosion



Photo
1



Photo
2

PRINCIPAL MODE DE DEGRADATION DANS LE MONDE

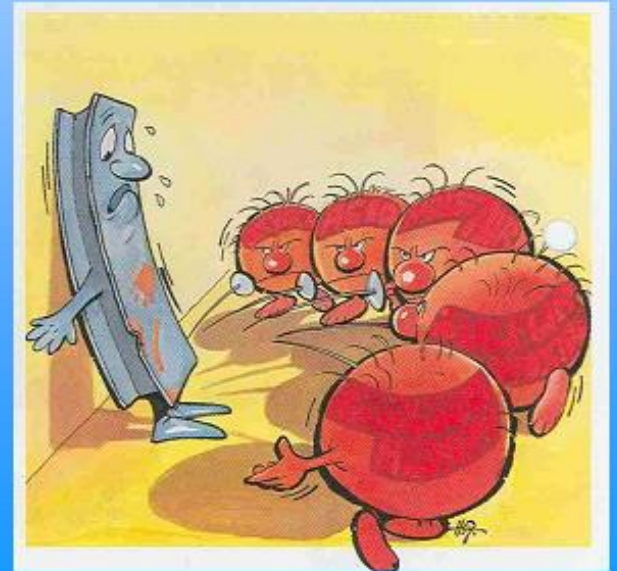
devant les phénomènes d'usures et de ruptures.

**PENDANT QUE VOUS LIREZ CES LIGNES 400
KILOGRAMMES DE FER AURONT DISPARU EN
FRANCE SOUS L'EFFET DE LA CORROSION.**

(1937*)

* Aujourd'hui dans le monde :

1/4 de la production annuelle mondiale d'acier détruite, ce qui représente 5 tonnes d'acier par seconde environ.



QU 'EST-CE QUE LA CORROSION ?

CORROSION ?

(Corrodere = ronger, attaquer)

Dégradation ou transformation du matériau et de ses propriétés par
réaction physico-chimique avec l'environnement

↳ La CORROSION traduit donc **L'INTERACTION** entre la
SURFACE d'un **MATERIAU** et son **ENVIRONNEMENT**.



CORROSION

=

REACTIONS A L'INTERFACE

Matériau- GAZ

Corrosion **SECHE**

Processus Diffusionnel

Matériau- LIQUIDE

Corrosion **HUMIDE**

Réactions Électrochimiques

QU'EST CE QU'UNE REACTION ELECTROCHIMIQUE ?

Une **réaction électrochimique** est une transformation chimique qui implique **un transfert de charges à l'interface** entre un conducteur électronique (le matériau métallique), appelé électrode, et un conducteur ionique liquide (le milieu environnant), appelé électrolyte.

Les réactions électrochimiques peuvent donc se produire dans tous les liquides (ou solutions) conduisant l'électricité tel que par exemple, l'eau douce, l'eau de mer, l'air humide, les acides, les bases (soude, potasse, ammoniacque), etc...

Elles prennent naissance lorsque deux parties d'une structure (ou deux zones d'un même matériau) possèdent un potentiel électrique différent formant ainsi une pile électrochimique que l'on appelle **pile de corrosion**.

Comme toutes les piles, les piles de corrosion se composent **d'une partie anodique** (potentiel le plus bas ou pôle négatif) et **d'une partie cathodique** (potentiel le plus haut ou pôle positif) connectées entre elles et en contact avec un électrolyte.

ORIGINE DES PILES DE CORROSION ?

↳ Quelle partie du métal ou de l'alliage va jouer le rôle d'anode ou de cathode ?

La formation de micropiles dans un métal est induite par la présence **d'hétérogénéités** physique et/ou chimique.

- ☐ Hétérogénéité structural,
- ☐ Hétérogénéité de surface,
- ☐ Hétérogénéité de composition du milieu environnant,
- ☐ Hétérogénéité occasionnée par les conditions d'emploi ou de mise en œuvre,
- ☐ ...



Tout dispositif métallique présentant **des hétérogénéités**, mis au contact d'un électrolyte, est susceptible de se corroder.

PAR EXEMPLE :

Une différence de potentiel peut apparaître :

- Entre deux zones oxygénées différemment,
 - Suite à une différence de T° entre certains points du métal,
- Suite à une modification de la valeur du pH de la solution agressive,
- Par des différences locales de la concentration de sels de la solution agressive
 - Entre deux phases d'un même métal (alliage biphasé),
- Suite à la présence de dépôts ou couches de protection à la surface des métaux,
 - Entre deux états d'un même métal (zones écrouies et non écrouies),
 - Entre la matrice d'un métal et des inclusions,
 - Suite à différentes conditions de contraintes et de déformations,
 - Suite à une rugosité de surface différente,
- Suite à des défauts de surface (rayures, abrasion, particules incrustées,..)
 - Suite à une vitesse de fluide différente,
 - Entre deux métaux différents,
 -

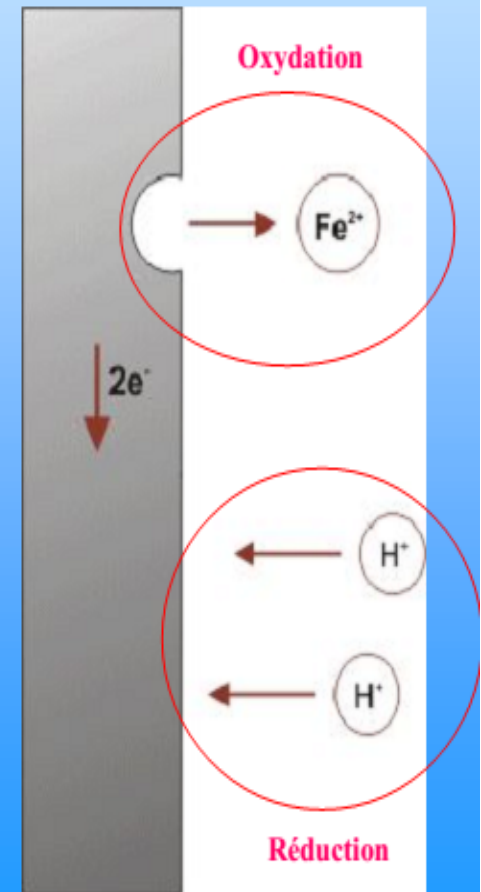
MECANISME DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE :

Les réactions électrochimiques sont **des réactions d'oxydo-réduction** :

C'est-à-dire que **le métal s'oxyde en réduisant le milieu ambiant**.

Comme tous les processus d'oxydo-réduction, la corrosion électrochimique peut donc être décomposée en, au moins **deux demi-réactions** dépendantes l'une de l'autre et se déroulant en **différents points du métal** :

- Une réaction d'OXYDATION
- et une réaction de REDUCTION



QU'EST CE QU'UNE REACTION D'OXYDATION ?

L'OXYDATION correspond à une **PERTE D'ELECTRONS**.

M est un atome du métal

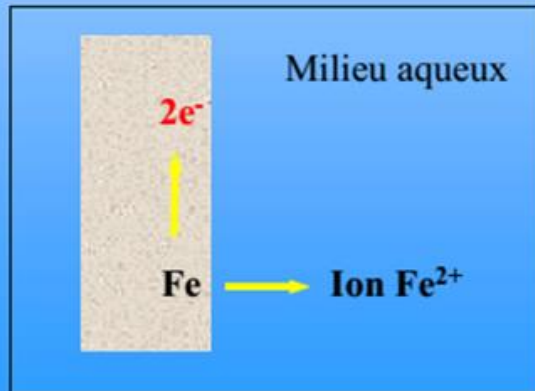
n est le nombre d'électrons mis en jeu (c'est la valence du métal)



M^{n+} est la forme ionisée de l'atome du métal

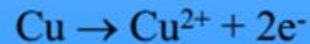
e^{-} : l'électron

Le corps qui libère des électrons est **oxydé** et est nommé **le réducteur** de la réaction.



PROCESSUS ANODIQUE (ou réaction anodique)

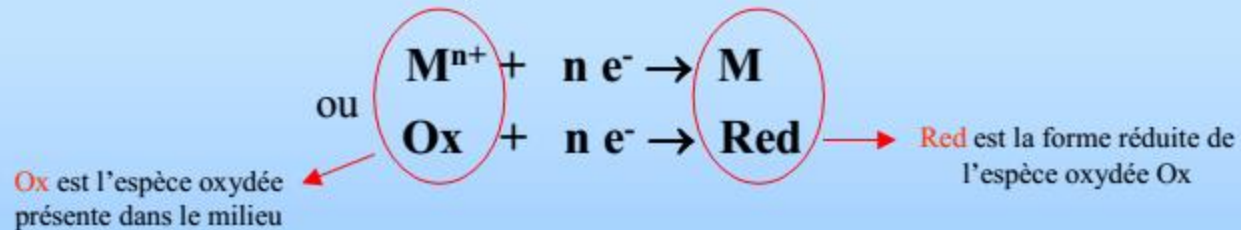
Exemples:



L'oxydation d'un corps **s'accompagne toujours** de la **réduction d'un autre** (les électrons ne peuvent pas se balader tous seuls et sont nécessairement captés).

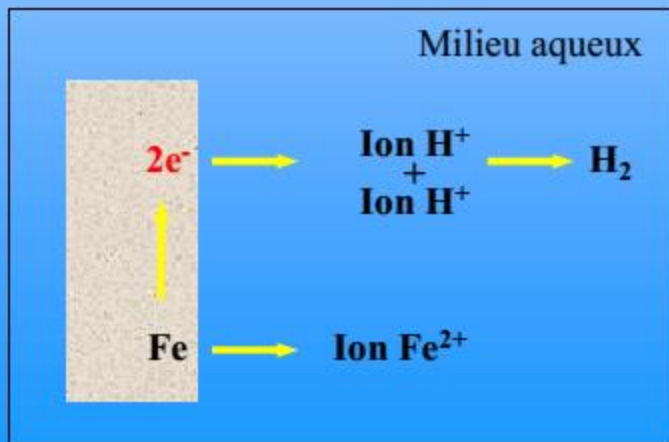
QU'EST CE QU'UNE REACTION DE REDUCTION ?

LA REDUCTION correspond à un **GAIN D'ELECTRONS**.



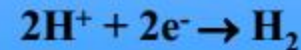
Le corps qui **capte des électrons** est **réduit** et est nommé **l'oxydant** de la réaction.

PROCESSUS CATHODIQUE (ou réaction cathodique)

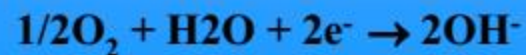


Exemples:

Réduction des ions H^+ en hydrogène gazeux



Réduction de l'oxygène dissout

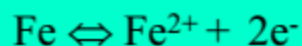


QU'EST CE QU'UNE REACTION D'OXYDO-REDUCTION ?

L'OXYDATION ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) et la REDUCTION ($M^{n+} + n e^- \rightarrow M$) correspondent à des **demi-réactions** d'oxydo-réduction.

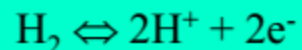
Une réaction d'oxydo-réduction implique en effet **deux couples** oxydo-réducteurs **différents**.

① Un métal

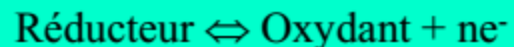


← 1^{er} couple oxydo-réducteur

② Une espèce chimique



← Second couple oxydo-réducteur



← Forme générale

Au cours de la réaction d'oxydo-réduction, le réducteur (Fe) d'un des couples cède des électrons à l'oxydant (H^+) de l'autre couple.

Une réaction d'oxydo-réduction est donc **une réaction d'échange d'électrons** entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

QUELQUES COUPLES REDOX :

Potentiel normal d'oxydoréduction E_0 (V) à 25°C

	Forme Oxydante	E_0 (V)	Forme Réductrice
	Au^{3+}	1.5	Au
	O_2	1.23	H_2O
	Pt^{2+}	1	Pt
	Hg^{2+}	0.86	Hg
	Fe^{3+}	0.77	Fe
	Cu^{2+}	0.34	Cu
METAUX NOBLE OU CATHODIQUE	H^+	0	H_2
	Pb^{2+}	-0.13	Pb
	Sn^{2+}	-0.14	Sn
	Ni^{2+}	-0.23	Ni
	Fe^{2+}	-0.44	Fe
	Zn^{2+}	-0.76	Zn
METAUX ANODIQUE	Al^{3+}	-1.66	Al

↑ Pouvoir oxydant croissant
 ↓ Pouvoir réducteur croissant

Potentiel de référence pris arbitrairement
 Un couple Redox

E_0 nous renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder
 + E_0 est grand, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible

ENTHALPIE LIBRE D'UN COMPOSE CHIMIQUE - ENTHALPIE LIBRE DE REACTION

Enthalpie libre d'un composé chimique

L'enthalpie libre G d'un composé chimique est l'énergie récupérée utilisable sous forme de travail à pression et température constantes quand on décompose le composé en ses éléments.

Dans une transformation conduite à pression et à température constantes, la variation d'enthalpie libre est égale au travail fourni au système autrement que par les forces de pression.

Enthalpie libre d'une réaction chimique

On représente en général les réactions chimiques par la relation $\sum v_i A_i = 0$, où les A_i représentent les espèces chimiques prenant part à la réaction et les v_i les coefficients stoechiométriques qui leurs sont associés, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissant).

De la même manière que G , on définit l'enthalpie libre de réaction notée ΔG_r car elle correspond à la différence d'énergie entre les produits et les réactifs de la réaction représentée par $\sum \nu_i A_i = 0$:

$$\Delta G_r = \sum \nu_i \mu_i$$

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce A_i peut être séparé en deux parties selon la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1)$$

où a_i représente l'activité de l'espèce A_i , qui est en pratique égale à sa concentration dans le cas des solutions aqueuses diluées, et où μ_i° représente le potentiel chimique standard de l'espèce A_i .

En reportant la relation (1) dans l'expression de l'enthalpie libre de réaction ΔG_r on obtient :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K \quad (2)$$

ΔG_r° est appelée l'enthalpie libre standard de réaction. Une réaction chimique est spontanément possible si elle s'accompagne d'une décroissance de l'enthalpie libre totale G (soit $\Delta G < 0$), qui atteint sa valeur minimale lorsque le système est à l'équilibre.

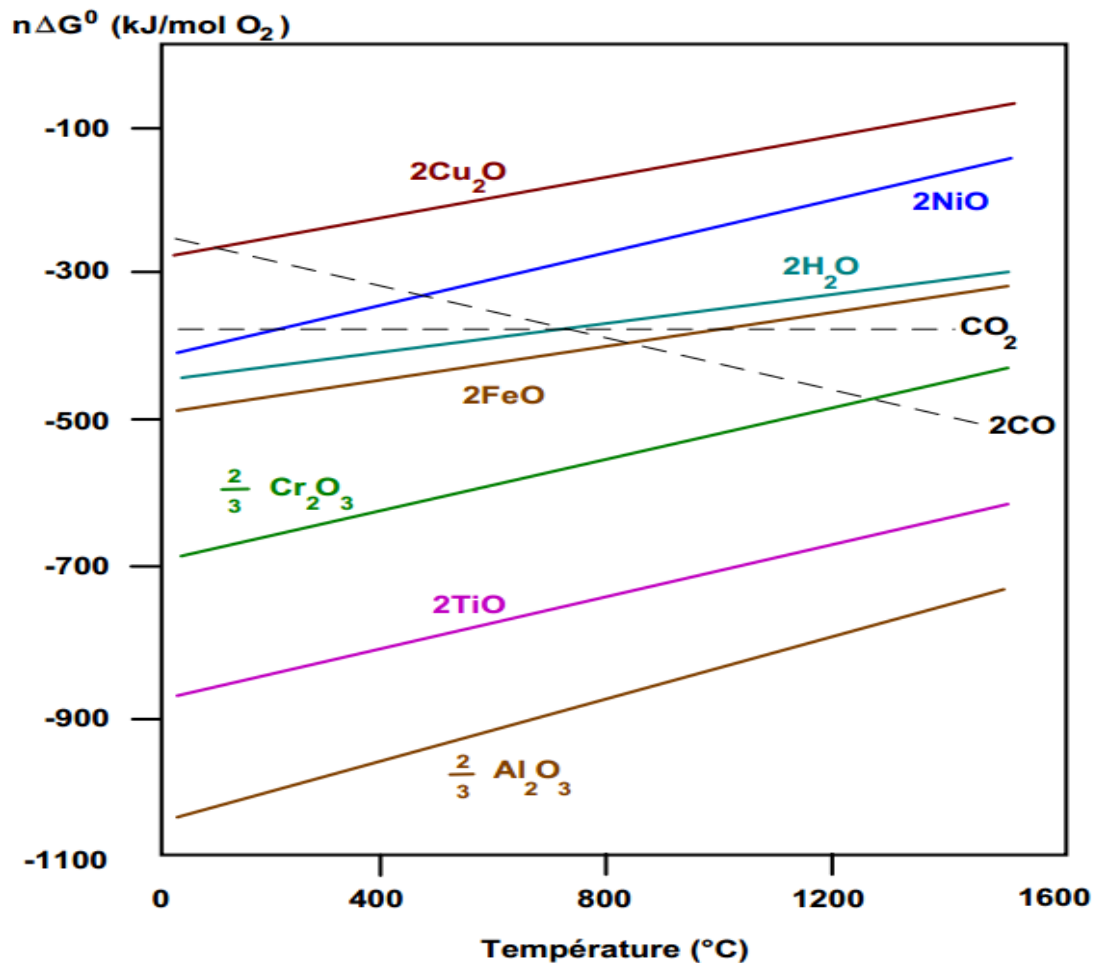
A l'équilibre : $\sum \nu_i \mu_i = \Delta G_r = 0$; En reportant le résultat de l'enthalpie libre de réaction, on obtient pour le système à l'équilibre :

$$\Delta G_r = - RT \ln K \quad (3)$$

Diagramme d'Ellingham

Il peut s'avérer utile de représenter graphiquement pour différents oxydes l'évolution en fonction de la température de l'enthalpie libre standard de la réaction conduisant à leur formation (enthalpie libre standard de formation) ΔG_o pour une pression partielle d'oxygène de 1 bar. Une telle représentation est appelée diagramme d'Ellingham (Figure 1) et la position des oxydes dans ce diagramme permet de comparer leur stabilité thermodynamique relative.

Dans ce but les réactions représentées sont toutes ramenées à 1 mole d'O₂, et les valeurs comparées correspondent en fait aux enthalpies libres standard de formation. Plus la position d'un oxyde dans le diagramme est basse, plus cet oxyde sera stable. Par exemple, la courbe de l'oxyde Al₂O₃ se situant en dessous de celle de Cr₂O₃, l'aluminium métallique peut donc réduire l'oxyde de chrome pour former de l'alumine et du chrome métal.



La corrosion sèche et la corrosion en milieu aqueux sont deux grandes familles de corrosion. Cette classification est toutefois un peu simplificatrice car il existe des cas rares de corrosion en milieu liquide non aqueux (corrosion par les métaux liquides par exemple), ainsi que, pour la corrosion aqueuse, un cas particulier de corrosion faisant intervenir des organismes vivants (corrosion de type biochimique).

LA CORROSION SECHE

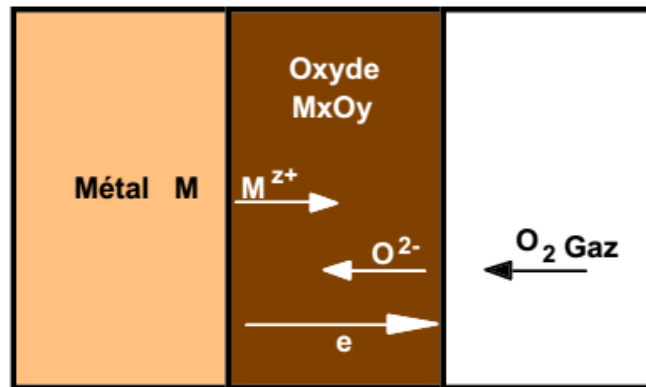
Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type



Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que SO_2 , Cl_2 , Br_2 ou H_2S . En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable. Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion.

La Figure 2 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

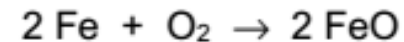
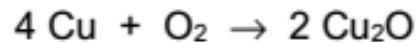


Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal oxyde. Les électrons libérés à cet interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

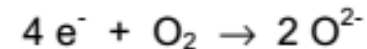
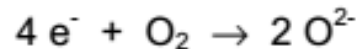
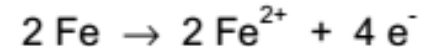
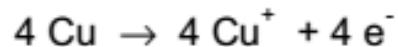
Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydo-réduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène).

Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.

Exemples :



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



Lois de comportement

Suivant les matériaux considérés, la loi donnant le taux de corrosion en fonction du temps ou équation d'oxydation pourra être différente. Si l'on représente par e l'épaisseur de métal corrodé et le temps par t

Évolution linéaire (Ba, Mg)

$$\frac{de}{dt} = k \quad e = k t$$

Évolution parabolique (Fe, Ni, Cu)

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{e} \quad e^2 = 2 k t$$

Évolution logarithmique (Zn)

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{t} \quad e = e_0 + k \ln (t)$$

Ces lois vont en fait le plus souvent, par leur forme, rendre compte de l'étape limitante qui régit le phénomène. Ainsi, une loi linéaire sera caractéristique d'une cinétique contrôlée par la réaction d'interface tandis qu'une loi parabolique traduira un phénomène limité par la diffusion. Il est important de remarquer ici que la simple détermination expérimentale de la loi de comportement à la corrosion peut fournir des indications sur le mécanisme qui la contrôle.

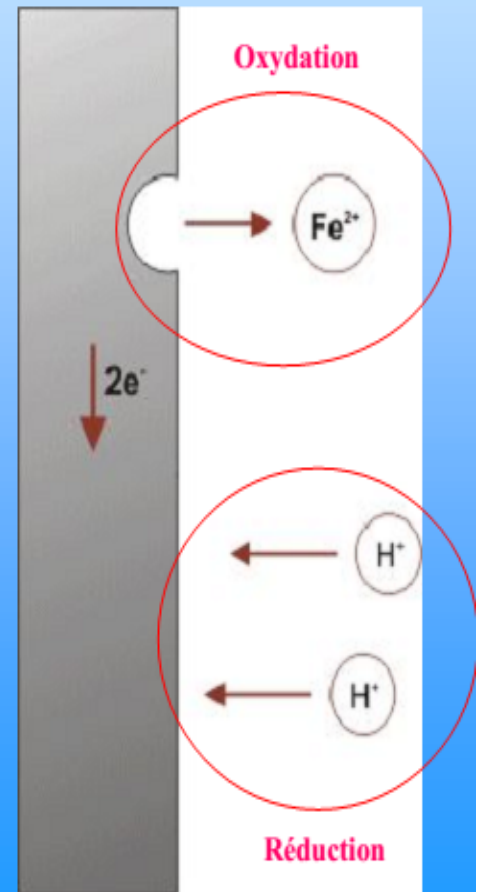
MECANISME DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE :

Les réactions électrochimiques sont **des réactions d'oxydo-réduction** :

C'est-à-dire que **le métal s'oxyde en réduisant le milieu ambiant**.

Comme tous les processus d'oxydo-réduction, la corrosion électrochimique peut donc être décomposée en, au moins **deux demi-réactions** dépendantes l'une de l'autre et se déroulant en **différents points du métal** :

- Une réaction d'OXYDATION
- et une réaction de REDUCTION



QU'EST CE QU'UNE REACTION D'OXYDATION ?

L'OXYDATION correspond à une **PERTE D'ELECTRONS**.

M est un atome du métal

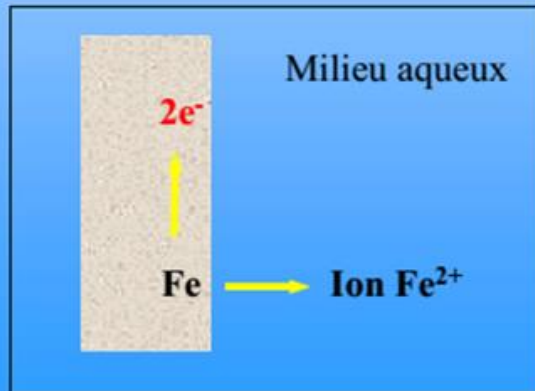
n est le nombre d'électrons mis en jeu (c'est la valence du métal)



M^{n+} est la forme ionisée de l'atome du métal

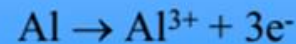
e^{-} : l'électron

Le corps qui libère des électrons est **oxydé** et est nommé **le réducteur** de la réaction.



PROCESSUS ANODIQUE (ou réaction anodique)

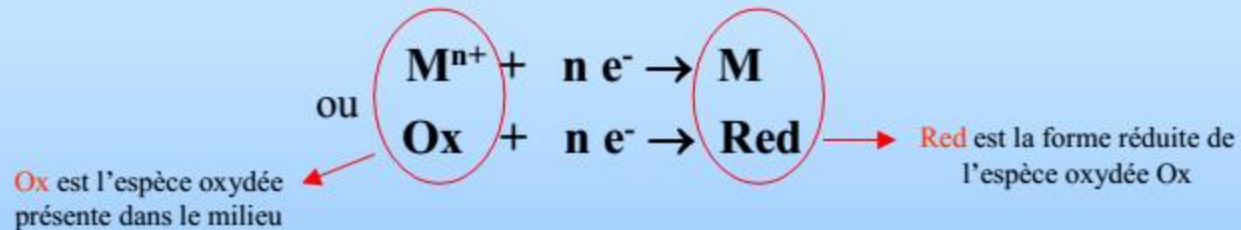
Exemples:



L'oxydation d'un corps **s'accompagne toujours** de la **réduction d'un autre** (les électrons ne peuvent pas se balader tous seuls et sont nécessairement captés).

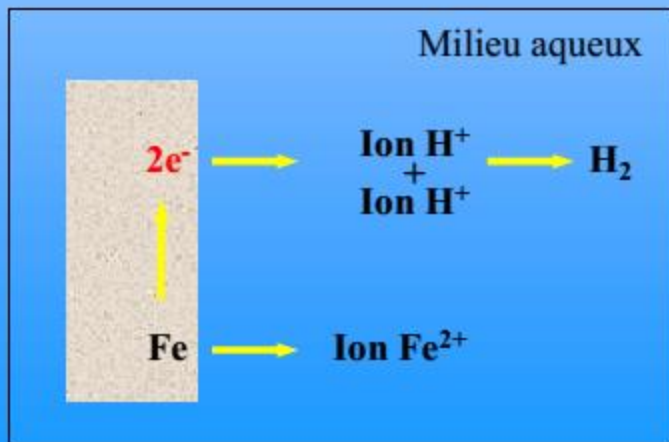
QU'EST CE QU'UNE REACTION DE REDUCTION ?

LA REDUCTION correspond à un **GAIN D'ELECTRONS**.



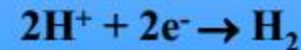
Le corps qui **capte des électrons** est **réduit** et est nommé **l'oxydant** de la réaction.

PROCESSUS CATHODIQUE (ou réaction cathodique)

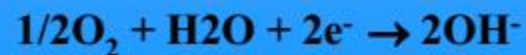


Exemples:

Réduction des ions H^+ en hydrogène gazeux



Réduction de l'oxygène dissout

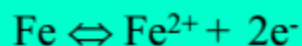


QU'EST CE QU'UNE REACTION D'OXYDO-REDUCTION ?

L'OXYDATION ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) et la REDUCTION ($M^{n+} + n e^- \rightarrow M$) correspondent à des **demi-réactions** d'oxydo-réduction.

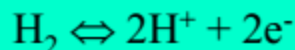
Une réaction d'oxydo-réduction implique en effet **deux couples** oxydo-réducteurs **différents**.

① Un métal

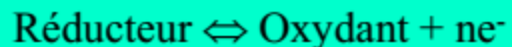


← 1^{er} couple oxydo-réducteur

② Une espèce chimique



← Second couple oxydo-réducteur



← Forme générale

Au cours de la réaction d'oxydo-réduction, le réducteur (Fe) d'un des couples cède des électrons à l'oxydant (H^+) de l'autre couple.

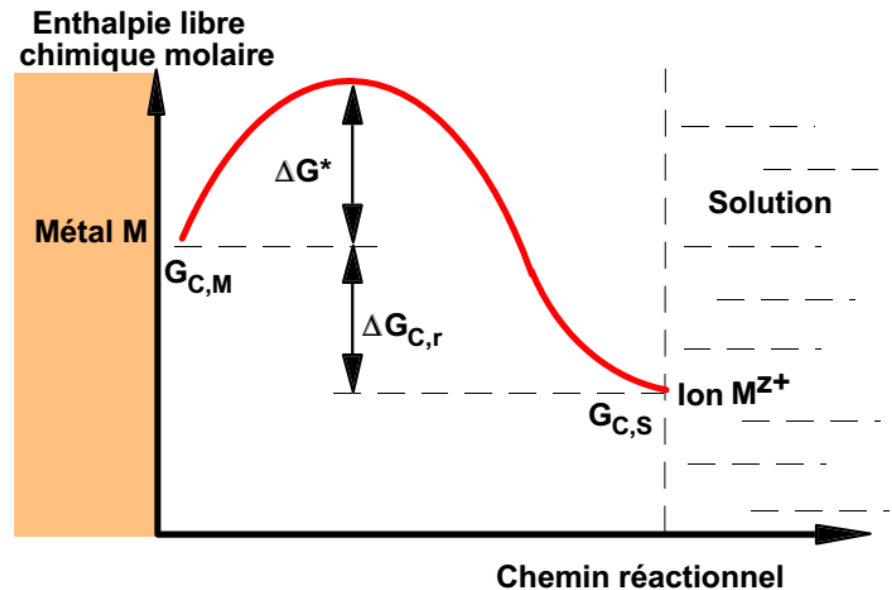
Une réaction d'oxydo-réduction est donc **une réaction d'échange d'électrons** entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

LA CORROSION AQUEUSE

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique.

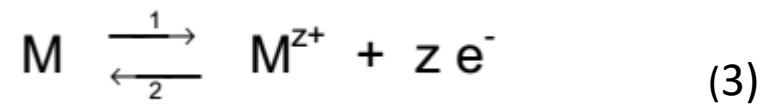
Thermodynamique électrochimique

Soit M un métal en contact avec un solvant polaire (l'eau). Chaque atome peut être considéré comme un ion (niveau d'énergie stabilisé) représenté par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,M}$. Dans le solvant polaire (eau), l'ion a un niveau d'énergie différent représenté par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,S}$ (Figure III - 3).



Grâce à l'agitation thermique, des ions métalliques auront tendance à passer spontanément en solution si ils peuvent franchir la barrière d'énergie que constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et $G_{C,M}$ représente **l'énergie d'activation ΔG^*** nécessaire au passage en solution du métal.

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal créent très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique que l'on peut schématiser par la réaction :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+} . E est le potentiel réversible de la réaction d'électrode. Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation **d'enthalpie libre chimique ΔG_{Cr}** de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique W_E nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E . L'énergie électrique s'écrit en valeur absolue :

$$W_E = zF E \quad (4)$$

Où F est le nombre de Faraday (charge d'une mole d'électrons soit 96500 Coulomb).

Équation de Nernst

D'autre part, en appliquant la relation (2) exprimant la variation d'enthalpie libre chimique à la réaction (3) et en considérant, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient

$$G_{S,C} - G_{M,C} = \Delta G_{r,C} = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (5)$$

Où $\Delta G_{r,C}^0$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction ($M^{z+}=1$) à la température considérée, $[M]$ l'activité des atomes métalliques dans le métal $=1$ et M^{z+} la concentration en ions métalliques dans la solution. L'égalité des relations [4] et [5] donne avec $[M] = 1$:

$$zF E = \Delta G_{r,C}^0 + RT \ln [M^{z+}] \quad (6)$$

soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (7)$$

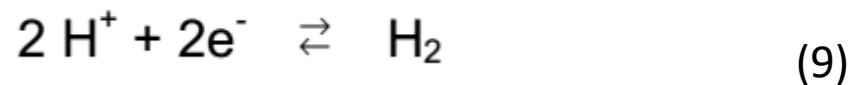
et en posant $E_0 = \frac{\Delta G_{r,C}^0}{zF}$:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (8)$$

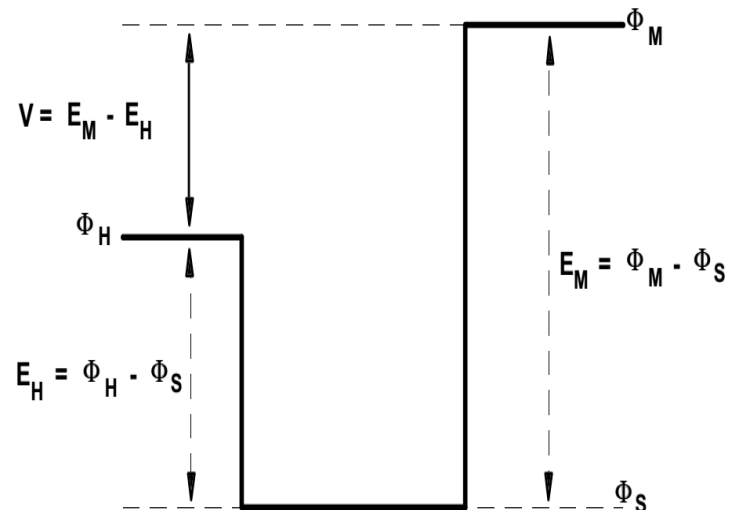
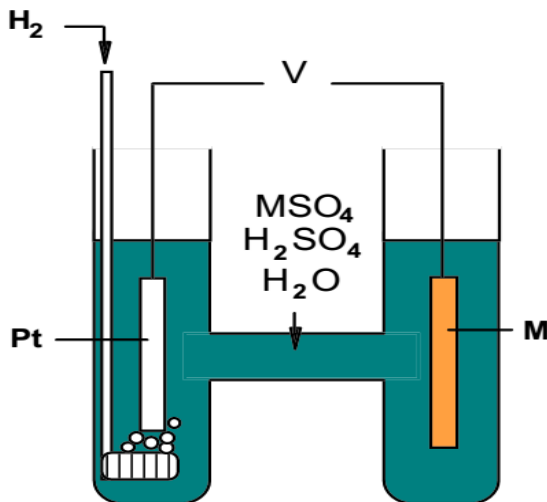
La relation [19] est appelée Équation de Nernst d'une réaction d'électrode.

on mesure les potentiels d'équilibre E par rapport à une autre électrode à l'équilibre et en contact électrique avec la première par l'intermédiaire de la solution, et que l'on désigne sous le nom d'électrode de référence.

L'électrode de référence arbitrairement choisie est l'électrode standard à l'hydrogène. Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normale à 25° C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression de une atmosphère. Le platine sert uniquement de donner et d'accepter des électrons pour la réaction :



La cellule électrochimique utilisée et la mesure de tension V effectuée peut être schématisée respectivement selon la figure ci-dessous a et b



La tension V mesurée correspond donc à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention, le potentiel E_H de cette électrode est arbitrairement pris comme égal à zéro. Avec cette convention, on a donc en reprenant l'équation de Nernst :

$$V = E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (10)$$

Les valeurs de E_0 déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25° C

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standards positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Une autre des applications pratiques de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du fer par le zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires).

Ce tableau constitue toutefois un guide imparfait car dans certains cas de corrosion que nous aurons l'occasion d'étudier le métal n'est pas en équilibre avec ses seuls ions, ce qui a pour effet de modifier son potentiel, ou encore voit à sa surface l'établissement d'un film passif, ce qui a également pour effet de modifier son potentiel en le rendant plus noble

QUELQUES COUPLES REDOX :

Potentiel normal d'oxydoréduction E_0 (V) à 25°C

	Forme Oxydante	E_0 (V)	Forme Réductrice
	Au^{3+}	1.5	Au
	O_2	1.23	H_2O
	Pt^{2+}	1	Pt
	Hg^{2+}	0.86	Hg
	Fe^{3+}	0.77	Fe
	Cu^{2+}	0.34	Cu
METAUX NOBLE OU CATHODIQUE	H^+	0	H_2
	Pb^{2+}	-0.13	Pb
	Sn^{2+}	-0.14	Sn
	Ni^{2+}	-0.23	Ni
	Fe^{2+}	-0.44	Fe
	Zn^{2+}	-0.76	Zn
METAUX ANODIQUE	Al^{3+}	-1.66	Al

↑ Pouvoir oxydant croissant
 ↓ Pouvoir réducteur croissant

Potentiel de référence pris arbitrairement
 Un couple Redox

E_0 nous renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder
 + E_0 est grand, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible

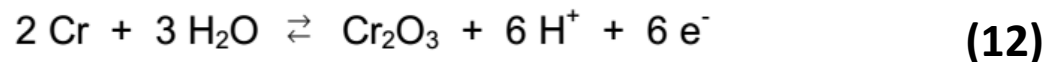
Diagrammes de Pourbaix

Ainsi que nous l'avons vu lors de son établissement à partir de l'enthalpie libre, l'équation de Nernst (8) donnant le potentiel réversible d'une électrode dérive de la formulation plus générale du potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction :

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i [\text{espèces oxydées}]^{a_i}}{\prod_i [\text{espèces réduites}]^{b_i}} \quad (11)$$

Où (ai) et (bi) représentent les coefficients stoechiométriques des espèces et z le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction.

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H^+ . Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution. Ainsi, pour l'oxydation du chrome en milieux aqueux :



L'équation (11) appliquée à la réaction (12) devient :

$$E_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3} = E_o_{\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_3] [\text{H}^+]^6}{[\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Cr}]^2} \quad (13)$$

Avec $[H_2O] = [Cr_2O_3] = [Cr] = 1$ (voir l'établissement de la relation 6) il vient

$$E_{Cr/Cr_2O_3} = E^o_{Cr/Cr_2O_3} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (14)$$

soit à 25° C :

$$E_{Cr/Cr_2O_3} = E^o_{Cr/Cr_2O_3} - 0,059 \text{ pH} \quad (15)$$

et plus simplement pour l'hydrogène : $H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-$ (16)

$$E_{H_2/H^+} = - 0,059 \text{ pH} \quad (17)$$

($E^o_{H_2/H^+} = 0$ par convention)

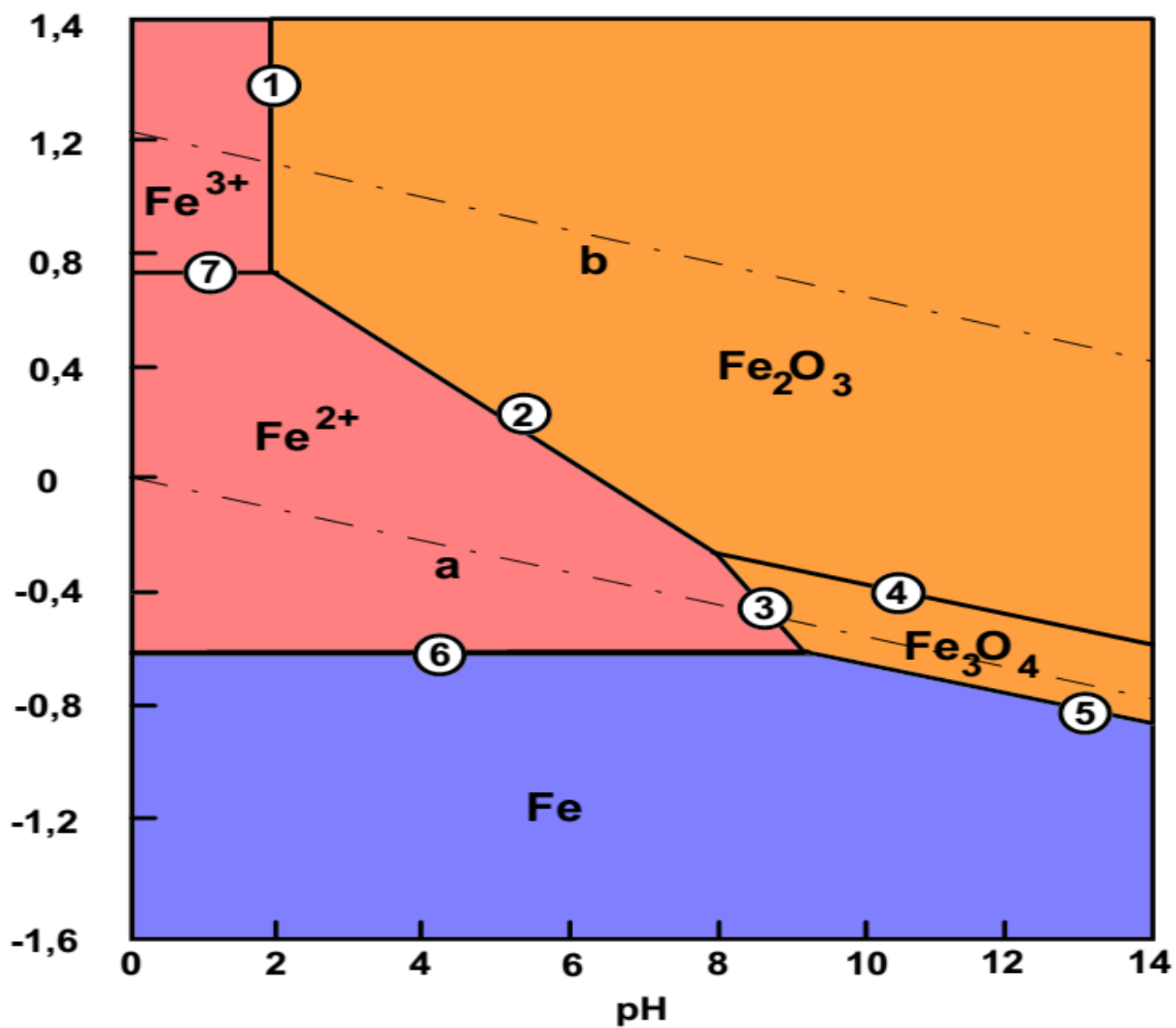
et pour l'oxygène :

$$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightleftharpoons 4 OH^- \quad (18)$$

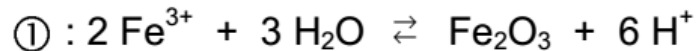
$$E_{O/OH^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (19)$$

Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé diagramme Potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix. La Figure ci-dessous représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Par convention, ce diagramme de Pourbaix a été établi pour une température de 25° C et une concentration des espèces dissoutes de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$

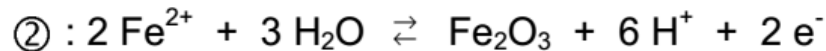
Potentiel (V)



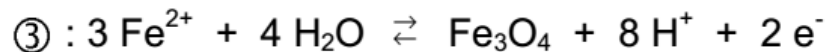
Deux oxydes solides ont été pris en compte pour la construction de ce diagramme très simplifié, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 . Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants :



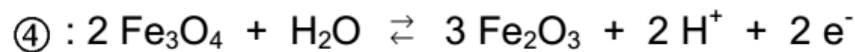
$$\log [\text{Fe}^{3+}] = -0,72 - 3 \text{ pH} \text{ soit, avec } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} : \quad \text{pH} = 1,76$$



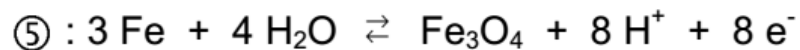
$$E \text{ (V)} = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}], \text{ soit :} \quad E \text{ (V)} = 1,082 - 0,1773 \text{ pH}$$



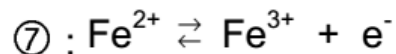
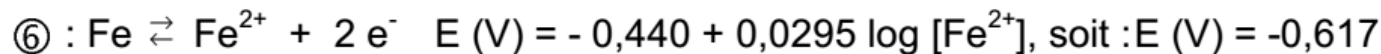
$$E \text{ (V)} = 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0886 \log [\text{Fe}^{2+}], \text{ soit :} \quad E \text{ (V)} = 1,512 - 0,2364 \text{ pH}$$



$$E \text{ (V)} = 0,221 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E \text{ (V)} = 0,085 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E_0 \text{ (V)} = -0,771$$

On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH^- .