

LC25 – CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : MP

Bibliographie

✍ *Chimie MP-MP**, Grécias

→

Prérequis

- notions de pH (collège)
- tableaux d'avancement
- constantes de réaction

Expériences

- 🔥 Mesures de pH diverses
- 🔥 Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Le phénomène de corrosion	2
1.1	Définitions	2
1.2	Prévision thermodynamique	3
1.3	Cinétique	4
2	La corrosion uniforme	5
2.1	Principe	5
2.2	Facteurs d'influence	5
2.3	Méthodes de protection	6
3	La corrosion différentielle	6
3.1	Principe	6
3.2	Aération différentielle	7
3.3	Anode sacrificielle	8

Remarques

Le plan de Francis est sympa et d'ailleurs qqun a eu 20 avec a peu près le même en 2020. Je pense qu'il faut construire la leçon autour d'une vision industrielle en expliquant en intro le coût annuel de la corrosion et en justifiant l'importance de son étude et en finissant sur la protection de la corrosion avec des exemples industriels illustrés par des manip. Éviter de faire des listes, systématiquement expliquer les méthodes de protection en revenant aux diagrammes E-pH et courbes i-E faut vraiment insister sur ces dernières.

"Je pense que le jury a apprécié le fait que je justifie la nécessité de l'utilisation de i/E et de la cinétique avec une expérience ou je compare les prévisions thermo (en plongeant, Pb, Zn, Cu...) dans HCl en comparant ce qu'on attend : dégagement gazeux pour tous les cas et ce qu'on observe : blocage cinétique sur le Plomb."

Bien interpréter les expériences de manière hyper rigoureuse, le but de la leçon c'est aussi de justifier la pertinence des outils de prédiction thermo et cinétique.

Introduction

Ohlala la corrosion c'est pas bien ça abîme les métaux et c'est un gros problème pour l'industrie (5 t d'acier qui disparaissent par seconde à cause de la corrosion, chaque année 2% du PIB mondial part dans la lutte contre la corrosion...), sans parler des risques liés aux utilisations de matériels corrodés (bateaux, voitures, ponts...). Heureusement des solutions ont été trouvées (cf les 2 %) ! Dans cette leçon nous définirons la corrosion, plus précisément la corrosion humide, avant de décrire les moyens de contrer ce phénomène.

1 Le phénomène de corrosion

1.1 Définitions

Grecias p202



La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique. Il se produit donc



Cette réaction exige la présence d'un oxydant susceptible de capter les électrons :



Donc la réaction de corrosion du métal se traduit par



La corrosion que nous allons étudier se déroule en présence d'eau, sous forme de solution aqueuse ou dans l'humidité de l'air, on parle de corrosion humide. L'oxydation d'un métal peut avoir lieu dans une atmosphère sèche par exemple en présence de O₂ ou de Cl₂, on parle alors de corrosion sèche. Il y a donc consommation du métal solide : c'est ce processus qui est à l'origine de la détérioration de la coque des bateaux, composées d'acier donc principalement de fer.

Essayons de reproduire ce phénomène :



Oxydation du Fer



Limaille de fer dans de l'acide. On a pris HCl à 6M qu'on a dilué par deux à peu près. Ça fait des petites bulles voilà.

Dans le cas de la corrosion du Fer, celui-ci est oxydé en ions Fe^{2+} d'après notre test :



La seule réduction possible est celle de l'eau (O_2 dissous négligé) :



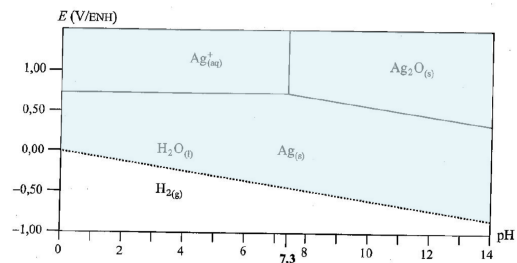
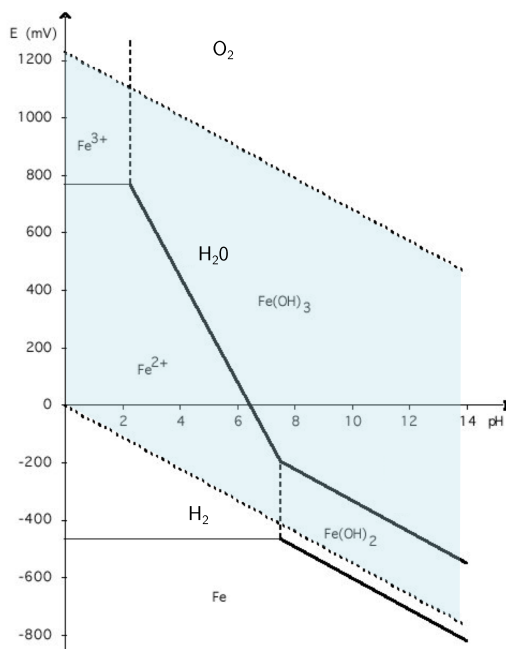
On dégage donc H_2 et l'équation de la réaction est donnée par



La corrosion humide, c'est donc une réaction d'oxydo-réduction entre le métal et l'eau dans laquelle le métal s'oxyde.

Tous les métaux sont-ils soumis à la corrosion ? Pour savoir si la corrosion humide est possible, faisons appel aux diagrammes E-pH.

1.2 Prédiction thermodynamique



Les diagrammes sont tracés avec la convention de concentrations des espèces solubles $C_{tr} = 10^{-6}$ M. Pour le métal on définit trois domaines :

- le domaine d'immunité : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal, la corrosion ne peut pas se produire.
- le domaine de corrosion : c'est la région où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal en une espèce soluble en milieu aqueux.

- le domaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (oxydes et hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque extérieure.

à faire : écrire ces domaines sur les schémas

Superposer le diagramme E-pH du métal et celui de l'eau permet de comparer leurs domaines de stabilité. On distingue deux cas de figure : si les domaines d'immunité du métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints, l'eau et le métal solide ne peuvent pas coexister et l'eau va oxyder le métal. C'est le cas du Fer, mais pas de l'Argent qui n'est donc pas oxydé par l'eau.

Le problème, c'est que les prévisions thermodynamiques ne correspondent pas toujours avec les observations expérimentales.



Blocage cinétique du Pb et immunité Ag



On plonge des plaques de plomb argent dans une solution acide (fer on a déjà montré). On observe aucun dégagement gazeux pour le plomb, contrairement à ce qu'on aurait prévu avec le diagramme E-pH. Idée : tout passer dans de même bécier en commençant par ceux qui font rien. C'est plus pédagogique. Mdr on a peut-être un peu abusé sur les concentrations le bout de fer a disparu en 2 sec.

Déterminer si la corrosion humide est thermodynamiquement permise ne suffit pas. Pour déterminer si la réaction est spontanée (thermodynamiquement permise et non cinétiquement bloquée) il faut s'intéresser à la cinétique.

1.3 Cinétique

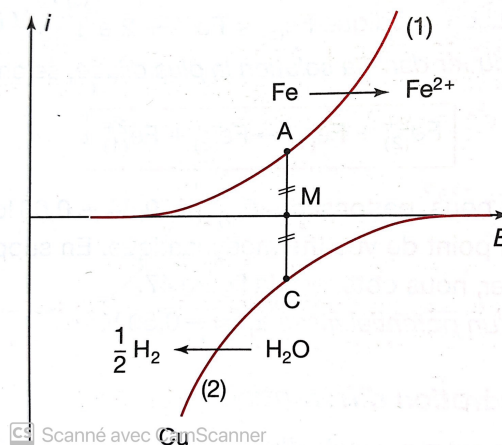


FIGURE 1 – Source : Grécias p211

Tracer les courbes au tableau en expliquant. Considérons la réaction de corrosion du Fer : l'électrode de fer est oxydée et joue le rôle d'anode donc courant positif. A la cathode qui est aussi le morceau de fer il y a réduction de l'eau. Cathode et electrode étant en contact elles se trouvent au même potentiel. Les deux demies-réactions se produisent à la même vitesse et créent un courant dit de corrosion. La vitesse de la réaction est proportionnelle à ce courant :

$$v_{ox} = \frac{1}{n\mathcal{F}} j_{ox} \quad (7)$$

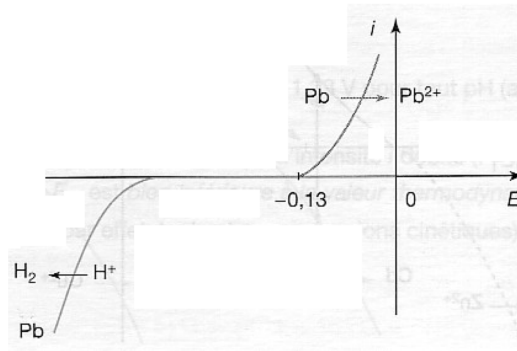


FIGURE 2 – Source : Grécias p211

Avec le plomb, on a un blocage cinétique : bien que les potentiels thermodynamiques des deux couples permettent la réaction, le couple Pb/Pb^{2+} est lent ce qui donne l'allure suivante. La seule solution qui assure l'unicité du potentiel est $i = 0$.

ODG : le courant de corrosion donne en général des vitesses de corrosions de l'ordre du μm au mm par an.

↓ On a vu que l'oxydation des métaux en milieu aqueux pouvait être. Etudions maintenant deux processus de corrosion différents.

2 La corrosion uniforme

Grécias p 203

2.1 Principe

La corrosion uniforme correspond au cas où la surface du métal est parfaitement homogène et où le mélange réactionnel est lui aussi parfaitement homogène. Toute la surface du métal est alors attaquée de la même façon, il n'y a pas de circulation d'électrons dans le métal. C'est ce qui se passerait si la coque du bateau était à nu, parfaitement lisse et dans une eau de mer homogène.



Oxydation du Fer



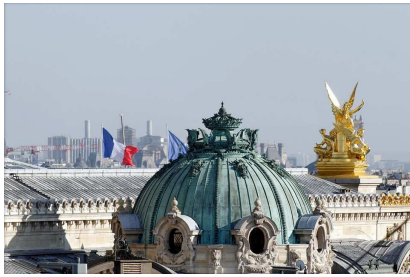
On plonge un clou en fer dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 M. On observe alors un dégagement gazeux. On introduit ensuite un peu de ferricyanure de potassium (rouge de Prusse) qui devient bleu. Or cette réaction n'est possible qu'en présence d'ions Fe^{3+} !

On observe bien une oxydation uniforme le long du clou.

2.2 Facteurs d'influence

Différents types de facteurs qui peuvent aggraver la corrosion (les relier au diagramme) :

- air oxydant (O_2 , CO_2)
- vapeur d'eau
- pluie (acide à cause de la pollution) cf diag E-pH
- contact avec eau de mer et salinité (conductivité augmente)



↓ La coque d'un bateau semble particulièrement exposée à la corrosion... Comment la protéger ?

2.3 Méthodes de protection

Peut-être construire un tableau au tableau (hehe) : une colonne méthode, une colonne avantages, une colonne inconvénients.

La première idée qui vient à l'esprit pour éviter la corrosion est d'isoler le Fer de l'extérieur avec une pellicule de peinture (ex : Tour Eiffel. Cette couche est adhérente et recouvre le métal. Problème : dès que la couche s'écaille la corrosion reprend.

On peut aussi laisser le métal s'oxyder spontanément et se passiver (ex : formation de vert-de-gris sur le toit de l'opéra Garnier). Cette méthode n'est efficace que si la couche de passivation est adhérente et non poreuse. par exemple, la rouille (oxyde de Fer III) n'offre pas une protection efficace.

On peut aussi recouvrir le Fer d'une couche de Zinc en le plongeant dans un bain de Zn fondu. On forme alors un alliage Fe-Zn en surface, c'est ainsi qu'on protège la carrosserie des voitures.



Passivation Aluminium

🔪 Sarrazin p298



Eventuellement calcul de rendement sinon juste voir qu'une fois passivé plus de dégagement gazeux. Masse de l'électrode avant passivation : $m = 17,95 \text{ g}$, courant d'électrolyse : $I = 0,5 \text{ A}$, Acide sulfurique 9M dilué 5 fois. Attention y'a des ampèremètres qui déconcent. **Graphite au pôle - et aluminium au pôle +.** $t = 32\text{min}20\text{s}$. Tristan : je pense que le rendement peut marcher si on laisse 2h au lieu de 30min, on évite l'erreur de l'humidité. qui est de l'ordre de 0,01 g à chaque fois. Et sécher à balle au début.

↓ En vrai c'est rarement ça qui se passe puisque le métal/milieu est rarement homogène... Mmmh...

3 La corrosion différentielle

3.1 Principe

Le phénomène de corrosion différentielle a lieu dès lors qu'on est en présence d'inhomogénéité. Celles-ci peuvent être de deux natures :

- Un milieu corrodant inhomogène qui peut par exemple venir d'un gradient de concentration en espèce oxydante ou encore d'un gradient de température.
- Une pièce métallique inhomogène, soit par l'existence de zones fragilisées par contraintes mécaniques soit tout simplement par le contact de différents métaux. Dans ce second cas, on parle de corrosion galvanique.

Dans le cas d'une corrosion différentielle on a donc à la fois des zones cathodiques (réduction) et des zones anodiques (oxydation) sur la même pièce de métal. On peut illustrer ce phénomène avec la manip que j'ai pas la réf mais tkt bg ça illustre.



Clou, explications du résultat dans le Fosset PC-PC* p. 342

Il y a une autre situation pour laquelle le phénomène de corrosion différentielle est présent mais spatialement moins bien défini.

3.2 Aération différentielle

On parle d'aération différentielle lorsque le milieu aqueux corrosif possède une teneur en dioxygène dissous inhomogène. On rentre donc bien dans la définition de corrosion différentielle car le dioxygène étant une espèce oxydante, cela correspond à la situation d'un gradient de concentration en espèce oxydante. Dans ce cas, on observe préférentiellement la corrosion du métal au niveau des zones à faible teneur en dioxygène. Pour cela, on peut voir le système comme l'association de deux demi-piles :

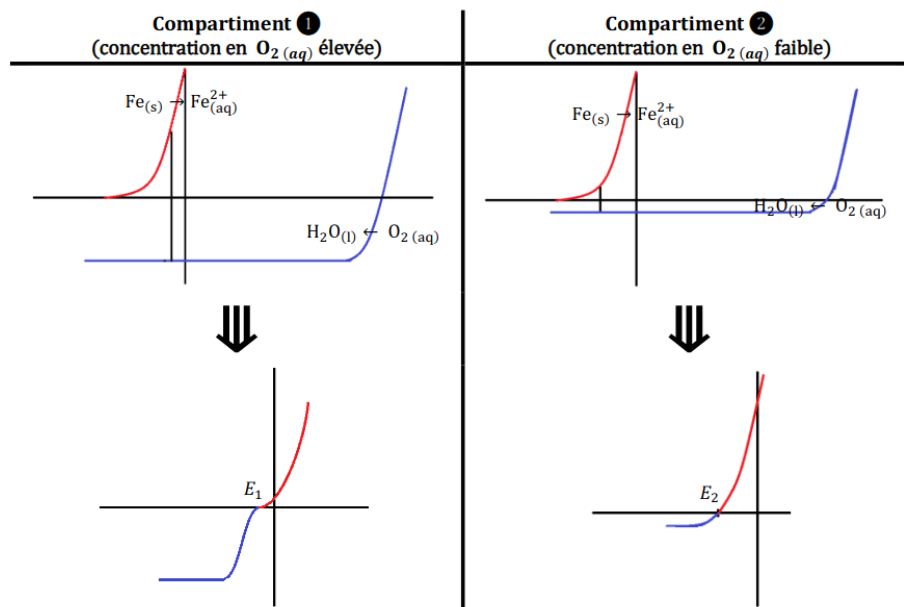
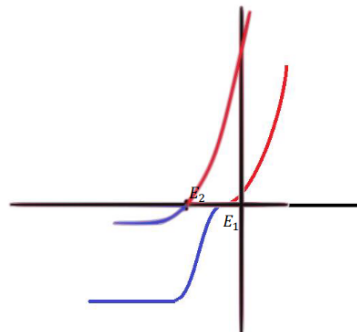


Figure 37 : Courbe $i - E$ dans chacun des compartiments séparés.

Comme on le voit sur les courbes, la zone riche en dioxygène possède un potentiel d'équilibre plus grand que la zone pauvre en dioxygène puisque la hauteur du palier de diffusion dépend directement de la concentration en espèce. Les deux zones étant reliées physiquement, elles vont donc interagir comme deux demi-piles. On aura donc bien oxydation au niveau de la zone pauvre en dioxygène :



Dans le cas de la coque d'un bateau, la zone pauvre en dioxygène se trouve à la base de la coque bien évidemment et c'est donc par là que le métal va s'oxyder. (exemple de la goutte d'Evans p 358 du Fosset)

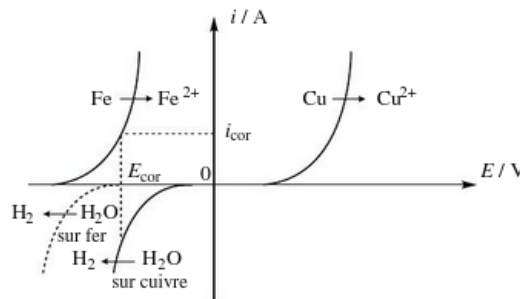
↓ Aled on va couler!

3.3 Anode sacrificielle

Héhé non, on peut utiliser la corrosion différentielle à notre avantage avec le phénomène de corrosion galvanique ! La corrosion galvanique qu'est-ce que c'est ? C'est encore un phénomène qu'on peut comprendre avec les piles.

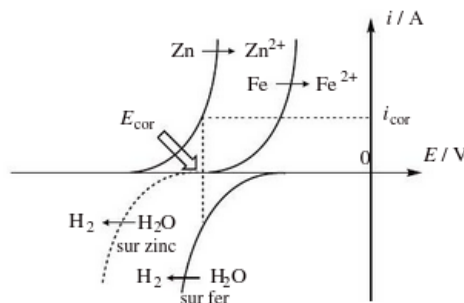
Dans le cas de la corrosion galvanique on a deux métaux en contact électrique, et donc au même potentiel, dans un milieu corrosif où l'un va jouer le rôle d'anode et l'autre le rôle de cathode. On a donc le métal constituant l'anode qui s'oxyde et on observe une réduction sur l'autre métal. Pour comprendre cela et comment on peut en tirer profit, on étudie deux exemples : du fer en contact avec du cuivre dans l'eau et du fer en contact avec du zinc dans l'eau :

Nous étudions le cas d'une pièce métallique constituée de fer et de cuivre, plongée dans un milieu aqueux potentiellement corrosif (oxydant : eau, il n'y a pas de dioxygène dissous, la solution est dite désaérée). L'allure des courbes intensité-potentiel est proposée à la figure suivante.



Nous positionnons le potentiel mixte (potentiel de corrosion). On observe alors la corrosion du fer (anode) et la réduction de l'eau à la surface du cuivre (cathode). L'intensité de corrosion est corrélée à la vitesse du processus de dégradation de l'électrode en fer.

Nous étudions le cas d'une pièce métallique constituée de fer et de zinc, plongée dans un milieu aqueux potentiellement corrosif (oxydant : eau, il n'y a pas de dioxygène dissous, la solution est dite désaérée). L'allure des courbes intensité-potentiel est proposée à la figure suivante.



Nous positionnons le potentiel mixte (potentiel de corrosion). On observe alors la corrosion du zinc (anode) et la réduction de l'eau à la surface du fer (cathode). L'intensité de corrosion est corrélée à la vitesse du processus de dégradation de l'électrode en zinc.

FIGURE 3 – Caption

En plaçant les potentiels de corrosion, on voit que dans le cas Fer-Cuivre c'est le fer qui joue le rôle d'anode et qui est donc oxydé alors que dans le cas Fer-Zinc c'est le zinc qui joue le rôle d'anode et qui est oxydé. L'idée de la protection par anode sacrificielle est simple : on associe au métal à protéger un métal plus réducteur afin qu'il subisse l'oxydation de l'eau à la place de celui-ci, d'où le nom d'anode sacrificielle. On peut illustrer ce procédé avec l'expérience suivante :



Pile de corrosion

⚡ Sarrazin p.287 + JFLM 1/2



Basiquement on met un aiguille de zinc dans HCl ça fait des bulles, on met un clou en fer dedans ça fait des bulles, puis on relie ou met en contact les deux et on voit que y'a des bulles qu'au niveau du fer (logique comme on l'a montré c'est là qu'il y a réduction)

Bien sûr ce procédé a ses limites puisque l'anode finit par être totalement consommée et doit donc être remplacée.

En général pour protéger les coques de bateau on utilise à la fois des anodes sacrificielles et des protections par revêtement.

Conclusion

Dimension culturelle de la protection avec la statue de la liberté? (tout est historiquement expliqué dans le Fosset p. 357 si jamais)

Retour

Peut être trouver/faire un schéma pour l'aération différentielle (ou alors juste l'image de la goutte d'Evans). Bien dire que dans la corrosion différentielle il ya circulation d'électrons dans le métal alors que pour la corrosion uniforme non puisque les deux demi-réactions se passent au même endroit.

Utiliser la protection par recouvrement d'un métal pour faire la transition sur la corrosion diff je pense.

Passage de Julie le 05/05

Introduction Intro économique et sécurité (30s).

Définitions Définition et écriture de la demi-équation d'oxydation au tableau. Puis l'autre demi puis la totale (2min30s). Manip quali de la limaille de fer dans le bécher d'HCl, observation d'un dégagement gazeux, identification des ions fer II avec le ferrocyanate de potassium. Écriture des demi-équations de réaction au tableau puis de la réaction résultante.

Prévisions thermodynamiques (6min) Montre les domaines d'immunité, corrosion et passivation sur les E-pH du fer et de l'argent. Expérience pour montrer que la thermo ne suffit pas. Rien de marqué au tableau.

Cinétique Tracé au tableau d'une courbe i-E, définition du potentiel de corrosion. Expression de la vitesse d'oxydation. Comment expliquer la non-oxydation du plomb? Surtension sur le plomb, tracé d'un nouveau diagramme. OdG de courant de corrosion. (15min30s)

Principe Définition. Expérience du clou.(18min30s)

Facteurs d'influence Bullet points au tableau, explications à l'oral. Petit bug sur les pluies acides car les diagrammes du fer et de l'argent ne permettent pas de l'expliquer. (21min30s)

Moyens de protection Tableau avantage/désavantage à la main pour les méthodes de passivation avec exemples à la main. (dit poreux c'est bien par erreur). Expérience passivation de l'aluminium, schéma sur diapo. **Il faut de quoi tenir la plaque de zinc chaude** (31min)

Principe Différentes causes de la corrod. Retour sur le clou tordu.

Aération différentielle Explication avec les courbes de Thibault.

Anode sacrificielle Principe à l'oral. Expérience de la pile de corrosion (pb ça ne marche pas, changement de solution) Un peu écourté par le temps.

Conclusion Bilan et ouverture sur l'industrie du métal. 42min.

Remarques

- Attention aux lunettes.
- Il faudrait écrire Nernst au moins quelques fois au tableau
- C'est solide sinon
- S'appuyer plus / se référer plus aux pré-requis (surtension, potentiels standards, etc), écrire des petites équations.

Questions

- Tu as dit corrosion donne ion métallique, t'appelles quoi ion métallique ?
- L'aluminium par exemple, il peut former quoi comme ion par oxydation ?
- Est-ce que la formation de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est une corrosion aussi ? Écris l'équation associée.
- Exemple de corrosion sèche ?
- Limaille de fer en milieu acide c'est vraiment juste pour écrire les équations en milieu acide ? Dans une solution neutre il se passe quoi ? En fait on est stable en milieu aqueux par surtension.
- Pourquoi on forme du fer II et pas III ? (en fait c'est fer III qu'on forme, j'ai corrigé l'encadré expérimental)
- Quel autre oxydant on a dans le bécher ? C'est le dioxygène, c'est lui qui impose la formation d'ions fer III.
- Pourquoi avoir pris une concentration de tracé à dix moins 6 ? Pourquoi c'est mieux des faibles concentrations dans le cas de la corrosion ?
- Définition de passivation. Est-ce que c'est vraiment résistant à l'acide ? En vrai non le vert de gris c'est du blocage cinétique d'un truc super stable.
- Comment tu es arrivée à l'expression de la vitesse d'oxydation. Ré-établis la pour la demi-équation d'oxydation de l'aluminium.
- Pourquoi l'eau de mer est un terrain favorable à la corrosion ? Ça se traduit comment dans les équations/courbes ? (c de la surtension non ?)
- Différence entre galvanisation et anode sacrificielle ? Quel intérêt de recouvrir une voiture et pas faire une anode sacrificielle ?
- Laisse sorti le matériel même si tu fais rien dessus.
- QVR : Vous faites grève, les élèves demandent pourquoi.