

LC 25 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Guilhem Mariette

Correcteur : Sonia Khemaïssa

Date : 18/02/2021

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Lors de cette leçon, il est nécessaire d'exploiter au maximum les diagrammes E-pH et les courbes i-E dans le but de comprendre un phénomène qui constitue une réelle problématique du quotidien : la corrosion. En introduction, il ne faut pas hésiter à bien contextualiser ce phénomène en montrant des photos et en donnant les coûts liés à la corrosion.

Il pourrait également être intéressant de montrer un organigramme reprenant les différents types de corrosion et de protection que l'on complètera au fur et à mesure de l'avancée de la leçon.

On peut quantifier ce phénomène, comme cela a été fait dans cette leçon en mesurant un courant de corrosion. On peut éventuellement aller plus loin en estimant une vitesse de corrosion après avoir mesuré la surface (dans ce cas il est préférable d'utiliser une plaque en fer pour une détermination plus aisée de la surface).

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Le plan proposé était le suivant :

I-Corrosion uniforme

- 1) Aspects thermodynamiques
- 2) Étude cinétique
 - a) Corrosion acide

Phase de manip présentée : ajout d'un point à la courbe i-E + tracé des droites de Tafel

- b) Milieu neutre aéré

II-Corrosion différentielle

- 1) Corrosion galvanique
- 2) Aération différentielle

III-Protection contre la corrosion

- 1) Electrozingage

Le plan proposé est classique mais efficace. Pour la dernière partie, si vous aviez prévu de traiter deux types de protection contre la corrosion et que vous vous rendez compte que vous ne pouvez n'en traiter qu'une, ne faites pas de sous-partie.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il est préférable de ne pas uniquement ajouter un point à une courbe i - E expérimentale mais de refaire la courbe grossièrement dans son intégralité et éventuellement dans d'autres conditions (à un pH différent par exemple).

Il faut également bien être au point sur les facteurs aggravants de la corrosion : présence d'ions (en particulier les chlorures), gradient de O_2 , inhomogénéité du matériau, gradient de température ...

Toujours illustrer avec des exemples du quotidien dès que l'occasion se présente. Par exemple, pour l'aération différentielle, on peut mentionner que ce type de corrosion est visible sur les bateaux (la quille est la partie la plus corrodée du bateau). Pour la corrosion galvanique, il s'agit d'un gradient de potentiel qui est mis en jeu, ce phénomène est visible dans des circuits de distribution d'eau, de chauffage, d'échange de chaleur où les deux matériaux (en général de l'acier et du bronze) sont utilisés pour la tuyauterie.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Mesure d'un courant de corrosion dans l'approximation de Tafel

L'objectif de cette expérience est de déterminer un courant de corrosion via le tracé des droites de Tafel. Pour ce faire, on réalise un montage à 3 électrodes et on trace à partir de ces courbes les droites de Tafel $\ln(i)=f(E)$, à l'intersection des deux droites on lit $\ln(i_{\text{corr}})$.

Il faut bien être au point sur le montage à 3 électrodes.

Il pourrait être intéressant de déterminer la valeur de i_{corr} pour différents pH.

Expérience 2 : Mise en évidence du phénomène de corrosion et de protection contre la corrosion (clou en fer dans un gel d'Agar-Agar avec indicateurs colorés)

Il s'agit d'une expérience qualitative classique et qui permet de bien mettre en évidence le phénomène de corrosion et l'une des techniques de protection.

Les zones bleues correspondent aux zones où a lieu l'oxydation du fer tandis que les zones roses correspondent aux zones de réduction du dioxygène.

Selon le métal avec lequel le clou en fer est en contact (\pm réducteur), la vitesse de corrosion est modifiée.

Expérience 3 : Electrozingage

L'objectif de cette expérience est de mettre en évidence la protection d'une plaque de fer par un dépôt électrolytique de zinc.

Il faut justifier la différence de potentiel appliquée par des courbes i - E que vous aurez tracées au préalable de préférence ou bien à l'aide de courbes i - E que vous trouverez dans des livres.

Il faut également être vigilant au pH pour cette expérience, il ne doit pas être trop basique car on risquerait de former du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mais il ne doit pas non plus être trop bas pour ne pas altérer le dépôt. Étant donné que l'objectif est de réaliser un dépôt, il ne faut pas d'agitation.

Le calcul du rendement faradique permet de rendre cette expérience quantitative.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Qu'est-ce qu'un bon citoyen ? En quoi le cours de physique-chimie forme un bon citoyen ?

- Citoyen → droits et devoirs
- Développement de l'esprit critique

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Une vie d'aluminium, Anodisation de l'aluminium, BUP n°790, J.L.Vignes
- Tracé potentiodynamique de la courbe de passivation anodique du fer. Potentiel de Flade, Chimie physique expérimentale, B.Fosset
- L'oxydoréduction, Concepts et expériences, J.Sarrazin
- Électrochimie, Des concepts aux applications, F.Miomandre
- La passivation du fer sous le choc, BUP n°974, J.Piard

LC25 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Guilhem Mariette

Correcteur : Sonia Khemaissa

date : 18/02/21

Compte rendu leçon élève

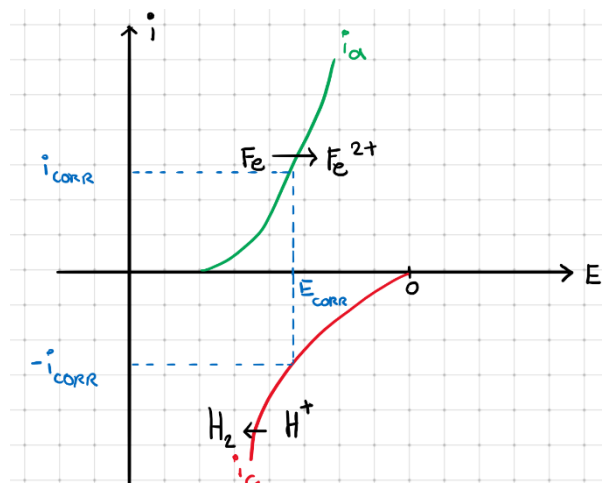
Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Éditeur (année)	ISBN
Redox	Cachau-Hereillat		
L'oxydoréduction	J. Sarrazin		
Chimie Tout-en-Un PC/PSI		Dunod	

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p>Pré-requis : Diagrammes de Pourbaix, Cinétique électrochimique</p> <p>Introduction : Définition corrosion humide : détérioration d'un métal par le milieu aqueux.</p> <p>Exemples de la vie courante, protection contre la corrosion.</p> <p>2'</p> <p>I/ Corrosion uniforme</p> <p>Toute la surface du métal est corrodée de la même manière.</p> <p>1) Étude thermodynamique</p> <p>Diagramme E-pH du Fer et de l'aluminium</p> <p><u>Zone d'immunité</u> : métal au degré d'oxydation 0</p> <p><u>Zone de corrosion</u> : ions issus du métal</p> <p><u>Zone de passivation</u> : hydroxydes ou oxydes</p> <p>Exemple : - Fe₂O₃ (rouille) poreuse ; Al₂O₃ (alumine) protège</p>

2) Étude cinétique (7')

a) Corrosion acide

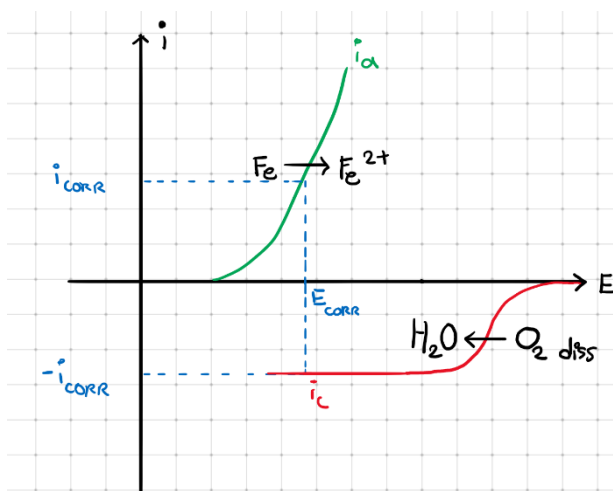
Oxydants : protons



Approximation de Tafel pour obtenir expérimentalement l'intensité de corrosion.
(Expérience 1)

$E_{\text{corr}} = -0.263\text{V}$; $I_{\text{corr}} = 0.22\text{A}$

b) Corrosion neutre dans une eau aérée (19')



II/ Corrosion différentielle (21')

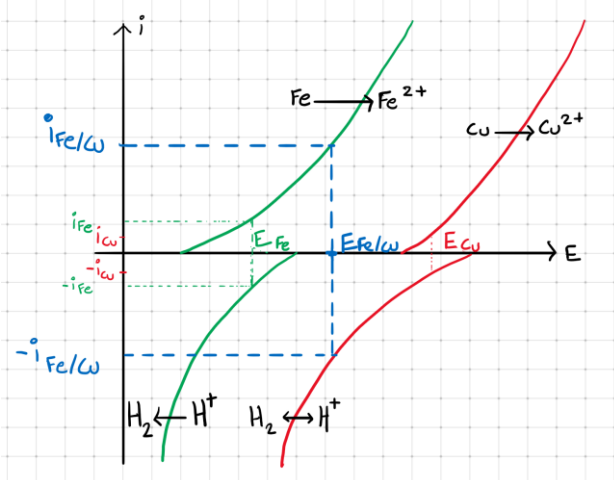
Expérimentalement c'est cette corrosion qui a lieu majoritairement.

La corrosion s'exerce différemment selon les différentes zones du système.

1) Corrosion galvanique

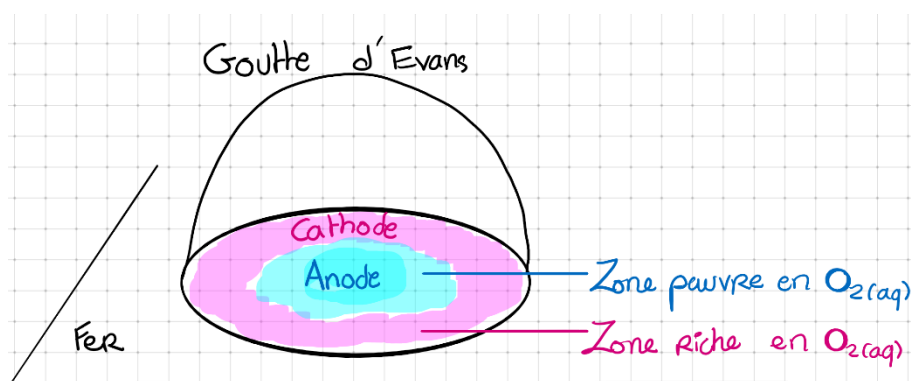
2 métaux en contact : un sert d'anode, l'autre de cathode

(Expérience 2)



2) Aération différentielle (26')

Goutte d'Evans :



(Expérience 3)

III/ Protection contre la corrosion (28')

On peut protéger un métal de la corrosion avec un recouvrement de peinture ou de plastique, mais si le plastique est rayé, il y a corrosion cavernieuse, pour éviter ça :

1) Electrozingage (30')

Revêtement de zinc effectué par électrolyse

Expérience 4 :

Arrêt de l'électrolyse et du chrono simultanément.

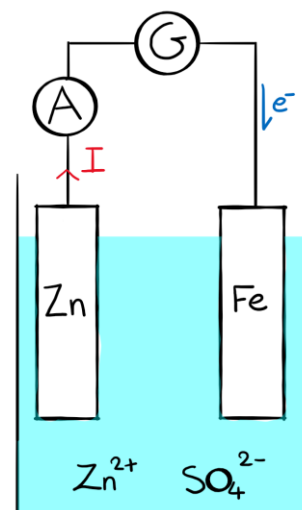
$Dt = 1986s$; $I = 1.026A$; $Dm = 0,6g$

Rendement faradique = 0.86

Habituellement de l'ordre de 0.9

Zn protège le fer et se corrode 25 fois moins vite, d'où

l'efficacité du revêtement.



2) Anode sacrificielle : (remplacé par une phrase pour finir dans les temps)

Tant qu'il reste du zinc sur le fer, le zinc sert d'anode sacrificielle

Conclusion : (39')

CPGE la corrosion est vue en approche documentaire, intéressant pour la culture scientifique, et surtout revoir l'aspect thermodynamique et cinétique de l'électrochimie avec des applications concrètes du quotidien et dans l'industriel.

(40')

Questions posées

Corrosion humide, autre type ?

- Corrosion sèche à haute température en industrie par exemple.

Diagramme potentiel-pH, convention de tracé à 10^{-6} mol/L ?

A partir de cette concentration d'ions dans la solution, on estime qu'il y a corrosion

Du coup dans la nature, sous quelle forme on trouvera le fer ?

Superposition diagramme stabilité de l'eau. Fer et aluminium ne sont pas stables thermodynamiquement en contact avec l'eau car pas d'intersection des zones de stabilité. Le fer sera rouillé et l'aluminium sera recouvert d'une couche d'alumine.

Couche protectrice sur l'aluminium ?

Couche de passivation, cet oxyde s'appelle l'alumine

Une idée de l'épaisseur de cette couche ?

0.1 ou 0.5 micromètre, quelques molécules seulement

Épaisseur suffisante pour protéger l'aluminium ?

En pratique continue à se corroder mais à une vitesse très faible car la couche est extrêmement imperméable.

Donc quand on a de l'aluminium avec une couche d'aluminium, on lui fait subir aucun traitement ?

Absolument, se protège toute seule.

On effectue parfois un traitement pour augmenter l'épaisseur de la couche d'alumine par électrolyse.

Définition du potentiel de corrosion ?

Lorsque l'intensité observée est nulle : on observe la somme des intensités anodiques et cathodiques et le potentiel correspond à l'annulation de cette courbe.

Potentiel de corrosion est un équilibre ?

Non car il va évoluer avec la composition du milieu.

Donc définit comment ?

Potentiel mixte

Montage à 3 électrodes, pourquoi ?

3 électrodes pour avoir indépendamment l'intensité et la tension mesurée.

Le voltmètre a une impédance significative donc on ne peut pas y faire circuler une intensité.

Choix des électrodes :

Électrode de travail : fer car c'est le potentiel de corrosion qu'on cherchait

Électrode de platine inerte et ne se corrodera pas

ECS potentiel stable

Rôle de la contre électrode ?

Elle plonge dans l'eau et permet d'imposer une tension par le biais du générateur

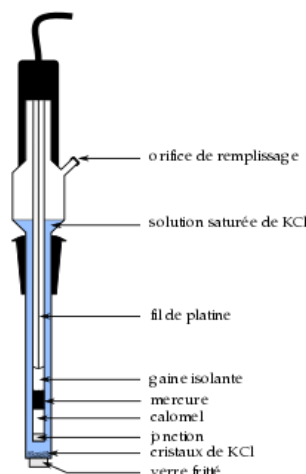
Pourquoi on veut que l'ECS ne soit pas traversée par une intensité ?

Sinon l'électrode de référence n'aura pas un potentiel constant

Pourquoi c'est important d'avoir un potentiel constant à l'ECS ?

Parce que le potentiel n'est pas défini de manière absolu, il faut le mesurer par rapport à une référence

Expliquer le fonctionnement d'une électrode au calomel saturé ?



De quoi est composé votre solvant ?

Eau et acide sulfurique, pour avoir de la corrosion en milieu acide et parce que j'avais la valeur tabulée que dans ces conditions.

Si on voulait le faire en pH neutre, on mettrait que de l'eau ?

On mettrait aussi du NaCl pour que l'eau soit assez conductrice pour réaliser l'électrolyse

Qu'est-ce que la chute ohmique ? Comment l'éviter ? En pratique ?

Résistance de l'eau, séparer la contre électrode et l'électrode de travail pour l'éviter

Pour limiter chute ohmique on minimise la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de contrôle et on utilise un électrolyte support.

Courbe I(E) en milieu neutre aéré, pourquoi on a un palier de

diffusion ?

Le palier de diffusion dépend de la concentration en O₂ dissous et de son arrivée sur la plaque. Graphique du potentiel de corrosion en fonction de la distance à l'électrode, avec le palier de diffusion dans le cas d'un gradient affine.

Courbe I(E) d'une plaque de fer plongeant dans une solution acide ?

Même graphique que dans la leçon mais avec en plus le mur du solvant qui est limitant.

On peut voir le phénomène de passivation sur une courbe intensité-potentiel ?

On pourrait le voir pour un système lent : graphique pour un système lent avec la « bosse » de passivation

La valeur du potentiel pour lequel on retrouve un potentiel nul, on l'appelle comment ?

Potentiel de Flade

Couple lent et couple rapide ?

On les différencie par la tangente à l'intensité nulle

Comment on qualifie cette tangente ?

Surtension

Quels sont leurs origines ?

Barrière énergétique où le solvant est trop inerte pour changer la structure de ce qu'on souhaite oxyder ou réduire.

Origine des surtensions : adsorption et réorganisation différente près de l'électrode

Corrosion galvanique, le fer s'oxyde plus rapidement avec du cuivre en contact ?

Graphique pour le fer seul, l'intensité de corrosion est plus faible qu'avec le cuivre. Et il y a un lien entre l'intensité de corrosion et la vitesse de corrosion.

Lien entre ces deux grandeurs ?

$v = d[Fe^{2+}]/dt$ proportionnel à $I/2F$

Parfois on ne parle pas d'intensité de corrosion mais de densité surfacique de corrosion, qu'est-ce que c'est ?

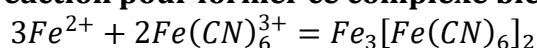
$dI = j dS$

j_{corr} est tabulable car intensive, contrairement à l'intensité

Expérience avec le gel d'Agar Agar et le clou, précipité bleu ?

Clou de fer enroulé de cuivre, autour du cuivre : rose
anode Fe^{2+} réagit avec l'hexacyanoferrate pour former du bleu de Turnbull

Donner l'équation de la réaction pour former ce complexe bleu :



Vous connaissez un complexe bleu ressemblant ?

Bleu de prusse

A quoi est due cette couleur bleue ?

C'est un complexe, transitions

Mais deux centres métalliques ?

La couleur vient des transitions métal-métal entre les centres métalliques.

Est-ce que c'est toxique ?

Cyanure donc probablement toxique

Le cyanure est toxique ?

Extrêmement toxique car forme un complexe avec l'hémoglobine au lieu qu'elle se complexe avec du dioxygène, donc risque d'asphyxie.

Et là aussi dangereux ?

Pas volatile car cyanure dans l'eau, par contre en solution acide il peut y avoir dégagement gazeux d'acide cyanhydrique... travailler sous hotte

Le cyanure complexé n'est pas toxique. Le bleu de Prusse n'est pas toxique contrairement au bleu de Turnbull.

Influence du pH sur la corrosion ?

Diminution du pH accélère la réaction de corrosion

Pourquoi utiliser un gel agar-agar, de quoi est-il composé ?

Pour s'assurer que la diffusion et convection soit vite fixées, ainsi on peut les déplacer sans soucis, et plus facile à montrer.

Agar agar est une algue, le gel est composé de NaCl, hexacyanoferrate et phénolphtaléine.

Pourquoi utiliser du NaCl ?

Pour que la solution soit conductrice comme toute à l'heure.

Quels sont les facteurs aggravants la corrosion ?

Près de la mer, l'air marin est un facteur aggravant avec plus d'halogènes dans l'air ce qui accélère la corrosion. C'est pour ça que les problèmes de corrosions sont d'autant plus problématiques avec les bateaux

Oui et les inhomogénéités, un gradient de température ou de dioxygène

Où on observerait le plus de corrosion sur un bateau ?

Aux endroits plus usinées du bateau, moins uniformes où la corrosion est plus forte. Oui, et c'est la quille du bateau qui se corrode le plus car dans l'eau

Lorsqu'on utilise un morceau de zinc pour qu'il se corrode à la place du bateau, comment ça s'appelle ?

Protection par anode sacrificielle

Différence anode sacrificielle et protection galvanique ?

Galvanique : si le fer n'est initialement pas en contact avec l'eau et protégé par le recouvrement par un autre métal, si ce métal est griffé il devient alors une anode sacrificiel car le fer est à nouveau en contact avec l'eau.

Si on fait la même chose mais avec du cuivre au lieu du zinc ?

Dès que c'est griffé, le fer est corrodé à la place du cuivre, il y a corrosion caverneuse dans le fer, accélérée par la corrosion galvanique.

Peinture ou plastique comme protection ?

Pareil, à la moindre griffure, corrosion caverneuse

Comment vous avez choisi le potentiel pour l'électrozingage ?

On veut éviter les dégagements gazeux trop importants de dihydrogène et de dioxygène donc pas trop élevé, mais on veut quand même des résultats exploitables. Un bon compromis est de choisir entre 0,6 et 1 A.

Ce serait bien de le justifier avec une courbe intensité-potentiel justement.

Vous avez agité pour l'électrozingage ?

C'était bien de ne pas agiter, pour ne pas risquer de retirer le dépôt électrolytique.

Qu'est-ce qu'il y a dans le bécher de l'électrozingage ?

Solution de sulfate de zinc qui permet d'amener des ions Zn^{2+} sur la plaque de fer et quelques morceaux de zinc solide qui sont tombés après réaction.

Vous êtes à quel pH ?

Légèrement basique car les seuls ions qui interviennent sont les ions sulfates qui sont des bases faibles

Quel risque si on est à un pH trop basique ?

On risque de former de l'hydroxyde de zinc

Autre technique que l'électrozingage pour protéger avec du zinc ?

La galvanisation, où on plonge une plaque de fer dans du Zinc fondu, on retire la plaque et le zinc se solidifie sur le fer.

Commentaires

C'était une très bonne leçon, le plan est bon. C'est bien de parler de l'aspect thermodynamique et des courbes intensité-potentiel puisque ça permet d'exploiter des outils déjà vus dans des cours précédents dans des cas plus concrets.

Il aurait fallu contextualiser en donnant des chiffres sur la corrosion, parler des coûts que ça engendre.

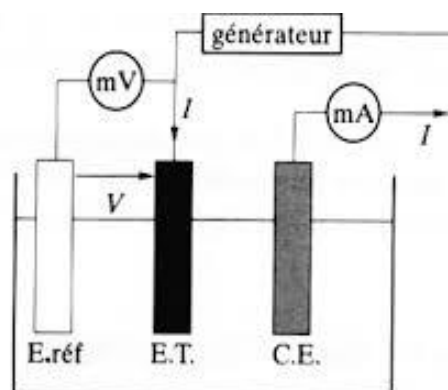
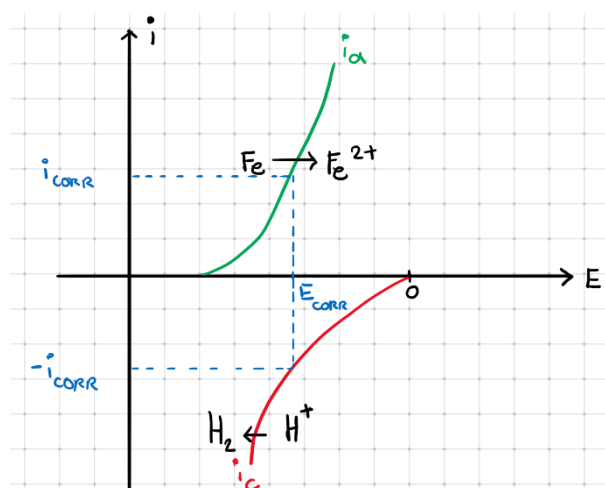
C'est bien d'avoir déterminé un courant de corrosion dans l'approximation de Tafel, et la phase d'entretien était bien gérée.

Expérience 1 - Titre : Mesure d'un courant de corrosion dans l'approximation de Tafel

Référence complète : L'oxydoréduction, J. Sarrazin, p.294

But de la manip :

Mesure d'un courant de corrosion et montage à 3 électrodes :



Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Réalisé dans de l'acide sulfurique à 0.5M pour être en corrosion acide et adapter l'expérience aux valeurs tabulées trouvées en ligne.

Et contrôler le pH pour ne pas former l'hydroxyde de zinc

Difficulté sur la modélisation pendant le passage, utilisation de la valeur obtenue en préparation.

Phase présentée au jury :

En préparation, la courbe intensité potentiel a déjà été réalisée, ainsi que le passage au logarithme et les deux régressions linéaires loin du potentiel de corrosion. Devant le jury, un point est rajouté devant le jury, la difficulté étant de garder toujours la même surface d'électrode dans la solution, et le changement de température entre les deux salles.

Durée de la manip : 8min

Expérience 2 - Titre : Mise en évidence de la corrosion différentielle

Référence complète : Redox, Cachau-Hereillat, p. 166

Équation chimique et but de la manip :

Mettre en évidence la corrosion différentielle à l'aide de différents métaux : fer, cuivre, magnésium avec une solution d'agar-agar.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Pour la préparation de la solution d'agar-agar, nous avons modifié les quantités de colorants pour obtenir un rendu visuel optimal.

Pour environ 400mL de NaCl, nous ajoutons 1.5mL d'hexacyanoferrate et 30 gouttes de phénolphtaléine.

Il faut faire chauffer la solution suffisamment longtemps (poursuivre après les premières vapeurs) jusqu'à dissolution de l'agar-agar pour que le gel se forme bien lors du refroidissement, mais attention l'agar se dégrade à haute température.

Attention à bien disposer les clous avant de verser le gel !

Phase présentée au jury :

Présentation des boîtes de pétri et interprétation.

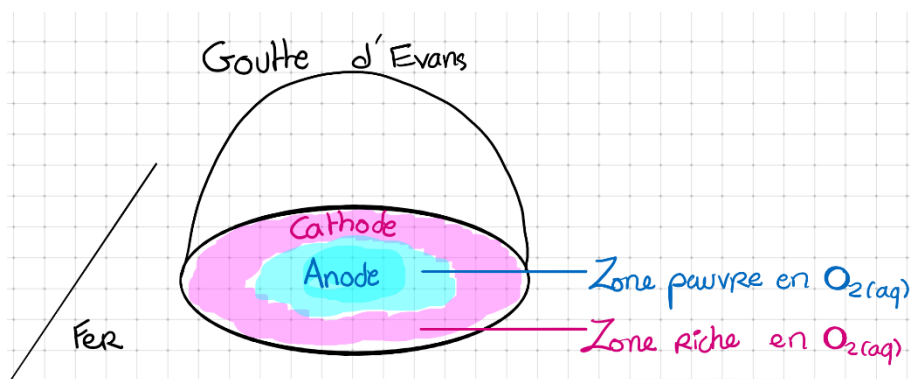
Durée de la manip : 0 pendant la leçon, interprétation intégrée aux explications de cours

Expérience 3 - Titre : Goutte d'Evans

Référence complète : Redox, Cachau-Hereillat, p. 167

Équation chimique et but de la manip :

Mettre en évidence l'aération différentielle



Phase présentée au jury :

Une préparée avec du gel agar-agar, il est difficile d'obtenir un bon résultat

Une autre refaite devant le jury sans agar agar, mais ne peut être observée en direct, ou bien si le jury se lève.

Durée de la manip : 1min

Expérience 4- Titre : Protection contre la corrosion par électrozingage

Référence complète : Redox, Cachau Hereillat, p. 167 et 278

Équation chimique et but de la manip :

Mettre en évidence la protection contre la corrosion par dépôt électrolytique de zinc sur une plaque de fer, et détermination du rendement faradique.

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Nous avons mélangé les deux références données pour croiser les protocoles et avoir une manipulation quantitative.

Commentaire éventuel :

La difficulté est ici de sécher la plaque sans perdre de zinc (diminution du rendement) et sans eau (fausse la valeur de la masse et donc du rendement) nous avons essayé au sèche-cheveu :

Le résultat est bien meilleur avec séchage, mais il faut savoir que malgré tout la valeur obtenue pendant la leçon reste bien meilleure que ce que l'on peut attendre en général (coup de chance).

Phase présentée au jury :

L'expérience d'électrozingage est lancée avant le début de la leçon, pour pouvoir la faire durer suffisamment longtemps. Deux étapes présentées devant le jury :

- détermination du rendement faradique en séchant au sèche-cheveu la plaque de fer, puis peser la masse finale
- démonstration de la protection contre la corrosion en déposant la plaque dans une boîte de pétri avec de la solution NaCl, hexacyanoferrate et phénolphtaléine.

Durée de la manip : 8min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Qu'est-ce qu'un bon citoyen ? En quoi le cours de physique-chimie forme un bon citoyen ?

Réponse proposée :

Un bon citoyen est un citoyen qui à l'âge adulte est capable de remplir ses devoirs et connaître ses droits. Il a un esprit critique, peut réfléchir par lui-même, comprendre l'impact de son comportement politique et citoyen, et éviter de tomber dans les théories du complot.

Les raisonnements tenus en cours de physique-chimie donnent une méthodologie de réflexion et illustrent la remise en cause des hypothèses au cours de l'histoire. Les cours de physique chimie forgent aussi un esprit critique sur des données scientifiques et une culture scientifique nécessaire.

De plus, les TP permettent de faire travailler en équipe les élèves et leur apprendre à collaborer, et la classe de physique-chimie est aussi un lieu de vie où l'on apprend les règles de société et de comportement dans le domaine publique.