

LC25: Corrosion humide des métaux

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Réactions d'oxydoréduction
- Diagrammes E-pH
- Courbes intensité-potentiel
- Electrolyse (rendement faradique)

REFERENCES :

[1] Blabla

Affichage titre leçon sur slide 1

Introduction :

Montrer slide 2

- La corrosion représente un défi industriel majeur. En effet le coût engendré par les dégradations dues à la corrosion est de l'ordre de dizaines de milliards d'euros par an à l'échelle mondiale.
- Aujourd'hui, plus de 20% de la production mondiale de fer sert à remplacer des structures rouillées.
- Il s'agit d'un enjeu est à la fois économique, écologique (réduction de la matière première employée) mais est aussi sécuritaire (stabilité dans le temps des structures).
- Dans cette leçon, nous allons utiliser la chimie pour comprendre le phénomène de corrosion et trouver des moyens de s'en protéger.

I. Description du phénomène de corrosion

a) Définitions

Définition (corrosion humide) : La corrosion humide d'un métal ou d'un alliage est l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal (ou un alliage) tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs en solution.

- On pense tout de suite à la corrosion humide en solution aqueuse (due à la pluie, l'humidité, l'immersion dans l'eau de mer...).
- Il existe deux types de corrosions :

- La **corrosion uniforme** : Dans ce cas, l'intégralité d'une pièce métallique est corrodée de façon parfaitement homogène sur toute sa surface. La réaction engagée est un transfert direct des électrons du réducteur (métal) vers l'oxydant.

- La **corrosion différentielle** : De manière générale dans une réaction électrochimique, il y a toujours une anode (siège de la réaction d'oxydation et une cathode (siège de la réaction de réduction). Au cours de la corrosion, le métal se fait oxyder, il joue donc le rôle d'anode. Dans le cas de la corrosion différentielle, certaines parties de la surface sont protégées et constituent des zones cathodiques où l'oxydation n'a pas lieu.

- Notons que la corrosion uniforme est une situation plutôt rare comparativement à la corrosion différentielle.

Transition : La corrosion d'un métal est un phénomène d'oxydoréduction. Par conséquent, à la fois les aspects thermodynamique (diagrammes potentiel-pH) et cinétique (courbes intensité-potentiel) de l'oxydoréduction sont à considérer.

b) Aspects thermodynamiques

- Nous mettons dans un tube à essai un morceau de laine de fer ($Fe_{(s)}$).
- Ensuite, on ajoute de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré jusqu'à recouvrir complètement la laine de fer. Le pH de la solution est environ égal à 0.
- On montre la vidéo youtube entre la 25^{ème} seconde et 1 min 20 (éventuellement accélérer) :
<https://www.youtube.com/watch?v=DTVtZ1qyYkA>
- On voit des bulles se former à la surface du fer. Un test à l'aide d'une allumette incandescente nous permet alors d'identifier le gaz formé comme étant du dihydrogène H_2 .
- Si on faisait la même expérience mais en milieu basique (avec de la soude par exemple), ce dégagement de gaz n'aurait pas été observé.

Explication manip : (Corrosion du fer en milieu acide)

- Tout est expliqué dans le corps du texte et dans la vidéo (l'expliquer mais en pas mettre le son)

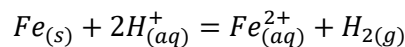
EXPERIENCE 1

- Nous allons exploiter les diagrammes potentiel-pH (ou diagrammes de Pourbaix) pour expliquer toutes ces observations.

Montrer sur le slide 3 les diagrammes E-pH du fer et l'eau superposés

- Si la question est posée : La concentration de tracé du diagramme est prise égale à $C_{tracé} = 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ car on s'accorde pour dire qu'un métal subit un processus de corrosion à partir du moment où il donne naissance à des substances solubles en concentration supérieure à $10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$.

- D'après le diagramme E-pH, à pH acide, les domaines de l'eau et du fer solide sont disjoints, les deux espèces sont donc susceptibles de réagir de la manière suivante :



- On comprend pourquoi du dihydrogène a été observé pendant l'expérience. Il s'agit ici d'une corrosion uniforme.

- Seulement, en milieu basique, le fer réagit également avec l'eau pour former un oxyde de fer solide et pourtant, le dégagement de dihydrogène n'a pas été observé.

- Comment expliquer ceci ?

- Il existe plusieurs domaines dans le diagramme E-pH du fer (voir slide 3) :

- Le **domaine de corrosion** : Si le potentiel et le pH appartiennent à cette zone, un ion soluble issu du métal est alors stable. Le métal est « rongé » de manière continue (voir fin de la vidéo où il n'y a plus du tout de laine de fer)
- Le **domaine d'immunité** : Si le potentiel et le pH appartiennent à cette zone, le métal n'est pas attaqué.
- Le **domaine de passivation** : Si le potentiel et le pH appartiennent à cette zone, le métal a subi une première corrosion uniforme et s'est recouvert d'une couche d'oxyde solide adhérente et éventuellement imperméable.

- En pH basique, le fer a formé un oxyde qui a recouvert partiellement sa surface et qui a fortement ralenti la réaction, ce qui explique pourquoi aucun dégagement gazeux n'a été vu en un temps court.

- On peut donner un autre exemple de passivation : le vert-de-gris (oxyde de cuivre $2\text{Cu(s)} + \text{O}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{(s)}$) observable sur les statues en bronze (étain+cuivre) ou sur le toit de l'opéra Garnier (montrer slide 4).

Transition :

Montrer le slide 5

- Sur le slide est représenté le diagramme E-pH du zinc superposé à celui de l'eau. On voit que le zinc solide et l'eau appartiennent à des domaines disjoints, on s'attend donc à ce qu'il y ait corrosion. Cependant, en milieu acide, on ne l'observe pas car il y a un blocage cinétique.

c) Aspects cinétiques

Montrer le slide 6

- Sur la gauche sont représentés les courbes intensité-potential du couple Fe^{2+}/Fe et du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur le fer. On voit que la surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur le fer est assez faible pour qu'à un potentiel mixte il existe un courant non nul, et donc que la réaction soit en train de se faire. On comprend la cinétique de la corrosion humide du fer en milieu acide.

- Sur la droite sont représentés les courbes intensité-potential du couple Zn^{2+}/Zn et du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur le zinc. On voit que la surtension cathodique du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ sur le zinc est telle qu'il n'existe pas de potentiel mixte pour lequel le courant n'est pas nul (on rappelle que le potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ est égal à 0, de telle façon que la réaction est tout de même favorable thermodynamiquement). On comprend grâce aux courbes intensité-potential que la corrosion humide du zinc en milieu acide est bloquée cinétiquement et c'est pourquoi elle n'est pas observée.

ATTENTION : CECI SUPPOSE DU ZINC PUR **EN MILIEU ACIDE !!!**

Transition : Dans la suite, nous allons utiliser les outils développés dans cette partie pour décrire la corrosion différentielle, bien plus commune que la corrosion uniforme.

II. Les différents types de corrosion différentielle

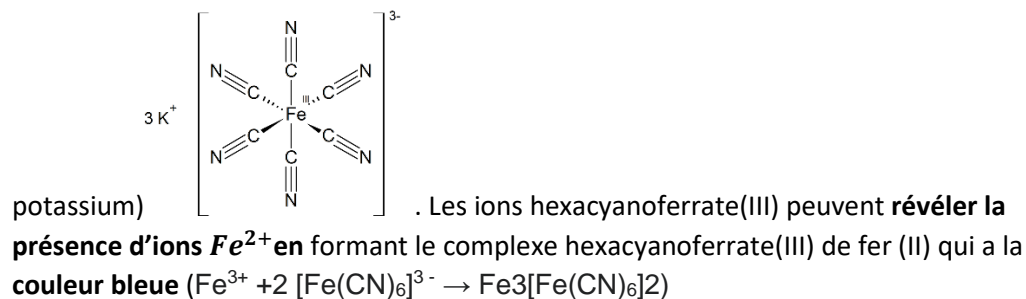
a) Mise en évidence

- On prépare une solution composée de :

- 100 mL de solution à 3% de chlorure de sodium ($NaCl$)
- 3 gouttes de solution à 1% de phénolphtaléine dans l'éthanol. L'intérêt de cet indicateur coloré est qu'il devient rose en milieu basique. Ici cela va permettre de mettre en évidence l'apparition d'ions HO^- étant donné que le milieu est neutre avant réaction.

Couleurs de la phénolphthaléine	forme acide incolore	zone de virage ² pH 8,2 à pH 10,0	forme basique rose
---------------------------------	-------------------------	---	-----------------------

- 1 mL de solution à 0,1 mol/L d'hexacyanoferrate(III) de potassium (ou ferricyanure de



- Dans une boîte de Pétri. On recouvre alors un clou en fer de la solution qui vient d'être préparée.

Explication manip : (Zones d'écrouissage d'un clou)

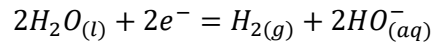
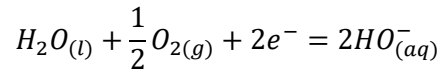
- Voir corps du texte et slide 8.

EXPERIENCE 2

Montrer slide 7

- Au bout de quelques heures, on observe que la tête et la pointe du clou sont entourées d'un halo bleu (traduisant la formation d'ions Fe^{2+}) alors que la tige est entourée d'un halo rose (traduisant la formation d'ions HO^-).

- Que s'est-il passé ? Si on regarde le diagramme potentiel pH du fer superposés à celui de l'eau présenté en début de leçon, on voit que le fer peut s'oxyder ($Fe_{(s)} = Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$) en réagissant avec l'eau mais aussi avec le dioxygène dissous dans l'eau. Il y a donc deux réductions possibles :



- Le fer s'oxyde en $Fe_{(aq)}^{2+}$ en réagissant à la fois avec l'eau et avec le dioxygène.

- La différence avec l'expérience introductive est qu'ici, l'attaque ne se fait pas de manière uniforme, on a une **corrosion différentielle**.

Montrer slide 7, expliquer que l'oxydation du fer a lieu au niveau de la tête et de la pointe, car ce sont les zones qui ont été les plus travaillées, usinées, et pour laquelle la structure cristallographique a été malmenée. Les électrons libérés dans le métal par la réaction d'oxydation vont alors être transportés jusqu'à la tige du clou pour réduire l'eau et le dioxygène. Dans la solution la conduction du courant est assurée par Na^+ et Cl^- .

- On a désormais une réaction électrochimique : on n'a pas de transfert direct des électrons du réducteur vers l'oxydant.

- On forme de cette façon des **micropiles** et le passage du courant et donc la cinétique de la réaction est favorisée par la présence d'électrolytes supports (Na^+ et Cl^-). On a artificiellement recréé une « eau de mer ».

b) Corrosion par aération différentielle

Montrer le slide 8

- Considérons la coque d'un navire en fer. Celle-ci baigne dans l'eau salée.

- A la ligne de flottaison, la concentration en dioxygène est plus élevée qu'en profondeur. Ainsi, la réduction du dioxygène se fait sur la coque mais à proximité de la surface. En revanche et inversement, l'oxydation du fer se fera là où la réduction a le moins de chance de se produire, soit en profondeur, où la concentration en dioxygène est la plus faible.

- On vient d'expliquer pourquoi la corrosion de la coque des bateaux se fait plus en profondeur qu'à la surface.

c) Corrosion galvanique

- La corrosion dite **galvanique** apparaît quand on met deux métaux différents en contact.

- Expliquons de quoi il retourne sur un exemple : la structure de la statue de la liberté.

- La structure de la statue est constituée de lames de cuivre fixées à une armature en fer.

Montrer le slide 9 qui montre les courbes intensité-potentiel des couples Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu , H_2O/H_2 sur le fer et H_3O/H_2 sur le cuivre

- On voit que l'oxydation du fer par réduction de l'eau (en pratique de l'oxygène également...) sur le cuivre !

- De manière générale, lorsque deux métaux sont mis en contact, c'est le plus réducteur qui se corrode.

Transition : Maintenant qu'on a compris comment fonctionnait le phénomène de corrosion et qu'il pouvait être une cause de nombreux soucis, nous allons voir de quelle manière on peut s'en affranchir.

III. Stratégies de protection contre la corrosion

a) Protection par revêtement

- Disposer un revêtement qui ne s'oxyde pas sur le métal en proie à la corrosion est la méthode la plus simple à laquelle on peut penser.

- On distingue deux types de revêtements :

- Les **revêtements non métalliques** (émail, peinture, vernis, film plastique...). Pour la peinture et le vernis on peut penser à la carrosserie des voitures ou aux ameublement d'extérieur.
- Les **revêtements métalliques** : on recouvre l'objet d'un métal résistant mieux à la corrosion.

- Pour ce qui est des revêtements métalliques, on peut par exemple protéger le fer de la corrosion en le recouvrant de zinc. En effet, dans un air humide, le zinc s'oxyde en surface (se passive) et forme une couche d'hydrocarbonate de zinc $(Zn(OH)_x(CO_3)_y)$.

- Environ 40% de la production française de zinc sert à protéger contre la corrosion !

- Dès le milieu du XIX^{ème} siècle, on trempait le fer dans du zinc fondu pour le protéger de la corrosion.

- Aujourd'hui on réalise ce qu'on appelle un **électrozingage**.

Montrer slide 10

Explication manip : (Electrolyse d'une solution de sulfate de zinc)

3 D.18 Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc, ZnSO_4
(rendement faradique)

Durée : Préparation 30 à 60 min¹
Manipulation 10 min


Bibliographie : [38]²


Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - reconnaître des électrodes ; - utiliser un multimètre.	- Déterminer la valeur du faraday ; - mettre en évidence l'influence d'une réaction parasite.	- Courant $i = f(V)$ - Électrolyse

Matériel	Réactifs
Tube en U muni de sorties à gaz bouchons adaptables au tube en U électrodes en plomb et en aluminium générateur de courant ampèremètre voltmètre chronomètre	H_2SO_4 , acide sulfurique, solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, solution à $\approx 200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique,

Principe
L'électrolyse de la solution de sulfate de zinc sur électrodes d'aluminium et de plomb conduit, à la cathode, à un dépôt métallique de zinc (réduction des ions Zn^{2+}) et à un dégagement de dihydrogène (réaction parasite de réduction de l'eau). Le but est de peser l'électrode en aluminium afin de déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.

Mode opératoire

a) Préparation de l'électrolyse 
Peser la cathode (plaque d'aluminium).
Dissoudre environ 20 g de sulfate de zinc dans 100 mL de solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique. Introduire cette solution dans le tube en U, disposer les électrodes, en prenant soin de faire passer l'électrode en aluminium à travers le bouchon.

b) Réalisation de l'électrolyse 
Brancher l'ampèremètre en série. Électrolyser la solution³, en déclenchant le chronomètre, pendant 30 à 60 min, sous un courant d'environ 0,6 A.
En fin d'électrolyse, peser la cathode bien sèche mais... sans enlever de dépôt de zinc.
À partir de la variation de masse de la cathode calculer le rendement faradique de l'électrolyse.

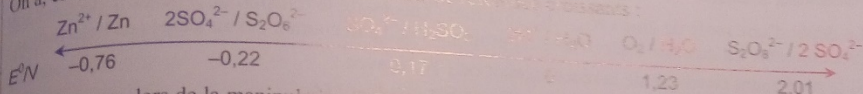
¹ Compte tenu de la durée de l'expérience.
²

i

Compléments théoriques

Lors de toute électrolyse, il faut recenser toutes les espèces susceptibles d'être oxydées ou réduites.

On a, en milieu acide, dans l'ordre des potentiels de réduction croissants :



Nous avons vu, lors de la manipulation 3 D.10, p. 245, que les ions sulfate ne peuvent être oxydés, sur anode de platine, que si le courant atteint une certaine intensité. En fait, la cinétique de réduction des ions sulfate est si lente qu'ils ne participent pas aux réactions aux électrodes¹. Restent les espèces réductibles, Zn^{2+} et H_2O , dont la thermodynamique prévoit que c'est H_2O qui devrait être réduite en premier lieu. Sur électrode d'aluminium, LOURIÉ, [65], p. 528, annonce, pour le couple $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ (solution à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique) une surtension de $-0,296 \text{ V}$ pour une densité de courant de $0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. C'est la seule valeur indiquée mais c'est aussi l'une des plus fortes de surtensions parmi celles que cet auteur indique pour cette densité de courant. De ce fait, le potentiel de réduction du couple $2\text{H}^+ / \text{H}_2$ devient inférieur à celui du couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$.

La figure 3 D.18a rend compte de cette inversion des potentiels sur cathode d'aluminium et des réactions qui se produisent. Cependant, les courbes relatives à la réduction de l'eau et des ions Zn^{2+} ne sont pas suffisamment séparées pour que seule la réduction de l'eau intervienne. Par suite, le calcul de la valeur du faraday à partir de la seule masse de zinc déposée sur la cathode est sous évaluée du fait de la réaction parasite de réduction de l'eau.

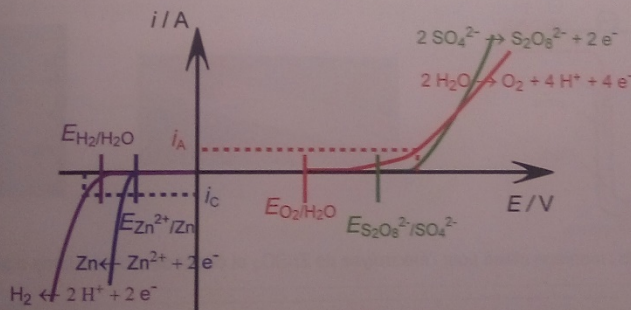
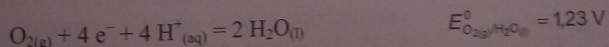


Fig. 3 D.18a : courbe $i = f(V)$ lors de l'électrolyse de ZnSO_4 sur cathode d'aluminium et anode de plomb.

En résumé :

À l'anode, électrode en plomb, on observe l'oxydation de l'eau selon la réaction d'équation stoechiométrique :



À la cathode, électrode en aluminium, on observe deux réactions :

- réduction du zinc selon la réaction d'équation : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$;

- réduction de l'eau (réaction parasite) selon la réaction d'équation :



¹ Selon [90], p. 245. Nous n'avons pas trouvé de valeur de surtension de l'oxygène sur le plomb.

EXPERIENCE 3

- En pesant l'électrode d'aluminium avant et après l'électrolyse on peut déterminer le rendement

$$\bullet \text{Quantité maximale de Zn produite : } n_{\max} = \frac{2 I \Delta t}{\mathcal{F}}$$

$$\bullet \text{Rendement } \eta = \frac{n_{\text{mes}}}{n_{\max}}$$

faradique de l'électrolyse.

b) Protection par anode sacrificielle

Montrer slide 11

- Pour protéger le fer, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue le rôle de cathode en le reliant à un métal plus réducteur, comme le zinc. Il reçoit alors un courant d'électrons : l'eau (ou l'oxygène) est réduite à son contact sans que lui-même ne s'oxyde. Ceci peut être expliqué par les courbes $i = f(E)$ montrées en slide 10. En effet le courant de corrosion du zinc est bien supérieur à celui du fer, ainsi la corrosion du zinc se fait beaucoup plus vite, empêchant alors le fer de s'oxyder.

- Le métal le plus réducteur s'oxyde, et il est bien plus facile de le remplacer pour protéger des structures (**montrer slide 12 où l'on voit que des canalisations ou encore les coques des navires sont protégées de cette façon**).

Conclusion : La corrosion est un phénomène électrochimique qui apparaît généralement lorsqu'il existe des gradients (en concentration d'oxygène, en inhomogénéités...) dans le système. Elle ne peut être évitée mais la connaissance de l'oxydoréduction nous permet de la contrôler.

- Ouvrir sur la protection par courant imposé (faire des recherches...)

