

LC 26 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Léa Chibani

Correcteur : Clément Guibert

Date : 5/4/19

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Les notions correspondent au programme de deuxième année de prépa (PSI, PT ou MP : programmes identiques).

Les notions clefs me semblent donc être la corrosion, à définir et à interpréter thermodynamiquement et cinétiquement, les spécificités du cas de la corrosion humide et les différents types rencontrés (uniforme, différentielle) ainsi que la passivation.

Pour référence, des définitions IUPAC :

*Corrosion : An irreversible interfacial reaction of a material (metal, ceramic, polymer) with its environment which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment. Often, but not necessarily, corrosion results in effects detrimental to the usage of the material considered. Exclusively physical or mechanical processes such as melting or evaporation, abrasion or mechanical fracture are not included in the term corrosion.*

*Passive state : The passive state is characterized by a contiguous 'passivating film' of solid corrosion products separating the metallic phase from the adjacent electrolyte. Corrosion in the passive state involves growth of the passivating film and/or transfer of metal ions through the film into the electrolyte.*

Nous avons eu une discussion autour de cette dernière définition. Aussi, il me semble utile de revenir dessus ici, d'autant que la définition IUPAC permet de nuancer un peu tout ça.

On peut donc bien parler d'état passivé lorsqu'on forme thermodynamiquement un film passivant, qui, dans le cadre idéal présenté par Léa dans sa définition correspond à une passivation du métal qui ne peut alors plus se corroder. Cependant, comme l'explique la définition IUPAC, il est néanmoins possible dans certains cas de corroder davantage le métal même dans cet état (ce qui est contre-intuitif vu le nom choisi).

Pour des références en français, vous trouverez une définition simple de ces différents domaines dans les livres de PC édités par TEC & Doc et la nuance apportée pour les films passivants poreux et fragiles dans le Tout-en-un PC (éditions Dunod).

Il s'agit d'une leçon qui traite de matériaux : elle se prête donc extrêmement bien à la contextualisation et il faut donc veiller très régulièrement à y faire le lien avec des cas de la vie courante.

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

Le plan suivi me paraît tout à fait convenir, bien qu'il ne soit pas nécessaire de faire une partie par type de corrosion. Les expériences étaient bien adaptées mais auraient gagné à être davantage exploitées pour illustrer la leçon.

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- ce qui limite le rendement faradique, ce sont généralement des réactions parasites ou une mauvaise pesée, par exemple du métal déposé qui se décroche ou d'une plaque pas bien séchée. On trouve dans la littérature ou sur internet la mention que les rendements faradiques qu'on obtient sont généralement supérieurs à 80%, voire même de l'ordre de 95%, selon les dispositifs étudiés.

- à propos du fait que les milieux salins sont des facteurs aggravants, deux explications principales sont rapportées dans la littérature, comme discuté pendant la séance : la conduction de la solution aqueuse est alors beaucoup plus importante (elle joue le rôle de pont salin dans la formation des micropiles de corrosion) et certains anions tels les chlorures jouent le rôle de ligands dans la formation de complexes qui contribuent à la destruction des couches passivantes.

- au sujet de l'aération différentielle, je n'ai trouvé aucun livre livrant une analyse claire et précise de la situation permettant de justifier proprement pourquoi la zone la moins riche en oxygène était le siège de l'oxydation de fer. Néanmoins, deux visions sont proposées dans les livres que j'ai pu consulter. La première est celle que je vous ai expliquée :

1) le milieu où l'oxygène est réduit, dont on comprend bien qu'il s'agit de la zone la plus riche en oxygène, voit son pH augmenter, faisant donc entrer le système dans une zone où la relative passivation du métal est favorisée par rapport à sa corrosion. La zone la plus pauvre en oxygène étant la plus éloignée de celle de pH élevé, elle sera donc le lieu où la passivation aura le moins lieu et où on pourra avoir corrosion du fer.

2) une autre explication consisterait à considérer le système comme une pile de concentration. En effet, la concentration en oxygène variant, la différence de potentiel de la solution est la plus grande entre la zone riche et la zone pauvre en oxygène. Pour tendre vers un équilibre global où tout est au même potentiel (métal et solution), l'oxygène va être consommé dans la zone riche en oxygène, abaissant ainsi le potentiel, tandis que le fer va être oxydé dans l'autre zone, relevant ainsi son potentiel.

Une expérience quantitative pour modéliser cette situation peut être faite à l'aide de la pile d'Evans, décrite dans de nombreux ouvrages.

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

N.B. : mes notes sont malheureusement lacunaires sur les expériences, n'hésitez pas à me demander de les compléter si j'en ai oublié.

#### Expérience 1 :

Vidéo d'expérience montrant la corrosion de clous dans différentes conditions

Expérience introductive tout à fait adaptée, à condition de revenir sur les différents cas tout au long de la leçon et, si possible, de proposer une méthode de protection adaptée.

Dans ce genre de cas où l'on montre une vidéo, il est important de pouvoir expliquer pourquoi l'expérience n'a pas été réalisée en préparation et de bien connaître les conditions expérimentales.

#### Expérience 2 :

Tracé de courbes intensité-potentiel

Ces courbes correspondent en effet au contenu de la leçon mais elles sont souvent un peu difficiles à obtenir et pas si faciles à utiliser. Je vous conseillerais donc de ne présenter cette expérience que si vous l'avez déjà faite dans l'année et que vous avez déjà une bonne idée de ce que vous voulez dire à son sujet.

### Expérience 3 :

Expériences qualitatives avec un clou dans l'agar-agar

Expérience extrêmement classique qui me semble très utile et permet bien d'illustrer ce qu'est une pile de corrosion.

### Expérience 4 :

Électrozingage

Cette manipulation rentre bien dans le programme. Il pourrait néanmoins être utile de mettre en place une expérience permettant de voir que le fer est bien protégé à l'issue de cette manipulation.

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

Question sur la laïcité, bien traitée dans la fiche 3 du vademecum joint à ces fichiers. Tous les cas pratiques ne sont évidemment pas à connaître par cœur, mais ils répondent tous à des principes communs qu'il est bon d'avoir en tête pour répondre aux questions.

Par ailleurs, la question plus générale du port de la casquette ou d'une capuche en classe, par exemple, est précisée par le règlement intérieur de chaque établissement, dans les limites d'une tenue acceptable sont souvent définies.

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Expériences :

Beaucoup d'expériences sont présentées dans le Sarrazin, et reprises dans d'autres ouvrages.

- goutte ou clous d'Evans pour l'aération différentielle,
- si l'anodisation de l'aluminium est choisie (CPE), on peut montrer que la couche d'alumine est isolante. Image de MEB dans article de BUP (2003, n° 851(1), 311sq) :

[http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID\\_fiche=14579](http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=14579)

- anode sacrificielle (notamment avec des clous),
- passivation dans  $\text{HNO}_3$  fumant (CPE, BUP : <http://bupdoc.udppc.asso.fr/textes/fichierjoint/0974/09740767.zip>),
- électrozingage (TPTP),
- mesure de potentiels mixte d'abandon, expériences de protection qualitatives (Girard).

Curieusement, je n'ai pas trouvé de courbes intensité-potentiel expérimentales dans les livres que j'ai pu consulter. Des courbes parmi les plus détaillées se trouvent dans le livre d'expériences de Girard.

### **Extraits de programmes :**

PSI, PT, MP :

Les caractéristiques générales des courbes courant-potentiel sont présentées sur différents exemples afin que les étudiants soient capables de proposer l'allure qualitative de courbes à partir d'un ensemble de données cinétiques et thermodynamiques fournies.

Ces courbes sont utilisées pour justifier ou prévoir le fonctionnement de dispositifs d'intérêt industriel, économique et écologique mettant en jeu la conversion énergie chimique-énergie électrique, qu'ils soient sièges de réactions d'oxydoréduction spontanées (piles électrochimiques, piles à combustibles, phénomènes de corrosion humide) ou forcées (électrolyseurs et accumulateurs).

<b>2. Phénomènes de corrosion humide</b>	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.  Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu. .	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : – revêtement ; – passivation ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : – la qualité de la protection par un revêtement métallique ; – le fonctionnement d'une anode sacrificielle.  <b>Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.</b>

LC 26 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Léa CHIBANI

Correcteur : Clément Guibert

date : 5 avril 2019

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
DUNOD CHIMIE MP/MP*			
Compétence prépa PSI/PSI*			
Cours de prépa perso			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u> : thermodynamique d'oxydoréduction, cinétique électrochimique, montage à 3 électrodes</p> <p><b>Introduction 1'30</b> Quels sont les facteurs responsables de la corrosion des métaux. Chiffre sur la corrosion dans le monde. Corrosion qui libère des ions métalliques polluants</p> <p><b>Généralités 5'</b> Définition de la corrosion : la corrosion humide des métaux correspond à l'oxydation d'un métal par un liquide (l'eau) Couples : <math>M^{n+}/M(s)</math> et <math>Ox/red \Rightarrow M(s) + Ox \rightarrow Red + M^{n+}</math></p> <p>Quels sont les facteurs de la corrosion ? SLIDE : 4 tubes à essai remplis d'eau+huile, eau+sel, eau et air où un clou a été placé On en conclut que l'air dissout est un facteur cinétique de corrosion, l'eau et les ions également Comprendre le phénomène de corrosion du point de vue thermo et cinétique.</p> <p><b>I) Corrosion uniforme 13'30</b> <b>1) Définitions</b> *Corrosion uniforme : toute la surface du métal est corrodée de façon uniforme Métaux qui ont une surface parfaite et qui trempe dans des mélanges réactionnels</p>

homogènes

## 2) Aspect thermodynamique de la corrosion

Etude d'un diagramme E-pH,  $c = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

Hyp : les espèces condensées ne sont pas corrodées

Montrer les trois domaines sur le diagramme : immunité, corrosion, passivité,

Définitions :

\*immunité : domaine d'existence thermodynamiquement stable du M(s)

\*corrosion : domaine d'existence des espèces dissoutes

\*passivité : domaine d'existence des espèces protectrices de la corrosion ex :  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$

Les domaines d'existence du Fer solide et du dioxygène solide sont disjoints : la thermodynamique favorise la réaction. Mais la cinétique peut s'opposer aux prédictions thermodynamiques.

MANIP : montage à 3 électrodes : détermination de la surtension du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur Zn. Réaliser une acquisition devant le jury : courbe d'oxydation et de réduction de  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

Utiliser les données obtenues et traitées en préparation : les expliquer (corrosion, réduction) Superposer la courbe de...

Conclusion : pour avoir corrosion, il faut avoir l'existence d'un potentiel mixte de corrosion

On vient d'étudier la corrosion uniforme, on va maintenant s'intéresser à des matériaux hétérogènes

## II) Corrosion différentielle 14'18

### 1) Définition

\*Une corrosion différentielle va avoir lieu lorsque le métal ou le milieu dans lequel il est plongé, a une hétérogénéité quelconque.

➔ Circulation d'électrons entre les deux zones hétérogènes : formation de micro-piles de corrosion (chaque zone hétérogène représente une électrode de la pile)

➔ Réduction au niveau de la cathode et oxydation au niveau de l'anode

**L'oxydation est anodique**

### 2) Piles de corrosion galvanique

\*hétérogénéité : les électrodes sont constituées de deux métaux différents

SLIDE : (expérience de prévue mais pas réalisée)

Explications thermodynamique (règle du gamma) des deux expériences avec en parallèle la courbe i-E

Conclusion : c'est le métal le plus réducteur qui se corrode

MANIP : clou dans un tube à essai

- Description du contenu

- Interprétation : rose à l'interface air/eau à cause de la phénolphtaléine témoigne de la réduction, bleu au fond, témoigne de l'oxydation

Conclusion : on a réalisé une pile à aération différentielle

Nécessité de protéger le fer, présent dans les canalisations...

## III) Méthodes de protection 6'

Entre deux métaux, c'est le plus réducteur qui va se corroder

### 1) L'électrozingage

\*électrozingage consiste à déposer du zinc solide sur l'électrode en fer, par électrolyse

MANIP : réaliser l'électrozingage (lancer la manipulation au début, s'assurer qu'on a une balance à disposition), présenter le rendement faradique

### Conclusion 1'

Il existe d'autres méthodes de protection (anode sacrificielle) + récapitulation des points essentiels de la leçon (2 types de corrosion et les échanges mis en jeu + techniques de protection)

## Questions posées

Est-ce que vous savez quelles techniques de protection sont utilisées par les industriels ?  
Est-ce qu'il y a d'autres techniques que l'électrozingage pour déposer du zinc ?  
Que se passe-t-il au niveau de chaque électrode ici (électrozingage) ?  
La cathode peut-elle être en n'importe quel métal ?  
A quel endroit ça joue ?  
Où est la pièce à protéger ?  
62% de rendement Faradique, est-ce que vous avez un commentaire sur cette valeur ?  
A quoi servent les électrons si on n'a pas un rendement de 100% ?  
Est-ce qu'il y a un moyen de vérifier que la plaque a bien été protégée ?  
Pourquoi préfère-t-on que le zinc s'oxyde à la place du fer ?  
Quelle masse utilisez-vous pour calculer le rendement ? laquelle est la plus pertinente ?  
Comment protège-t-on les coques de bateau ? *par anode sacrificielle* cette méthode est-elle vraiment utilisée ou la voit-on seulement dans les livres ? cette méthode est-elle parfaite ? est-ce que le sacrifice de l'anode est gênant ?  
Pourquoi la corrosion est un problème pour les bateaux en particulier ?  
Tous les ions sont-ils des facteurs de corrosion ?  
(Slide : corrosion galvanique) en quoi sommes-nous en corrosion différentielle ?  
Pourquoi différenciez-vous passivité et oxydation ?  
Pour la passivité, est-ce que le cas de tous les oxydes (peuvent-ils tous former une couche qui protège) ?  
La rouille, c'est quel oxyde ?  
Pourquoi n'avez-vous pas réalisé l'expérience que vous nous avez montrée en photo au tout début ? *elle prend 4 jours* quel est l'intérêt du tube contenant de l'eau et de l'huile ? *l'huile empêche l'oxygène d'aller dans l'eau* quelle grandeur chimique thermodynamique explique cela ?  
Qu'est-ce que l'agar-agar ?  
Qu'est-ce que vous voulez que les étudiants retiennent à propos des courbes i-E et de la notion de potentiel mixte ?

## Commentaires

- Leçon avec bcp de concept
- Même programme en MP et PSI
- S'appuyer sur les courbes i-E et diagramme E-pH
- Plan présenté classique
- IMPORTANT : contextualiser, c'est une leçon d'application du cours
- Pour les manipulations avec les clous, en faire plusieurs pour être sûr que ça fonctionne
- Le Sarrazin regroupe beaucoup de manipulations pour cette leçon (à compléter)

avec le CPE)

- Expérience de protection : électrozingage (trouver un truc pour prouver que c'est protéger), anodisation de l'aluminium (BUP, mesure sa conductivité pour prouver la protection)
- La rouille est très poreuse donc est très mauvaise pour la passivation
- Relier les notions avec des cas concrets !!
- Ne pas seulement énumérer les méthodes de protections mais citer leurs limites afin d'étoffer les transitions et les comparer

**Expérience 1 - Titre :** *Electrolyse d'une solution de sulfate de zinc (électrozingage)*

**Référence complète :** *Hachette TS SPECIALITE p138*

Équation chimique et but de la manip :

*Montrer une technique de protection et calculer un rendement faradique.*

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : *Il faut lancer la manipulation assez tôt pour observer un résultat qualitatif.*

Phase présentée au jury : *tout*

Durée de la manip : *3' + le temps de laisser la réaction se faire*

**Expérience 2 - Titre :** *Zones d'écrouissage*

**Référence complète :** *Sarrazin p290*

Équation chimique et but de la manip :

*Montrer le phénomène de corrosion homogène et différentielle*

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :



Phase présentée au jury : *le résultat final*

Durée de la manip : 1'

**Expérience 3 - Titre :** *Courbe  $i=f(E)$  du zinc et de l'hydrogène*

**Référence complète :** *protocole personnelle de prépa mais il y en a dans les livres de redox*

Équation chimique et but de la manip :

*Calculer la surtension de l'hydrogène sur le zinc et mise en évidence du potentiel mixte de corrosion.*

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : *s'entraîner à paramétrer le logiciel !*

Phase présentée au jury : *L'obtention des courbes (rapidement). Mais pour le traitement, on utilise celles qu'on a traitées en préparation.*

Durée de la manip : 3'

**Expérience 4- Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

**Expérience 5 - Titre :**

**Référence complète :**

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport  
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

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

**Question posée :** *en classe, une élève porte des robes de plus en plus longues ainsi que les bandeaux de plus en plus couvrants au fil de l'année. Comment vous réagissez ?*

**Réponse proposée :**

- La prendre à part pour en discuter avec elle : lui expliquer que l'école est un lieu laïque dans lequel on ne peut pas porter de signe distinctif
- Lui dire que ça me dérange parce que de mon point de vue, c'est un signe **religieux et ne respecte pas la laïcité**

**Commentaires du correcteur :**

Réponse apporter un peu extrême.

La laïcité laisse les élèves d'avoir des convictions religieuses mais elles ne doivent pas être visible à outrance.

Commencer par demander à l'élève pourquoi il fait ça

LC 26 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Guillaume PAGES

Correcteur : N. LEVY

Date :29/05/2019

## Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

Cette leçon est l'occasion d'illustrer le lien thermodynamique / cinétique appliqué au cours d'oxydoréduction. Donc potentiel-pH d'un côté vs courbe i-E de l'autre. Elle est également l'occasion (et c'est essentiel) de relier la leçon aux problématiques de la société notamment au niveau coût économique et écologique.

Assez naturellement, la leçon s'articule autour de 3 axes :

1. Origine : présenter les zones des diagrammes E-pH (immunité, corrosion, passivation) et définir le potentiel mixte (qui est « l'expression » quantifiée de la corrosion).
2. Différentes corrosions : uniforme(rare)/différentielle : aération différentielle, hétérogénéité des supports etc etc ...
3. Protection : faire un choix (j'aime bien l'électrozingage) ; l'anode sacrificielle est un passage obligé également.

Nourrir tout cela de chiffres et de courbe i-E ...

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

TB pour le plan proposé mais je ne reste pas convaincu sur la présence du potentiel de Flade en partie I (car finalement c'est de la protection par passivation) OU BIEN être très soigneux dans la présentation de la manipulation comme une illustration des différents domaines du diagramme E-pH du fer (immunité, oxydation, passivation). Dans ce cas, oui, elle peut figurer au 1.

### Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Dans l'ensemble la leçon est de qualité mais j'aurais tout de même accentué l'iconographie (exemple toit de cuivre oxydé de l'opéra de Paris) et surtout ajouté plus de chiffres liés à la corrosion au quotidien (coût de protection etc etc ...)

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

Expérience 1 : Mise en évidence de la corrosion – Clou en fer dans un gel d'Agar-Agar avec indicateurs colorés

Classique et illustrative. Cette manipulation est également menée en partie II avec l'aération différentielle et/ou hétérogénéité (zones d'écrouissage etc ...). Bien être au point sur les

explications (ce fut le cas ! Bravo) : zones bleues, zones d'oxydation (et contrairement à ce qu'on pourrait intuitivement penser : ce sont les zones les plus pauvres en dioxygène qui subissent l'oxydation. Et c'est également le cas des zones où l'écrouissage est le plus important (diffusion de  $O_2$  plus difficile jusqu'au métal).

### Expérience 2 : Tracé de la courbe i-E du fer en milieu acide

Le mode opératoire le plus abouti (accompagné des explications) se trouve dans le livre Chimie Physique Expérimentale (Fosset). Si présenté en partie I, être bien soigneux dans l'explication afin de définir ce que vous voulez montrer (à savoir suivre les différents domaines du diagramme E-pH)

### Expérience 3 :electrozingage

Cette expérience me paraît essentiel car quantitative de surcroît avec le calcul d'un rendement faradique (voir Cachau p. 278)

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

Le conseil pédagogique de l'établissement décide la mise en place d'une mesure pédagogique visant à échanger des élèves entre classes de même niveau par groupe différencié. Pouvez-vous refuser cette mise en place arguant que vous ne souhaitez pas que vos élèves y participent et que vous êtes maître de votre pédagogie ?

### **Propositions de manipulations – Bibliographie :**

Pour le I, on peut davantage mettre en avant l'aspect cinétique avec le zinc (surtension de l'ordre de 0,8 volt sur Zn pur // et existence d'un potentiel mixte si Pt)

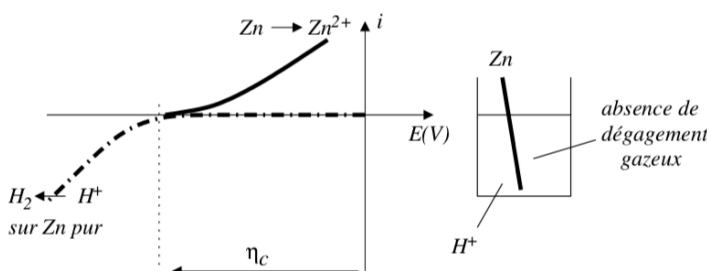


figure a: la réaction n'a pas lieu

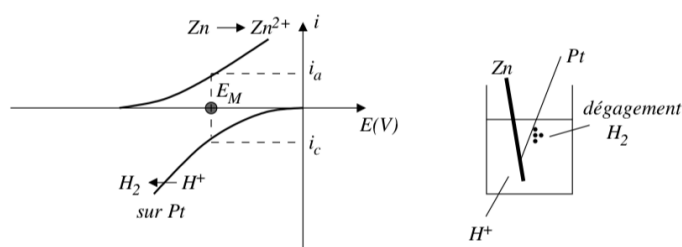


figure b: la réaction a lieu

LC 26 Titre : Corrosion humide des métaux

Présentée par : Guillaume Pages

Correcteur : Nicolas Levy

date : 29/05/2019

## Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PC / PC* Collection référence prépas Lavoisier Tec et doc		2009	
Chimie Physique Expérimentale	Fosset		
Des expériences de la famille Redox 2e édition	Cachau		
L'oxydoréduction Sarrazin			
Chimie PC	Dunod		

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><b><u>Pré-requis</u></b> :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- diagrammes E-pH</li><li>- courbes i-E</li></ul> <p><b><u>Introduction</u></b> :</p> <p>Corrosion : phénomène familier qui touche les objets du quotidien : boîtes de conserve, clous, bateaux, etc. → dégradation qui coûtent plus dizaines de milliards d'euros par an.</p> <p><a href="#">Transparent : objets corrodés</a></p> <p>Interprétation thermo et cinétique → protection</p> <p>On va plus particulièrement s'intéresser au fer</p> <p><b><u>I – Origine de la corrosion</u></b></p> <p><b><u>1) Définition</u></b></p> <p>La <b>corrosion</b> est l'oxydation d'un métal sous forme d'ions métalliques (éventuellement sous forme de complexe) ; ex : <math>\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})</math></p> <p>On va s'intéresser dans ce qui suit à la <b>corrosion humide</b> i.e. en présence d'<b>eau</b> (eau de mer, vapeur d'eau, pluie...)</p>

## 2) Étude thermodynamique

Utilisation des diagrammes E-pH

Transparent : diagramme E-pH du fer superposé aux couples de l'eau

Selon l'endroit où on se trouve, le fer est stable ou va s'altérer

♦ **domaine d'immunité** : existence du métal sous forme de Fe(s)

♦ **domaine de corrosion** : métal sous forme d'ion métallique ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ),

♦ **domaine de passivité** : existence d'une espèce protectrice de la corrosion (oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), un oxyde qui forme une couche autour du métal et le protège

En fait, ça marche dans le cas du cuivre ou du zinc (certains toits de Paris) mais pas dans le cas du fer : la rouille est perméable, et en plus friable et donc ne protège pas le fer

Transparent : montage à 3 électrodes

Expérience 1

## 3) Étude cinétique

Flèche des  $E^\circ$  pour les couples  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$

Mais les surtensions peuvent tout changer

→ méthode plus adaptée : superposer sur une courbe i-E la vague d'oxydation du fer et celle de  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$  ; il y a alors corrosion s'il existe un **potentiel mixte**  $E_m$  entre les deux (→  $i_c$ ,  $i_a$ )

## II – Divers types de corrosion

### 1) Définition

#### **a) Corrosion uniforme**

Il y a corrosion uniforme si l'ensemble de la surface du métal est attaqué ; ce n'est pas courant

Expérience 2

#### **b) Corrosion différentielle**

Il y a corrosion différentielle lorsque le métal ou le milieu dans lequel il se trouve présente une hétérogénéité (clou usiné, présence de plus ou moins de  $\text{H}^+$ , d' $\text{O}_2$  etc)

→ conséquence : apparition de micropiles de corrosion

### 2) Micropiles de corrosion

#### **a) Aération différentielle**

Expérience 3

Transparent : schéma de la micropile, flèche des  $E^\circ$ , équation-bilan de la réaction

→ couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{O}_2/\text{OH}^-$  (??) ; concentration en  $\text{O}_2$  différente entre le haut du gel et le reste du tube

Schéma du clou avec où ont lieu quelles réactions → circulation de courant dans le clou

#### **b) Corrosion galvanique** (cf. Statue de la Liberté dans les années 1980)

Courbes i-E avec courbe d'oxydation du fer et du cuivre, réduction de l'eau sur cuivre → potentiel mixte possible

→ 2 métaux + eau = corrosion (pile)

## III – Méthodes de protection

### 1) Méthode de protection métallique

#### **a) Electrozingage**

Consiste à recouvrir le métal à protéger par un autre métal, par électrolyse

Expérience 4

Transparent : protocole, avec solution de  $\text{ZnSO}_4$

#### **b) Galvanisation**

Il est aussi possible de faire fondre le zinc et de tremper le fer dedans : galvanisation

## 2) Protection électrochimique (ne reste plus qu'une minute...)

Anode sacrificielle

Transparent : anode sacrificielle sur la coque des bateaux

Plus le temps

### Conclusion :

Potentiels mixtes

Aspects thermo et cinétique se complètent bien

Applications importantes

### Questions posées

- ♦ corrosion sèche, c'est quoi ? (avec du dioxygène par exemple) Qu'est-ce qu'on ferait pour les représenter, à la place des diagrammes E-pH ? (diagrammes d'Eddingham) C'est quoi ?
- ♦ pourquoi une concentration de tracé de  $10^{-6}$  mol/L pour le diagramme E-pH ? (c'est le **seuil de corrosion**, quand on détecte les ions à cette concentration)
- ♦ pourquoi le zinc ne se corrode pas ? Même plongé dans de l'acide (surtension cathodique de -0,8 V donc blocage cinétique) Par contre s'il y a du platine  $H^+$  est réduit sur le platine et le zinc est oxydé
- ♦ comment on fait concrètement pour forcer la passivation ?
- ♦ utilisation d'acide nitrique : conditions de sécurité ? Pour évacuer l'acide nitrique ? Pas dans le bidon « acide », pourquoi ?
- ♦ quand il y a des zones d'écrouissages, où est l'anode où est la cathode ? Pourquoi est-ce dans les zones abimées que se situe le plus d'oxydation ? (moins d'arrivée de dioxygène dans ces zones là)
- ♦ que peut-on faire d'autre pour protéger de la corrosion ? (couche de peinture ; on impose une tension avec un générateur ; recouvrir d'un métal, comme le chrome (à 17%) → alliage fer-chrome très bien mais très cher)

### Commentaires

- ♦ corrosion sèche, c'est quoi ? (avec du dioxygène par exemple) Qu'est-ce qu'on ferait pour les représenter, à la place des diagrammes E-pH ? (diagrammes d'Ellingham) C'est quoi ?
- ♦ pourquoi une concentration de tracé de  $10^{-6}$  mol/L pour le diagramme E-pH ? (c'est le **seuil de corrosion**, quand on détecte les ions à cette concentration)
- ♦ pourquoi le zinc ne se corrode pas ? Même plongé dans de l'acide (surtension cathodique de -0,8 V donc blocage cinétique) Par contre s'il y a du platine  $H^+$  est réduit sur le platine et le zinc est oxydé
- ♦ comment on fait concrètement pour forcer la passivation ?
- ♦ utilisation d'acide nitrique : conditions de sécurité ? Pour évacuer l'acide nitrique ? Pas dans le bidon « acide », pourquoi ?
- ♦ quand il y a des zones d'écrouissages, où est l'anode où est la cathode ? Pourquoi est-ce dans les zones abimées que se situe le plus d'oxydation ? (moins d'arrivée de dioxygène dans ces zones là)
- ♦ que peut-on faire d'autre pour protéger de la corrosion ? (couche de peinture ; on impose une tension avec un générateur ; recouvrir d'un métal, comme le chrome (à 17%) → alliage fer-chrome très bien mais très cher)

**Expérience 1 - Titre :** Potentiel de Flade

**Référence complète :** Chimie physique expérimentale Fosset p 283

Équation chimique et but de la manip :

Début vague  $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $i$  augmente avec  $E$ , puis d'un coup  $i$  s'effondre : apparition de la couche protectrice d'oxyde de fer

après la chute, continue à augmenter  $E$  pour aller jusqu'au mur du solvant ; au retour, ~même courbe et va jusqu'au mur de  $\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

Commentaire éventuel : Il faut que le clou frôle la solution car sinon il y a saturation en courant

Phase présentée au jury : tracé de la courbe  $i$ - $E$  avec synchronie

**Expérience 2 - Titre :** Clou

**Référence complète :** L'oxydoréduction Sarrazin p 290

Équation chimique et but de la manip :

clou totalement immergé dans une solution d'agar-agar, phénolphtaléine et hexacyanoferrate III (forme du bleu de prusse en présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$ )  $\rightarrow$  bleu à la tête et à la pointe

Phase présentée au jury : résultat

**Expérience 3 - Titre :** Aération différentielle

**Référence complète :** L'oxydoréduction Sarrazin p 291

Équation chimique et but de la manip :

clou partiellement immergé dans une solution d'agar-agar (la tête dépasse)  $\rightarrow$  teinte rose en haut, bleu dans le reste du tube

Phase présentée au jury : résultat

**Expérience 4 - Titre :** Electrozingage

**Référence complète :** Des expériences de la famille Réd-Ox Cachau 2<sup>ème</sup> édition p176

Équation chimique et but de la manip :

clou plongé dans la solution, met un courant de 1 A ;

fait en préparation en chronométrant combien de temps

$$\Delta m_{\text{électrode de fer}} = 0,07\text{g} = m_{\text{Zn déposé}}$$

$$\text{Rendement : } \rho = m_{\text{Zn}}^{\text{exp}} / m_{\text{Zn}}^{\text{th}}$$

A partir du courant et du temps, on peut remonter au nombre de moles déposé et à  $m_{\text{Zn}}^{\text{th}} = 0,21\text{g}$

$\rho = 33\%$  ; plutôt mauvais mais on observe des bulles au niveau des électrodes : on doit aussi réduire l'eau

Phase présentée au jury : Lancement de l'expérience + calcul du rendement sur l'expérience faite en préparation



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

**Question posée :** pourquoi enseigne-t-on les sciences physiques et chimiques en lycée ?

**Réponse proposée / Commentaires du correcteur :**

- Formation du citoyen
- Esprit critique : prendre en compte les mauvais et les bons résultats