

LC25 : Corrosion humide sur des métaux

Niveau : CPGE (MP)

Pré-requis: Acide-base, Oxydoréduction, Piles, Diagramme E-pH, Courbes intensité-potentiel

ATTENTION Leçon très longue si on fait tout, plan conseillé:

Introduction :

La corrosion est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la destruction d'un objet à cause de réactions chimiques. Historiquement, les premiers matériaux utilisés de façon intensive ont été les métaux pour leur malléabilité. Les métaux sont des réducteurs, ils réagissent par conséquent avec les oxydants. À la surface de la Terre, le dioxygène est très abondant ; sa présence explique d'une part que les métaux natifs sont rares et d'autre part que la plupart des métaux sont oxydés au contact de l'atmosphère. La notion de corrosion pour un chimiste prend alors un sens plus restrictif et se limite souvent à l'action des oxydants sur les métaux. Il est d'usage de distinguer la corrosion sèche de la corrosion humide. (La corrosion sèche correspond à la réaction directe entre un oxydant et un métal en absence d'eau).

Conformément au programme de MPSI, on se limite à la corrosion humide, qui nécessite présence d'eau et d'ions. Après avoir mis en évidence et analysé le phénomène de corrosion humide des métaux, nous verrons comment il est possible de s'en protéger.

I - Phénomène de corrosion humide des métaux

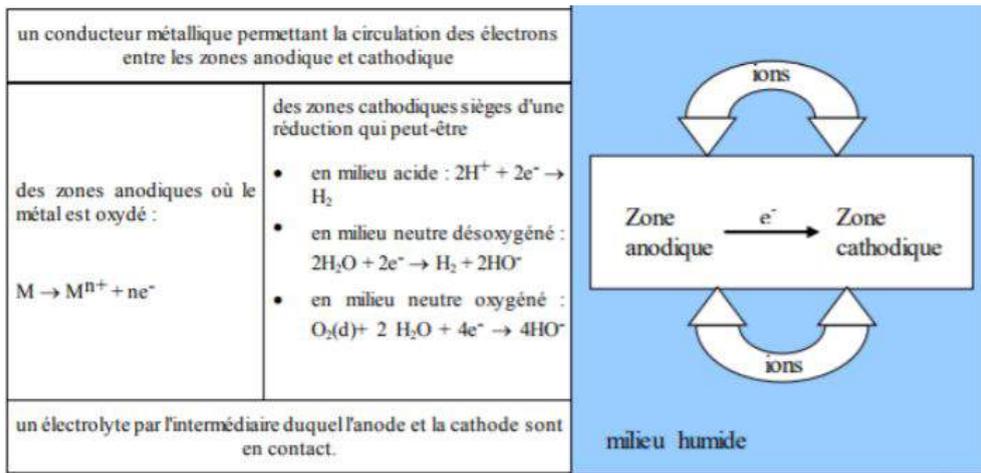
1) Mise en évidence du phénomène :

Correspond à l'expérience en intro de Marie :

<https://www.youtube.com/watch?v=WcmkdI9t2tg>

Cette vidéo met en évidence : le besoin d'oxygène pour qu'il y ait corrosion, et une certaine influence des ions en solution.

Pour mieux comprendre, expérience semblable : Expé de la **partie I.1** de Marie avec la boîte de Pétri. Met en évidence les deux réactions en jeu, et la présence d'une anode et d'une cathode. Le processus se résume en une pile de corrosion :



2) Aspect thermodynamique

Partie I.2.i) du plan de Marie

Le processus de corrosion semble être favorisé thermodynamiquement (le clou de l'intro a rouillé, on a de la rouille dans la nature...) On check ça avec les courbes potentiel pH, que les élèves ont déjà vu, pour note fer :

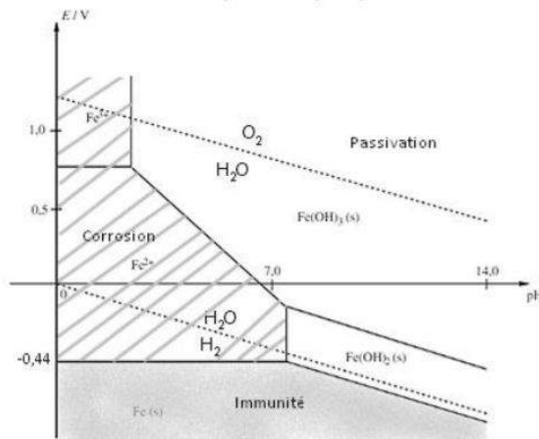


Figure 1bis – Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

C'est bien le cas, 3 zones que l'on remarque, on détaillera la zone de passivation dans la partie II (et III).

3) Les deux types de corrosion humide

Partie I.3.i) du plan de Marie

On va différencier deux types de corrosion : uniforme et différentielle.

La première correspond à celle que l'on a vu en intro .

La deuxième est causée par une hétérogénéité, et on détaille principalement les cas de deux métaux en contact. On montre le dessin de la corrosion galvanique mais on entre pas dans les détails (pas de courbe I-pot)

On peut aussi parler d'hétérogénéité du milieu mais ça apporte moins pour suite.

Dans cette leçon on se limite à décrire la corrosion dite uniforme (mais bien être au point sur la différentielle pour les questions).

II - Corrosion humide uniforme

1) Cinétique de la corrosion homogène

Partie I.2.iii)

On détaille la courbe I-pot dans le cas de la corrosion de notre fer (Perso je ferais directement la figure 3).

2) Cinétique de la corrosion différentielle

A ne pas présenter en vrai

3) Grandeurs relatives à la corrosion

Partie I.2.iii)

Ici on définit le potentiel et le courant de corrosion, et comment est ce qu'on les trouve.

4) Facteurs d'influence

Dans la corrosion humide, le métal est en permanence recouvert d'une fine pellicule d'eau (une eau pas toujours pure, qui contient des ions dissouts et qui est relativement bien conductrice). Cette corrosion est influencée par un certain nombre de facteurs. Nous avons des facteurs extérieurs au métal :

- Air oxydant (O_2)
- Pluie acide (H_2O , H^+)
- Contact avec de l'eau de mer (H_2O , $NaCl$) (comme on a pu le remarquer dans l'expérience introductive (clou dans l'eau salée), cela favorise la corrosion)

Des facteurs liés au métal en contact avec son environnement :

- Hétérogénéité de surface (défauts, rayures) et de composition (alliages)
- Hétérogénéité de concentration du milieu (aération différentielle)
- Hétérogénéité de température

Ces facteurs, lorsqu'ils sont présents provoquent la corrosion des métaux et l'aggravent s'ils s'accumulent. Indiquons aussi que l'augmentation de la conductivité de la solution en contact avec le métal et la présence d'anions complexant les ions du fer accroissent la capacité corrosive de la solution aqueuse : c'est la situation de la corrosion marine. Cette situation a pu être expérimenté dans l'expérience introductive.

III - Protection contre la corrosion

(bien détaillé dans le cours de Marie je détaille pas ici)

1) Passivation

2) Par courant imposé

3) Revêtement

4) Anode sacrificielle

Pas le temps de faire :

Corrosion humide différentielle

-Pile à électrode dissociable (galvanique)

-Pile à concentration diff (aération différentielle)

et faire uniquement 1 ou 2 protection.

Questions:

- En quoi les courbes d'intensité cinétique informe sur l'aspect cinétique et thermodynamique (pas assez détailler)? L'aspect thermo on le retrouve avec les différentes zones qu'on a vu dans le diagramme potentiel pH et l'aspect cinétique on peut retrouver la vitesse.
- diff entre HCL et acide sulfu dilué?? l'intérêt des figures? acide chlorhydrique ne permet pas d'avoir la passivation du fer, les ions chlorure bloque, donc on utilise un autre acide (ex acide sulfurique pour la figure 3).
- Réexpliquer le Potentiel mixte (car pas claire) ?
- Quel conclusion on tire de la figure 4? Quel information? Permet de savoir à quel potentiel il faut se placer pour par exemple protéger le métal. Permet de connaître à l'aide de la figure 5 de connaître la vitesse de dégradation du métal.
- En quoi la vitesse de corrosion est lié à l'intensité de corrosion? intensité = charge/temps, charge relié à la quantité d'électron → qu'on peut relier à la vitesse de dégradation.

$$i=q/t$$

$$q=e*Na*n$$

Plus le courant est important, plus la vitesse de corrosion est rapide.

- Pluies acides? quelle est la cause? c'est du à soufre, et azote dégagé par l'automobile, l'industrie...
- Corrosion marine? Pourquoi eau salée corrosion plus rapide? Le fait que la solution soit plus conductrice → effet de l'électrolyte.
- Corrosion galvanique peut être utilisé pour protéger? anode sacrificielle, autre méthode? la galvanisation.
- Image 3? manip possible à montrer pour montrer la corrosion différentielle? Manip dans les tubes à essai : tube à essai en contact avec l'oxygène et le clou → différentiel. (Image 3 pas le bleu de prusse mais de turnbull.)
- Image 3 → écrire les équation associé
- Protection par le phosphate? parkérisation (utiliser en automobile) → couche de phosphate à la surface des métaux).
- revêtement évite le contact entre le métal et l'oxydant.
- image 4 c'est quoi ? Chrome dans l'acier c'est quoi? Acier inoxydable (inox)
- Passivation plus de précision! + lien avec l'aluminium (avec le pH). $Al(OH)_4^-$ et Al^{3+} , non solide on ne peut donc pas protéger Al avec des espèces solubles.
- Comment peut-on passer le fer de manière efficace (seul cas)? avec l'acide nitrique, passivation qui fonctionne plutôt bien, si l'acide nitrique est très concentrée (fumant). (Manip possible) → utiliser pour le transport de l'acide nitrique

- Cf vidéo sur protection anode et cathode de la prof. → Quelle manip pour chaque protection? → schéma plus parlant que la courbe!?

Agrégation 2018 - Note : 20/20

Commentaires généraux : Leçon tranquille pour les expériences, mais il faut lancer les expériences de corrosion avec les clous dans l'Agar agar rapidement en arrivant.

Techniciens

gentils mais fuyants. Il ne faut pas hésiter à aller les chercher très régulièrement dans le couloir, même s'ils sont avec leurs collègues. Ne pas hésiter non plus à appeler les professeurs

préparateurs lorsque les techniciens ne savent pas faire quelque chose.

Questions (J'ai mis quelques unes de mes réponses entre parenthèses) : Sur les courbes i-E : définition couple lent/rapide ? Détailler le montage à 3 électrodes ? Rôle de chacune des

électrodes ? Pourquoi on ne fait pas passer le courant dans l'ECS ? On utilise des densités

de courant surfaciques parfois, qu'est-ce que c'est et pourquoi ? Lien entre la vitesse d'oxydation et le courant ? (Formule à trouver) Pourquoi FeCl_2/Fe a-t-il un potentiel plus faible

que Fe^{2+}/Fe ? Comment le voir avec la formule de Nernst ? Définition de potentiel mixte et potentiel de corrosion ? Comment mesure-t-on un courant de corrosion ? Avez-vous entendu

parler des droites d'Evans ? Sur le potentiel de Flade : Potentiel où $i=0$, c'est un potentiel mixte ou un potentiel d'équilibre ? Que se passe-t-il quand $i < 0$ et $E < E(\text{F e}^2 + / \text{F e})$? Et après 1.5V ? Lien entre la courbe tracée et le diagramme E-pH ? Quelles sont les réactions sur les différentes zones de la courbe ? Sur l'électrozingage : Que se passe-t-il sur l'anode

en plomb ? Origine du dépôt marron ? (Passivation du plomb !) Sur la protection par revêtement plastique ? Qu'est-ce qu'un polymère ? Exemple de polymère ? (Polystyrène) Formule

du polystyrène ? Mode de synthèse ? Etapes d'une synthèse radicalaire ? Exemple d'initiateur de radicaux ? (AIBN) C'est quoi l'AIBN ? (Arg ça va trop loin là...) Sur la corrosion

différentielle : Justifier que s'il y a plus de O_2 , c'est la cathode. Il faut utiliser Nernst.

Commentaires du jury : Leçon rarement bien présentée.

Agrégation 2018 - Note : 02/20

Est-ce que la rouille passive ? Quelle est la différence entre fonte et fer ? et en termes d'oxydes ? Ressemblances/différences par rapport à une pile de corrosion ?

Agrégation 2017

Diagramme E-pH vous le faites dans quelles conditions ? Pourquoi la concentration de travail a cette valeur là ? Votre clou tordu, pourquoi il ne se corrode pas au niveau du coude ?

Aération différentielle, pourquoi quand la concentration en dioxygène est forte il y a réduction

de dioxygène alors qu'il pourrait y avoir réduction de l'eau ? C'est quoi la définition de la surtension ? Comment ça marche l'électrozincage ?

Agrégation 2016 - Note : 14/20

Biblio : Dunod MP, Tech&Doc MP, Sarazzin (clou dans l'agar-agar), JFLM (Passivation

du fer) et anode sacrificielle) Plan : Intro : Corrosion = oxydation. La corrosion c'est ennuyeux, c'est cher, protection ? I) Corrosion des métaux 1) Définition Oxydation, formation

d'un cation 2) Mise en évidence Clou dans l'agar-agar (projeté par flexcam). Bleu = bleu de Prusse = présence Fe^{2+} = oxydation du Fer = corrosion. Rose = phénolphtaléine rose = basique = OH Mise en évidence des réactions mises en jeu. 3) Facteurs aggravant Dioxygène

dans l'eau, eau dans l'air, rayures, défauts, impuretés II) Étude du phénomène de corrosion

1) Corrosions uniforme et différentielle Définitions. (Oh le clou c'est différentiel !). 2) Étude thermodynamique E-pH fer et eau. Tech&Doc projeté par Flexcam. 3) Étude cinétique i-E. Fer seul, on justifie le clou, micropile de corrosion, potentiel mixte. Fer + Cuivre, Fer + Zinc, oh mais le zinc se corrode à la place du Fer, protection ? III) Protection contre la corrosion 1) Revêtement Pb_3O_4 , plastiques pour protéger 2) Passivation Oxydes du métal pour protéger. Expérience clou en fer dans acide nitrique (qui n'a pas fonctionnée). 3) Anode sacrificielle On suit parfaitement le JFLM. Quand on met le zinc et le fer en solution, y'a du dégagement gazeux partout c'est dur de conclure. Mais, on rajoute de l'hexocyanoferrate de potassium dans les béchers, bleu = corrosion, pas bleu = pas corrosion, et ça marche ! Elles ont eu l'air

d'aimer. 4) Protection par potentiel imposé Faible = immunité Fort = passivation Questions : NB : Les questions sont pas de très haut niveau parce que j'ai beaucoup galéré. • Vous

pouvez me faire un intensité potentiel avec de l'eau qui contient du dioxygène ? C'est quoi le nom de la limitation en dioxygène qui apparaît sur le diagramme ? • C'est quoi la formule de l'hexacyanoferrate de potassium ? > $[Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$ • Géométrie du complexe ? Champ fort champ faible ? • Lewis de CN^- > Triple liaison, deux doublets non liants, un – sur N • Pourquoi sur N ? > Plus électronégatif • C'est quoi le bleu qui se forme quand y'a du Fe^{2+} ? > Un complexe • Perdu c'est un précipité, formule ? • Pourquoi l'hexacyanoferrate de potassium est coloré ? > Transition d-d • Si on met une goutte d'eau sur une plaque de fer contenant une petite rayure on observe que la corrosion se fait à l'intérieur et on observe de la rouille au bord de la goutte. Pourquoi ? > Réponse dans tous les bouquins Agir : • Que pouvez-vous mettre en place comme activités pédagogique pour susciter l'envie aux filles de votre classe de s'engager dans des métiers scientifiques ? > Faire intervenir des femmes qui se sont engagées dans ces voies pour leur expliquer que c'est pas parce que y'a beaucoup d'hommes que les filles réussissent pas. Parler des bourses spécial "filles qui font des projets scientifiques".

Puis faire les activités classiques qui motivent les élèves, pas que les filles.

J'ai

évité les trucs genre "même les filles peuvent y arriver" et "parler de cosmétiques", visiblement c'est ce qu'il fallait faire elle m'a dit à la fin "Oui donc pas de chimie cuisine !".
Commentaires :

Comme je l'ai dit un peu plus haut, mes réponses aux questions étaient... vides, peut-être la fin de journée ou la fatigue peu importe. La jury que j'ai rencontré m'a dit "les

réponses aux questions nous ont déçus on a pas compris ce qu'il se passait, donc dans le barème la partie scientifique bah on a pratiquement pas mis de points", puis de m'expliquer "c'est en gros 1/3 de pédagogie / présentation, 1/3 sur les manips et 1/3 sur la discussion scientifique. Vos manips rien à redire c'est ce qu'on attend parce que le quantitatif sur cette

220

leçon c'est compliqué, la présentation était très bonne et très pédagogique, donc vous avez à peu près 2/3 du maximum. Vu votre présentation on a décidé d'être gentils". (J'ai pas fait de transparents d'ailleurs, expériences dessinées au tableau ou diagrammes projetés par flexcam). En conclusion, quand Nicolas dit que la forme compte, c'est pas une blague. Du tout.