

8. Aspects thermodynamiques et cinétiques de l'électrochimie

Notions et contenus	Capacités exigibles
8.4. Corrosion humide ou électrochimique	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Déterminer une vitesse de corrosion Citer des facteurs favorisant la corrosion.
Protection contre la corrosion : – revêtement ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé. Passivation	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. Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection.

Données à 25°C et pH = 0:

	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	H^+ / H_2	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$
$E^\circ \text{ (V)}$	1,36	1,23	0,34	0,00	- 0,13	- 0,25	- 0,44	- 0,76

I. Etude du phénomène de corrosion

La corrosion désigne les phénomènes au cours desquels un métal ou un alliage métallique est oxydé spontanément de manière irréversible.

La corrosion du fer est la rouille.

C'est un phénomène économique très important : 1/5 de la production d'acier sert à remplacer de l'acier corrodé, soit 150 Mtonnes.

La corrosion est dite **sèche** si l'oxydant n'est pas en solution, et **humide** s'il est en solution.

En général, la corrosion se produit en milieu humide (présence de vapeur d'eau, pluie, eau de mer) dès qu'une hétérogénéité du milieu intervient ; elle fait intervenir :

- des facteurs thermodynamiques, étudiés à partir de diagrammes potentiel-pH à faibles concentrations ;
- des aspects cinétiques, étudiés à l'aide des courbes intensité – potentiel.

Réaction de corrosion :

Le métal est oxydé selon la réaction : $M = M^{n+} + ne^-$ ce qui nécessite la présence d'un oxydant.

1. Corrosion uniforme :

Hypothèses :

Le métal a une surface parfaitement homogène

Le mélange réactionnel au contact du métal parfaitement homogène.

Il y a **corrosion uniforme** si toute la surface du métal est attaquée de la même façon et s'il n'y a pas de circulations d'électrons au sein de ce métal. Cette corrosion est dite chimique.

Action de l'acide chlorhydrique concentré sur le zinc et le plomb (III.1 TP)

Observations :

Lorsqu'on plonge une plaque de zinc dans de l'acide chlorhydrique concentré (pH=0) on observe un fort dégagement gazeux et la plaque de zinc noircit.

Lorsqu'on réalise la même expérience avec une plaque de plomb, il ne se passe rien.

Faire un schéma de chaque manipulation. Identifier les réactifs, l'ion chlorure est indifférent.

Tracer une échelle de potentiel avec les couples oxydants réducteurs en présence, souligner les réactifs et vérifier la possibilité thermodynamique de la réaction spontanée.

Ecrire les demi-réactions, puis la réaction globale.

Tracer l'allure des courbes intensité potentiel de chaque expérience et justifier le blocage cinétique de la 2^e réaction.

2. Corrosion différentielle :

Lorsque l'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces deux zones. Cette corrosion est dite électrochimique.

Exemple : cas d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fer : le fer rouille au niveau de la jonction

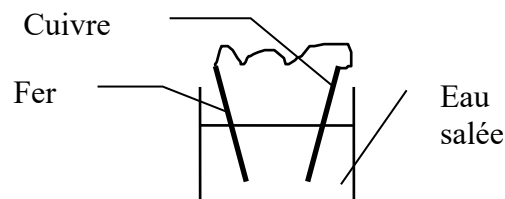
La corrosion différentielle est due à l'existence de micropiles dites de corrosion. Les deux zones de corrosion différente sont des électrodes, et le métal sert de circuit électrique.

a. Pile à deux métaux (III 2 a TP):

Exemple 1 : Cuivre et Fer

On constate la corrosion du fer, la solution devient bleue au voisinage du fer en présence d'un indicateur de réaction des ions Fe^{2+} (bleu de Turnbull)

La phénolphthaléine rosit au voisinage du cuivre.



Quels sont les réactifs en présence ? Les ions chlorures et sodium sont indifférents.

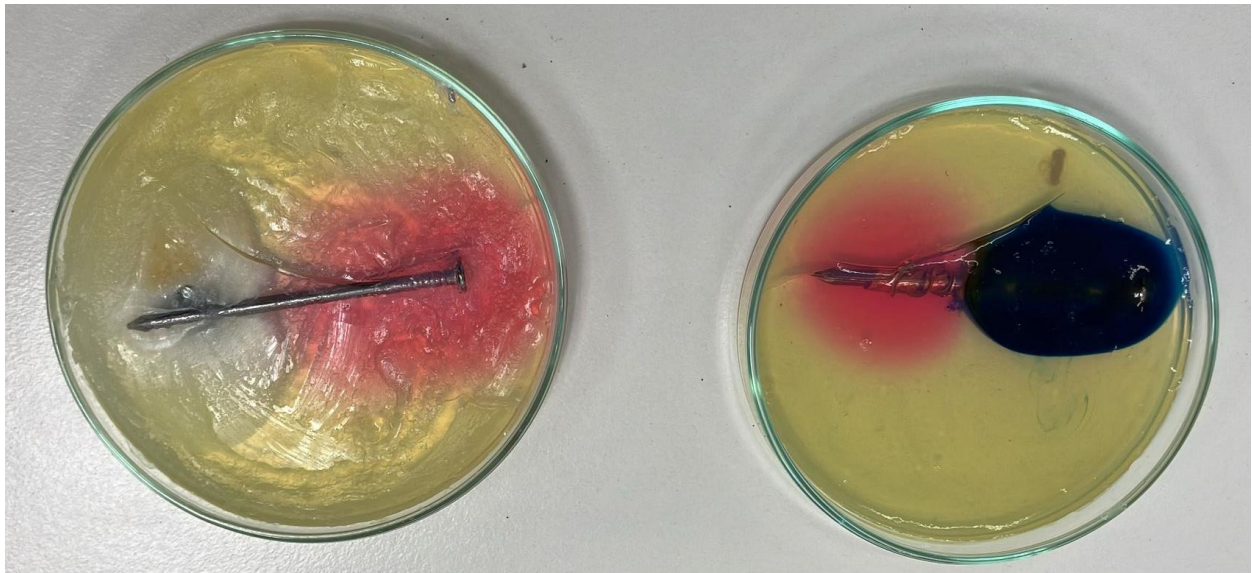
Tracer une échelle de potentiel avec les couples oxydants réducteurs en présence, souligner les réactifs et vérifier la possibilité thermodynamique de la réaction spontanée. Ecrire les demi-réactions, puis la réaction globale.

Exemple 2 : Zinc et fer

Si on remplace le cuivre par le zinc, la phénolphtaléine rosit au voisinage du fer.
On observe un précipité blanc au niveau du zinc.

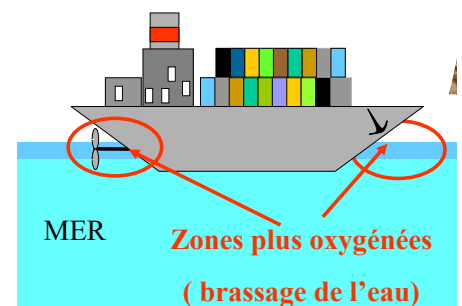
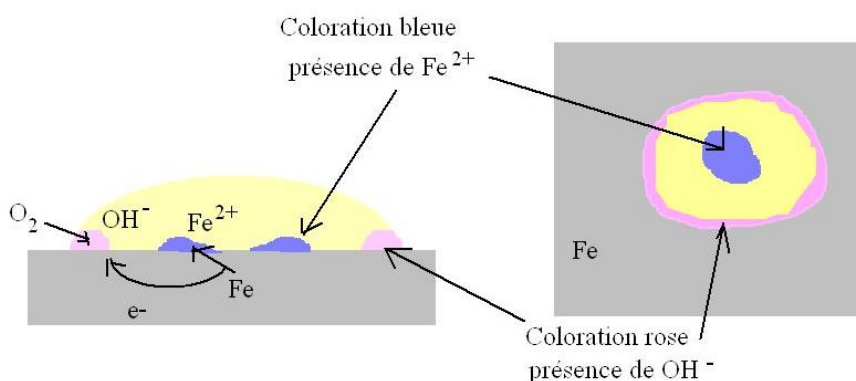
Quels sont les réactifs en présence ? Les ions chlorures et sodium sont indifférents. Tracer une échelle de potentiel avec les couples oxydants réducteurs en présence, souligner les réactifs et vérifier la possibilité thermodynamique de la réaction spontanée. Ecrire les demi-réactions, puis la réaction globale.

Conclusion : le zinc qui est oxydé. Le fer est donc protégé de l'oxydation par le zinc (*protection par anode sacrificielle*).



b. Pile d'Evans (III 2 b TP)

On dispose sur une plaque en fer une goutte de solution de chlorure de sodium contenant du bleu de Turnbull et de la phénolphtaléine :



Où le bateau sera-t-il attaqué ?

Facteurs aggravants la corrosion :

Milieu ionique : dans l'eau de mer la présence d'ions favorise le passage du courant électrique

Présence d'une rayure : zone moins oxygénée

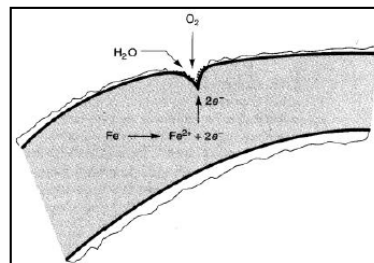
II. Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux.

1°) Protections de surfaces.

→ Protection par revêtement non métallique.

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre O_2 , l'eau et le métal, ce qu'on réalise par: *peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.*

☞ L'inconvénient majeur de ces procédés est lié au phénomène de corrosion par aération différentielle lorsque le métal est mis à nu (cf. la tour Eiffel).



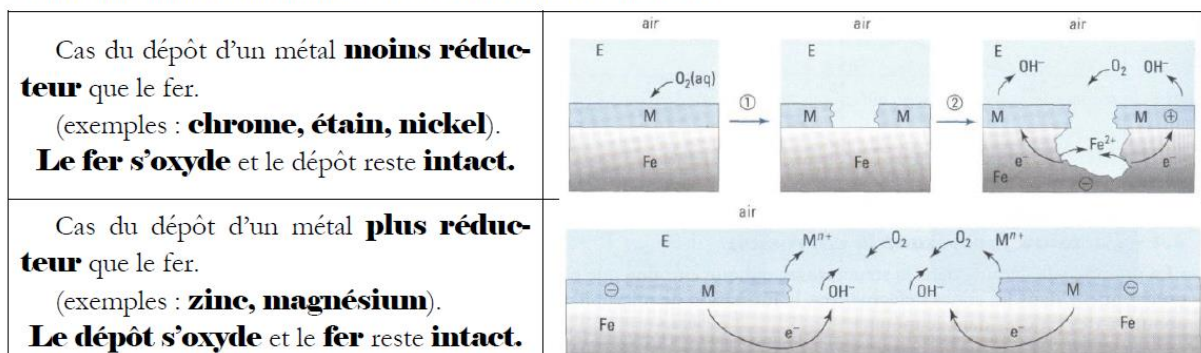
→ Protection par revêtement métallique.

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé :

- ① soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, **électrozingage**,...),
- ② soit par immersion dans un bain de métal fondu (**galvanisation dans le cas du zinc**)

La **galvanisation** est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain du métal fondu de l'ordre de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zn est liquide alors que Fe est solide). Il se forme un alliage $Zn-Fe$ en surface.

☞ Le comportement de ce dépôt métallique, vis-à-vis d'une rayure ou d'une rupture diffère selon la nature du métal M. Prenons le cas où **le métal M est le fer** :



Si le dépôt est plus réducteur que le métal M, c'est le dépôt qui sera oxydé en cas de rayure, **protégeant ainsi le métal M**.

Si le dépôt est moins réducteur que M, c'est le **métal M qui subira le premier la corrosion**.

→ Protection chimique superficielle.

Le but est toujours d'isoler le fer de l'air humide, mais désormais la couche protectrice est créée par une réaction chimique. Citons :

- ① la **phosphatation (ou parkérisation)** des aciers, obtenue en immergeant les pièces dans des bains d'acide phosphorique H_3PO_4 utilisée pour les carrosseries automobiles,
- ② l'utilisation de **l'aluminium anodisé** (dans le BTP: fenêtres, devantures, ...), ou celle des **aciers bichromatés** (dans la visserie, la boulonnerie et la construction automobile).

2°) Protection anodique du métal par passivation

L'étude thermodynamique de la corrosion humide se fait par l'intermédiaire des diagrammes potentiel – pH, tracés dans les conditions suivantes :

Les concentrations des espèces solubles sont prises égales à $10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$, on considère que le métal est corrodé dès que la concentration en ions dissous est supérieure à $10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$.

Les phases condensées (hydroxydes, oxydes, ...) envisagées sont les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse.

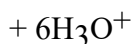
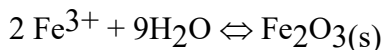
La corrosion étant un phénomène lent les hydroxydes (par exemple $\text{Fe}(\text{OH})_3$) se forment plus rapidement, mais ils se transforment en oxydes (par exemple Fe_2O_3) plus stables.

Tracé du diagramme potentiel - pH de corrosion du fer :

On considère les espèces Fe_s , Fe^{2+} , Fe^{3+} et Fe_2O_3 , plus stable que $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

L'oxyde FeO n'est pas stable à température ordinaire et ne sera pas considéré.

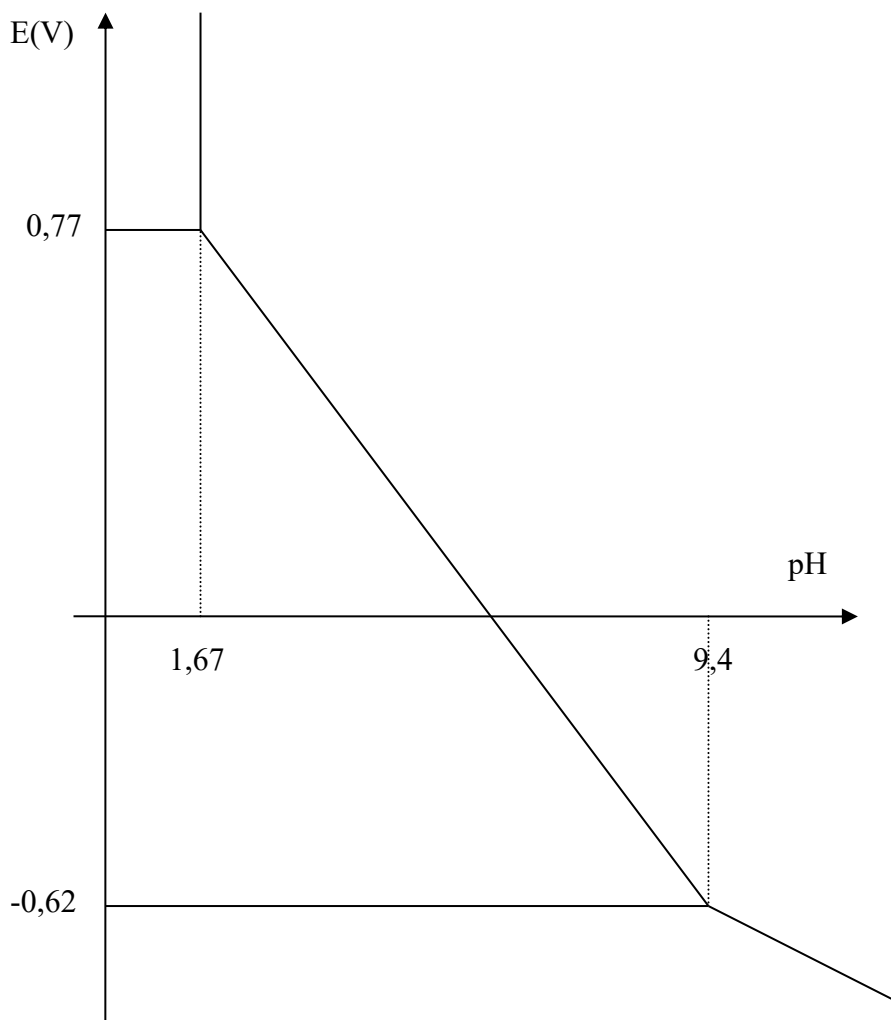
Données :



$$K_1 = 10^{1,44}.$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_s) = -0,44 \text{ V}.$$



Il s'agit ici de placer le métal dans **sa zone de passivation**, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un **oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal**. Cette technique n'assure qu'une **protection fragile** par suite de la facile cassure de la couche superficielles qui remet le métal à nu.

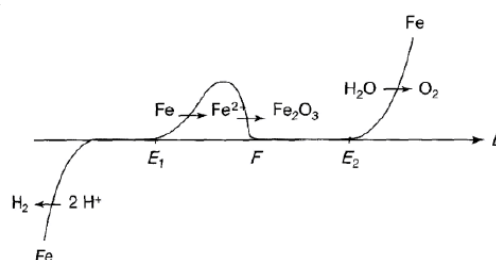
Analysons le phénomène de passivation à partir de la courbe intensité – potentiel d'un acier ordinaire (alliage de fer et de carbone contenant de 0,15 % à 0,85 % en masse de carbone), l'électrolyte étant H_2SO_4 , sur une électrode de travail en acier avec contre électrode en platine :

Pour $E < E_1$: **immunité** du fer.

Pour $E_1 < E < F$: **corrosion** du fer.

Le potentiel F où le courant s'annule est dit **potentiel de Flade**. Il correspond à la surface du fer totalement recouverte par un film d'oxyde Fe_2O_3 .

Pour $F < E$: **passivation** du fer.





Passivation du cuivre sur les gouttières
Ernen (Valais Suisse, juillet 2018)



Toiture en cuivre passivé de la cathédrale de Strasbourg

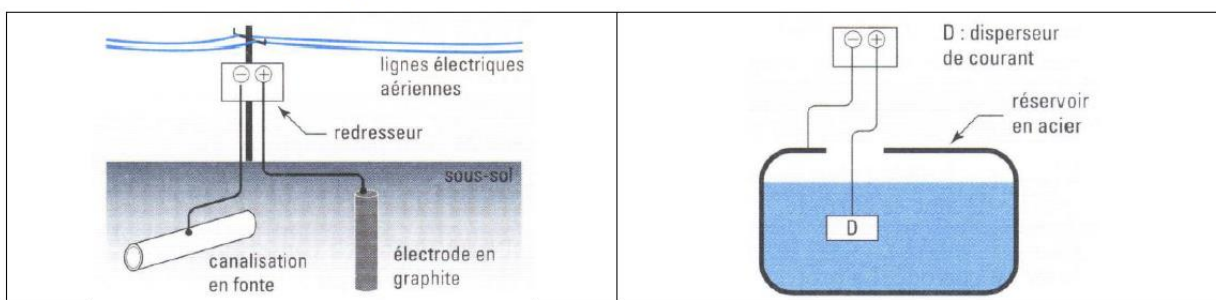
3°) Protections cathodiques.

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (ou en acier). Il est nécessaire que le fer soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de **réduction** (**protection cathodique**); cela est possible :

① grâce à une source de tension extérieure: on parle de protection **par courant imposé**.

(On amène le fer dans sa zone d'immunité ; il faut bien sûr qu'une contre électrode joue le rôle d'anode).

Cette méthode est particulièrement utilisée pour les **ouvrages enterrés** (canalisations diverses, pipelines ou sealines) et les **ouvrages immergés** (carènes de navires, docks flottants, ...).



② en associant le fer avec un métal plus réducteur que lui (zinc, magnésium ou aluminium): c'est le principe de **l'anode sacrificielle**.

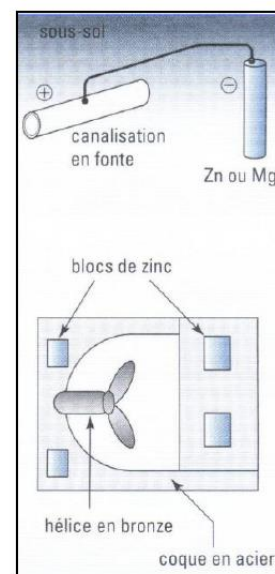
L'anode se dissout progressivement, alors que le fer est protégé.

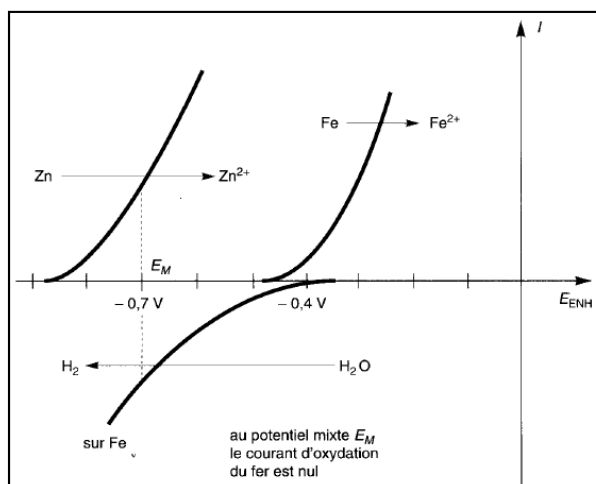
👉 L'intérêt de la protection cathodique réside dans sa permanence.

Remarque : il convient de **prévoir un dispositif d'élimination** des ions Zn^{2+} (ou Mg^{2+}) formés lors de la dissolution de l'anode protectrice.

On peut protéger de cette façon les **coques en acier des gros navires**, en y fixant des blocs de zinc ou de magnésium.

Les courbes intensité – potentiel ci-dessous permettent de comprendre le principe de l'anode sacrificielle en zinc :





Le zinc peut s'oxyder à condition qu'il ne soit pas passivé !

Il faut donc s'assurer que le pH du sol ne place pas le zinc dans son domaine de passivation (cas des sols faiblement basiques ou trop calcaires). Dans les constructions fixes, on entoure l'électrode de sable (silice, donc légèrement acide).

Le **zinc**, en dehors de ses utilisations propres en plomberie – zinguerie (toitures et conduites d'eau, gouttières et chéneaux), est un **métal particulièrement utile pour lutter contre la corrosion** du fer et des aciers (près de 40 % de la production française de zinc sert à protéger le fer et les aciers de la corrosion !).