

LC - Corrosion humide des métaux

Pré requis = Diagramme potentiel - pH
Courbe intensité - potentiel
piles

Nvs = CPGE

Biblio = La chimie expérimentale 2 - Chimie organique et minérale Remondet
Epreuve oral de Chimie Durand

Des expériences de la famille red-oxe Cochon

BUP 651 + TP ANU + site remyjacques + ph Suet

Plan Dunphy Khepa 2^e année de Chimie Chimie Vers un
Imko → (Nomip) Gracien Chimie Tec & Soc PSI
PC

I Corrosion de fer

1) Rumeur

2) Diagramme potentiel - pH

II Différents types de corrosion et facteurs

1) Type de corrosion → Nomip

2) Facteurs influençant la corros^o humide → Nomip

III Protect^o du fer

1) Protect^o par revêtement

2) " par anode sacrificielle → Nomip

Conclusion

LC - Corrosion humide des métaux

Introduction

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal est chimiquement dégradé c'est à dire oxydé sous l'effet de son environnement.

Il y a 2 types de corrosion

- corrosion sèche → met en jeu des agents oxydants gazeux tels que $O_2(g)$, $Cl_2(g)$, $SO_2(g)$

- corrosion humide → qui se fait au contact de sol^{ts} aqueuses, en présence salines, au bain au contact de l'air humide

o Namip = p. 476 Groupe acad de chimie

Pourquoi il est intéressant de parler de corrosion? Il faut savoir que la corrosion, notamment des aciers, est un problème économique majeur! Il y a environ 20% de la production de ~~acier~~ acier qui sert à remplacer les pièces corrodées! C'est pour cela qu'il est important de comprendre ce phénomène et l'appréhender. Il faut aussi savoir que l'augmentation de la corrosion est aussi liée à la activité humaine c'est à dire à l'évolution de la technologie, un exemple le plus récent des conditions extrêmes comme dans le domaine nucléaire ou spatial, et à l'augmentation de la pollution rendant l'environnement plus agressif (pluies acides par exemple).

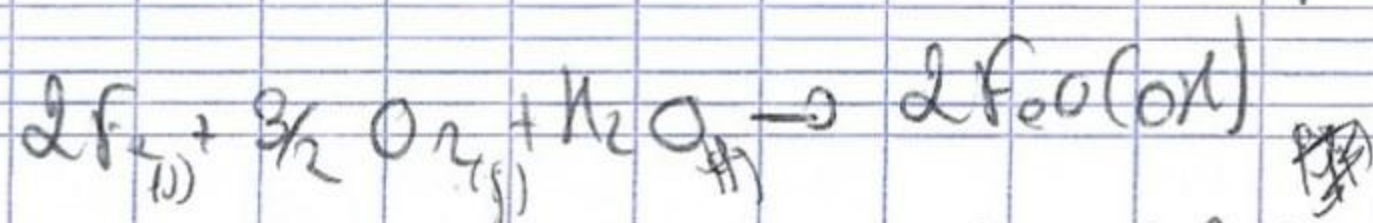
On va parler dans cette leçon uniquement de corrosion humide et plus particulièrement de corrosion de nature électrochimique car c'est la plus courante

Namip 250 Le Nauchet

L'air sec à T° ambiante n'oxyde pratiquement pas le fer, en revanche celui-ci est oxydé par l'air humide.

C'est le niveau de ~~la~~ relative à T° ambiante, c'est la corrosion d'appareil de routine. La réaction ci-dessous permet l'oxydation par le dioxygène à T° ambiante c'est à dire la corrosion "courante" du fer

Ex. fer à l'air humide

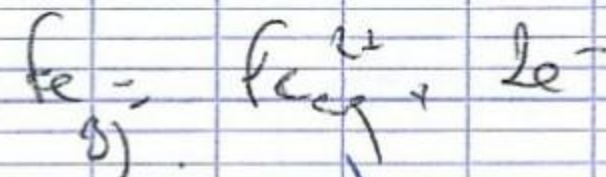


→ traduit le besoin d'eau pour que la corrosion ait lieu

I Corrosion du fer

1) Principe

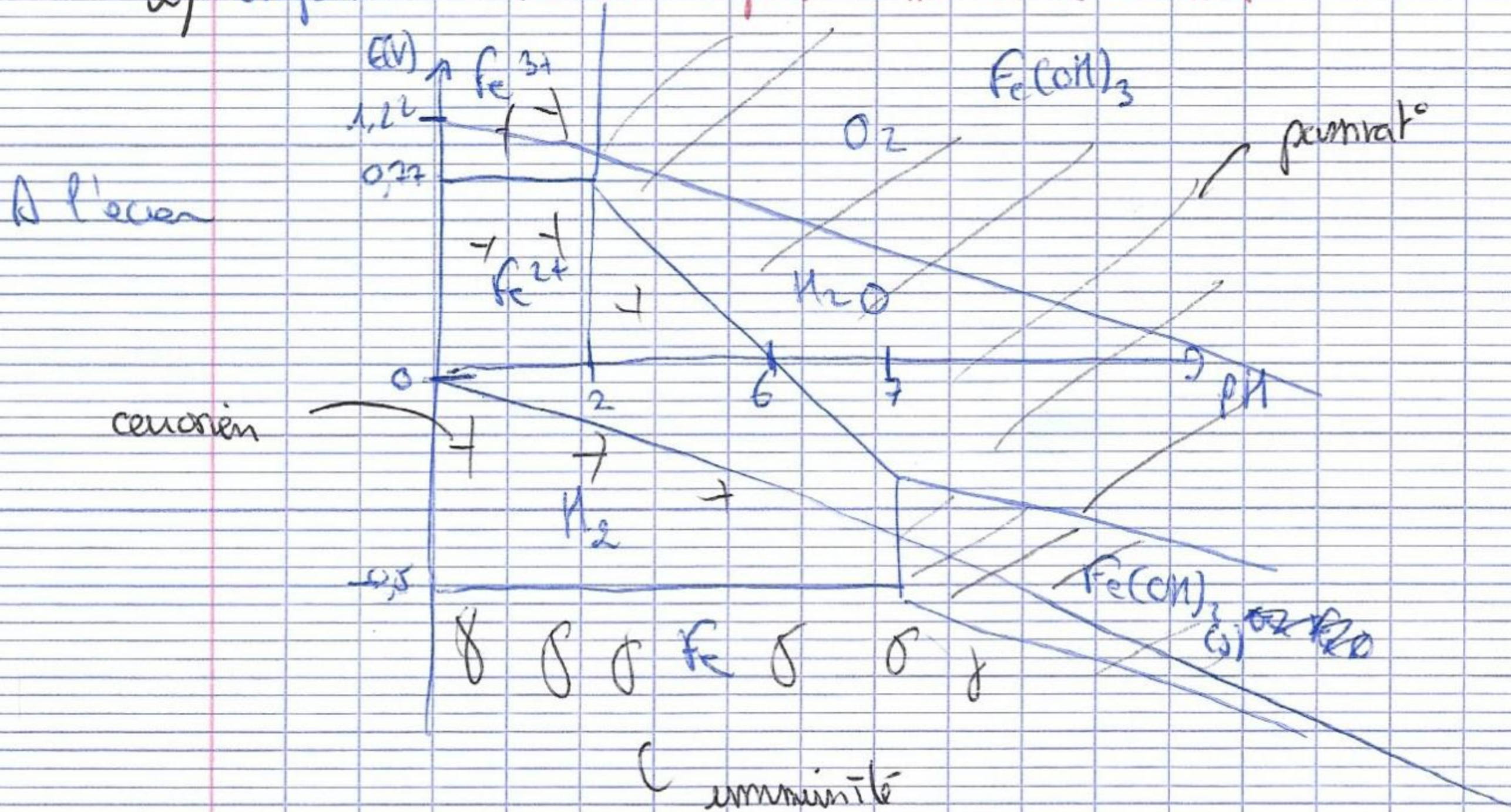
Il y a corrosion électrochimique d'un métal M dès l'instant où se forme une pile dite de corrosion, dans laquelle le métal corrode M joue le rôle d'anode et est oxydé selon $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$



Les électrons pour fermer une pile de corrosion sont transmis lorsqu'il y a :

- un milieu conducteur (électrolyte) : eau acide, eau salée, eau humide chargée des substances présentes dans l'atmosphère
- un autre métal ou une autre zone du même métal M peuvent jouer le rôle de cathode et un contact électrique avec l'anode M
- un agent oxydant susceptible de se réduire à la cathode. Les principaux réactifs cathodiques ayant lieu sont l'effet de l'ennivernement mettent en jeu le réducteur de H^+ selon $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ (dans une eau acide) ou le réducteur de O_2 dissous selon $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (dans une eau aérée, neutre et salée, eau de mer par exemple).

2) Diagramme traduisant l'aspect thermo de la corrosion



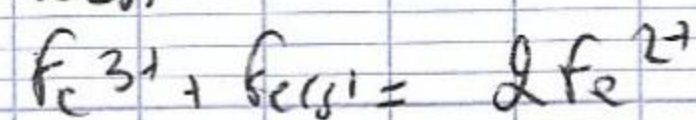
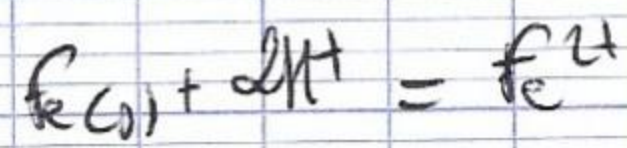
On veut savoir ici les conditions de stabilité du fer dans un milieu aqueux. Pour cela on peut le faire en étudiant le diagramme pE - pH du fer.

3 domaines

- domaine de corrosion = l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles et perméables, ce qui permet le poursuit de l'oxydation du métal en milieu acide.
C'est pourquoi la corrosion du fer est si importante au niveau de nos zones d'activités industrielles ou les rejets atmosphériques conduisent à une eau atmosphérique acide.

- domaine de passivité = une attaque du métal est thermodynamiquement possible mais l'oxyde ferreux constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure très lente.

- domaine d'immunité = l'attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.



Il ceci n'est cependant valable que si l'oxygène ne peut pas jouer le rôle d'oxydant puisque les 3 domaines de corrosion, immunité et passivité sont définis que par rapport à l'act^o oxydant de l'eau.

En réalité l'eau est un oxydant trop faible et trop lent pour être le
seul responsable de la corrosion du fer

↳ l'oxygène de l'air intervient donc souvent. Pour diminuer
la corrosion on peut donc jouer sur l'interface gaz/sol^{ide}
(déposit^{ion} d'un film huileux à la surface de la sol^{ide}) ou
bien consommer le O₂ dissout en le réduisant.

↳ le sodium sera oxydé par l'eau plus facilement qu'avec le O₂
Thermodynamiquement O₂ est très un meilleur oxydant que l'eau
mais dès le cas du sodium, on passe en contact critique et
on n'est plus thermodynamique.

H⁺ + H₃O⁺ est un meilleur oxydant que l'eau. Surtout acidifie
le sol^{ide} → corrosion plus facile

• le NaCl accélère la corrosion en augmentant la conductivité

≠ type de

B) ~~liste en évidence des facteurs de~~ ~~la~~ ~~causation~~ et facteurs

① ⊕ ~~Pré~~ Nomip p251 de Navetol

chlorure de Sodium (NaCl m)

Pour faire du
aper-aper

1) 100 ml eau + 3g chlorure de sodium + 3g d'aper-aper
puis porter le mélange à ébullition qqs minutes

↳ milieu ionique = pour servir de base nutritive

2) Ajouter 1ml d'une solut^o de phénolphtaléine et autant d'une
solut^o de ferrocyanure de potassium à 2% en masse

3) Introduire ce mélange encore chaud dans un tube

→ on souhaite ~~montrer~~ mettre en évidence le format^o des ions
 HO^- et Fe^{2+}

4) Laisser le gel se former

→ couleur rose → format^o de HO^-

bleu → Fe^{2+}

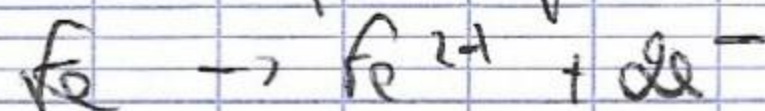
Pile d'Evans

• Lors de l'ébullition le solut^o a perdu l'essentiel du dioxygène qui
y était dissous.

Le gel en contact avec l'air et l'eau se demande une petite
quantité. Celui-ci se diffuse que lentement dans le milieu
gelé → intuit^o et aéré^o différentielle.

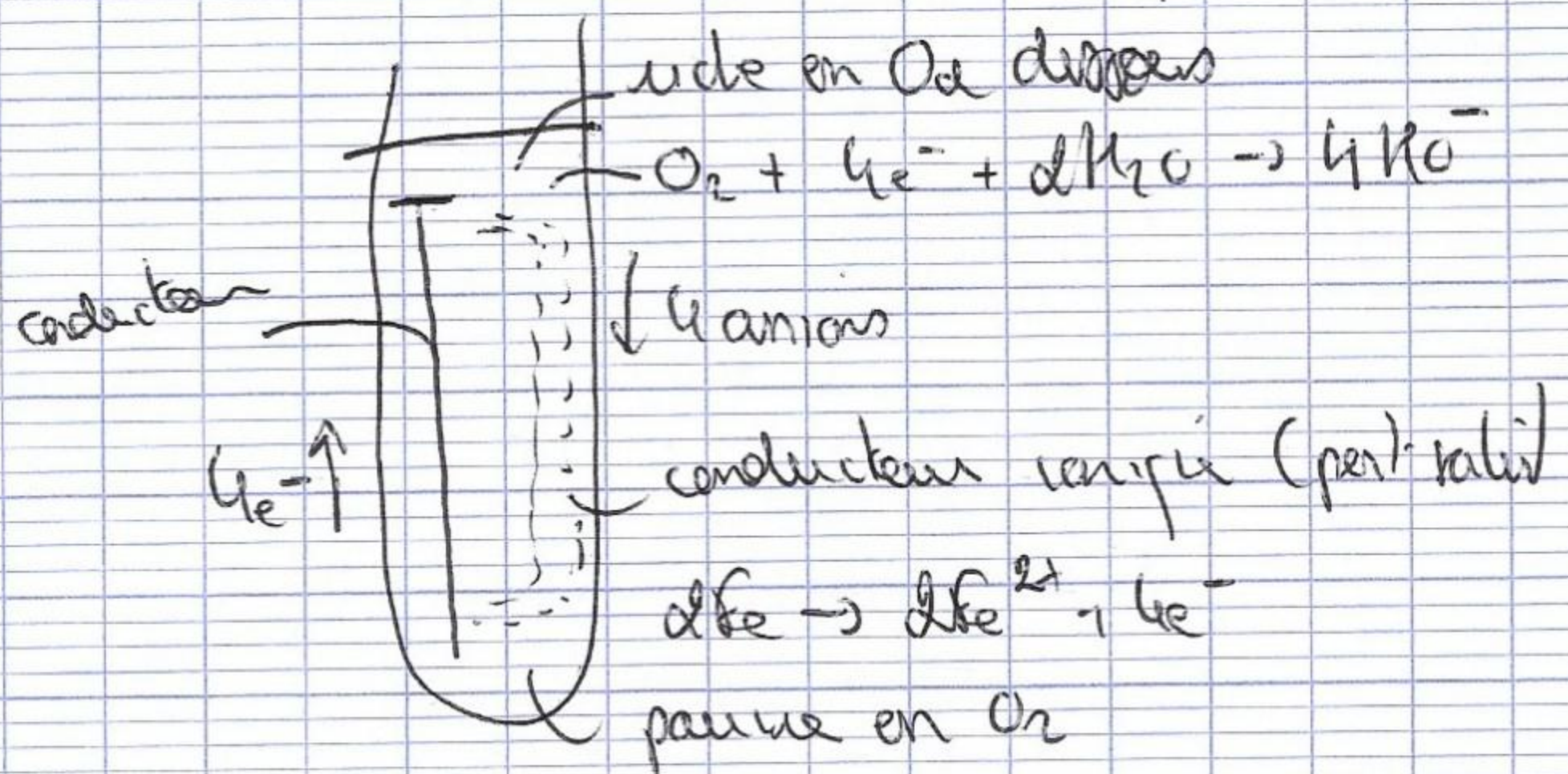
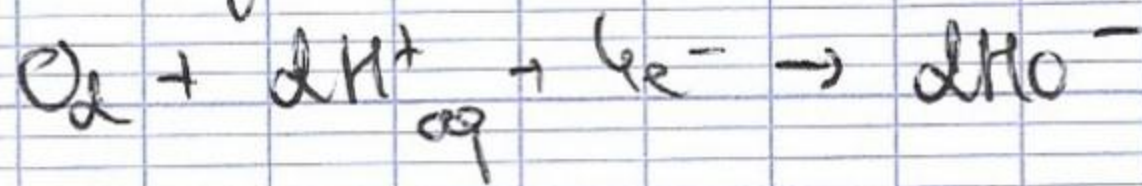
• Au fond du tube le cobalt^o bleue montre présence de Fe^{2+}

↳ bleu de Prusse (ferrocyanure de Fe (II)). Elle indique le passage
du cobalt qui s'est oxydé. Cette info corrobore intuitiv^o car c'est
en ce lieu présence en O_2 que le fer est oxydé



~~Les e⁻ mis en jeu vont arriver~~
 Ou vont ces e⁻?

On voit en haut présence de HO⁻ → résultant d'une réduction de dioxygène → dioxygène a consommé des e⁻ - Ce sont ceux fournis par le fer à l'autre extrémité du clou



Pile → en haut cathode réduct^o ⊖
 et bas anode oxydat^o ⊕

→ situat^o d'aerati^o diff modélisable par une pile dont le pont ionique est constitué de la soluti^o gélifiée.

Manip de bâti de Pétris = Chlorure de Sodium
 phénolphthaléine
 ferriocyanure de potassium
 agar agar

- 1) Clou + morceaux de zinc
- 2) Clou + morceaux de cuivre

- 1) anode → zinc le clou est protégé par le zinc
 cathode → fer
- 2) anode → fer ^{oxydat^o} le cuivre est protégé par le fer
 cathode → cuivre ^{réduct^o de Fe}

Le fer est un réducteur même fort que le Zn
 $E^{\circ}(Zn^{2+}) < E^{\circ}(Fe^{2+}) < E^{\circ}(Cu^{2+})$

fer un redacteur plus fort que le cuivre

→ corrosion galvanique par laquelle se font des contacts entre 2 metaux \neq

- Enfin il y a aussi la corrosion uniforme par laquelle le metal est uniformement attaque par un oxydant unique dont le potentiel moyen est uniforme en H^+ points acide
↳ Remarque concentré

II) facteurs influencent la corrosion humide

3 types de corrosion

1) localisée en surface

1) Corrosion → déjà fait

2) Corrosion

3) Corrosion

2) Corrosion → il est mentionné en certains endroits

→ les endroits mentionnés sont les lieux d'oxydation du fer il joue le rôle d'anode

↳ autres → cathode de réduction de l'eau

3) Corrosion mentionnée au niveau de la corrosion et on a également un cas de corrosion protégée par la tête

→ la tête est donc la cathode et le reste anode

Etat de surface + pH du milieu

1) ~~Etat~~ Observe

Etat de surface

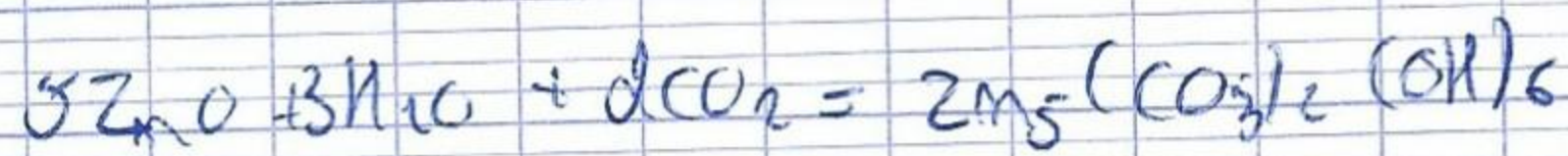
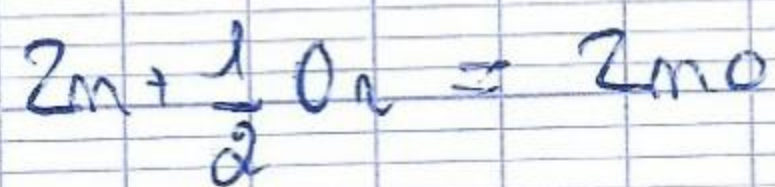
La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant. Or le courant est constant dans H^+ le metal. Donc si la surface est plus petite (comme une pointe d'un clou), la densité de courant est plus grande

⇒ la corrosion sera donc plus rapide

Associa^o de 2 métaux

On a vu que le courant est modifié lorsque le Fe est associé à un métal le plus réducteur pour ainsi dire est celui qui sera attaqué. Ainsi dans le cas d'une associa^o avec le zinc c'est le dernier qui est attaqué car c'est le métal le plus réducteur, $\rightarrow E^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) < E^{\circ}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$

on constate aussi que le courant atmosphérique car il se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate de zinc, adhérent et imperméable, qui le protège d'une attaque approfondie



III. Protectⁿ du fer

Pour empêcher la corrosion du fer il existe deux méthodes principales

- la passivité où l'on place l'élément à protéger dans son domaine de passivité
- la protectⁿ du fer par le zinc

Rq: En pratique il est difficile de mettre le fer dans son domaine de passivité car on va avoir tendance à former des hydroxydes de fer. Industriellement on protège le fer en formant des phosphates de fer III - méthode utilisée pour les courroies de voitures.

Dans le cas de l'aluminium, la protectⁿ anodique (passivité) se fait bien. Il est en effet possible de former une couche d'oxyde protectrice appelée l'alumine.

Ici on va étudier la 2nd optⁿ

La protectⁿ du fer par le zinc, également appelée protectⁿ cathodique consiste à bien le métal à protéger (fer ou acier) à un métal plus réducteur tel que le zinc.

Le zinc constituera l'anode et le fer ne pourra pas s'oxyder. Tant que le zinc est présent et bien relié au métal la protectⁿ est efficace.

Pour faire ces liaisons il y a deux méthodes:

- dépôt couche de zinc en surface
- anode sacrificielle

1) Protectⁿ par recouvrement

On dépose une couche de zinc sur le métal à protéger, ce qui permet de créer une cellule dont le zinc constitue l'anode et le fer la cathode.

de méthodes industrielle

- Galvanisation

méthode consistant à recouvrir le métal d'une couche de zinc en l'immergeant dans un bain de zinc fondu dont la T° avoisine 450°C.

$$(T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 419^{\circ}\text{C} \quad T_{\text{fus}}(\text{Fe}) = 1535^{\circ}\text{C})$$

Soit de métaux & mélanges, donnant des alliages de composition variable, de plus en plus riches en Zn. → applicat° aux t°des

Rq: on a des dépôts \approx 50-70 μ m et de bonnes propriétés ~~me~~
mécaniques.

L'acier est traité de façon plus décapée. Il est alors plongé dans le bain de Zn. On travaille so atm d'azote afin d'éliminer le risque de formation d'oxydes.

- Electrozingage

Dans cette méthode, le dépôt de zinc est électrolytique. Une électrolyse assure l'électrodépôt du Zn à partir d'une anode en zinc et d'un électrolyte tel que Zn^{2+} ^{en}. La pièce métallique joue alors le rôle de cathode ou les ions Zn^{2+} issus de l'oxydation anodique se déposent en Zn métallique: $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$.

L'épaisseur du dépôt est plus petite que dans le cas de la galvanisation mais il est plus régulier.

Dans ces 2 méthodes le zinc n'est pas consommé, à voir car ce n'est pas le cas pour la protection par anode sacrificielle.

Rq: Autre méthode → on peut aussi utiliser des peintures au vernis. aussi on peut protéger le fer par un métal moins réducteur tel que le nickel, cependant il faut recouvrir le métal dans son intégralité et il se doit pas y avoir de défauts, sinon le fer sera attaqué à la place du nickel. → couche pas forcément épaisse car le nickel est un faible réducteur il s'oxyde très lentement.
Car le Zn pas forcément parfait mais épaisse car oxydat° plus rapide

2) Reduct° par anode sacrificielle

$$E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$$

$$E(E^0/Fe) = -0,44V$$

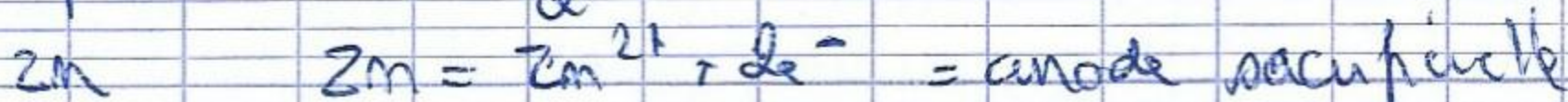
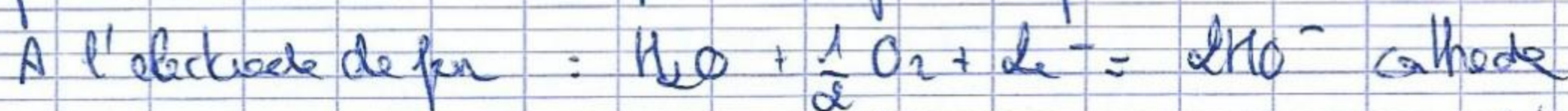
Normip. pHT espoumés famille red-ox

Solut° de Chlorure de Sodium à 3% + qq gouttes de phénolphthaleine

+ " " de ferrocyanure de potassium

même potentiel entre 2 électrodes en circuit ouvert en même temps les électrodes par un milliampermètre

On observe une colorat° rose au niv du fer → product° d'ions H^+ mais pas d'ions Fe^{2+} → le fer n'est pas attaqué

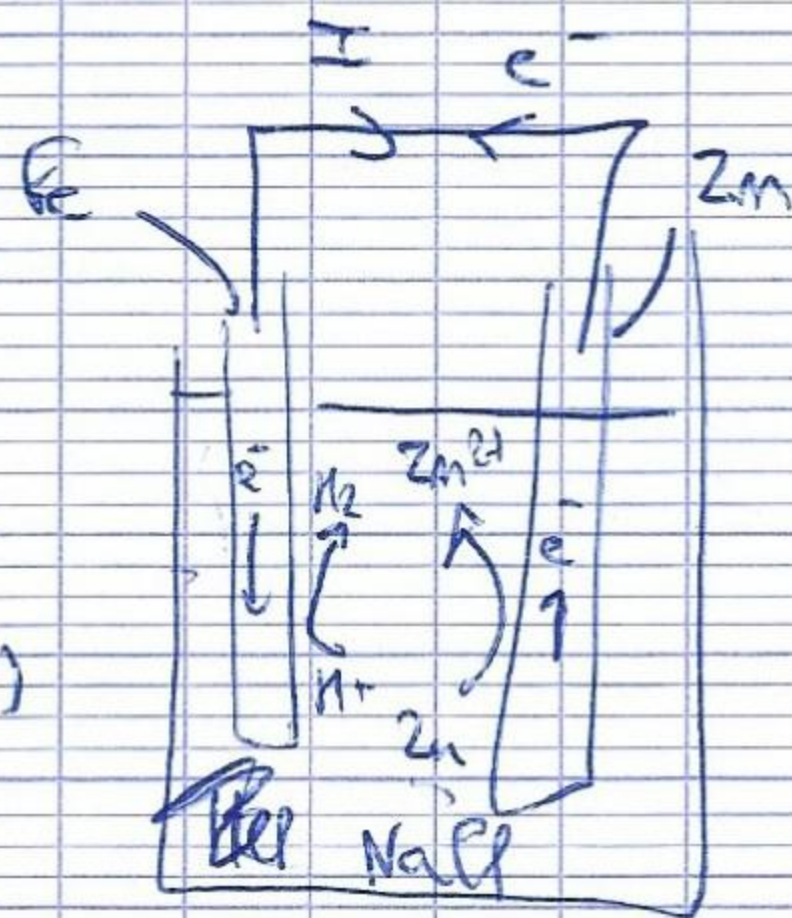
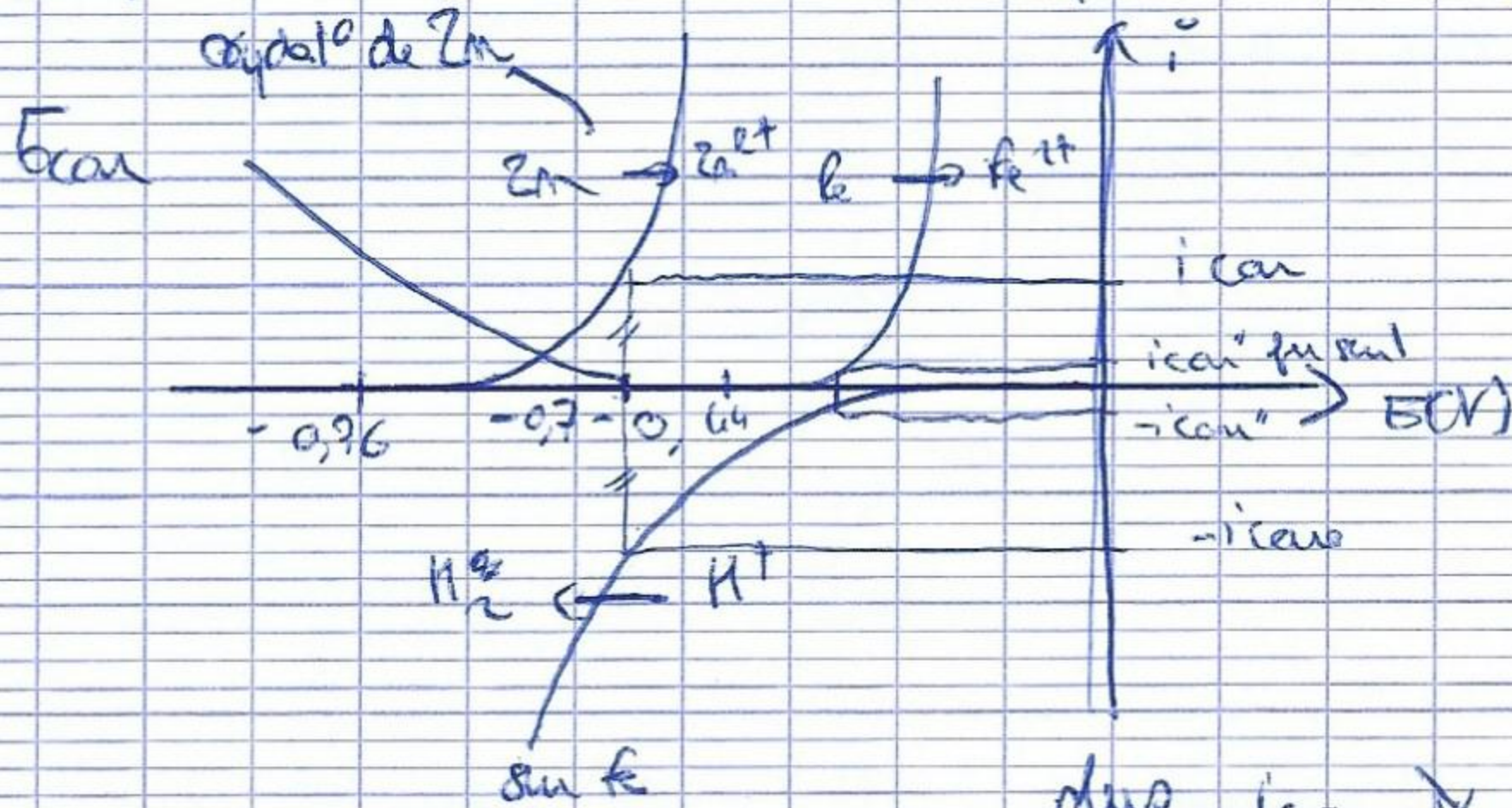


anode sacrificielle → anode sacrificielle

→ Le zinc à anode peut à peu près que le fer n'est pas attaqué.

→ On a constitué un circuit électrique dans lequel le fer joue le rôle de cathode. Le O_2 est réduit

On peut le mesurer : étude cinétique



plus i_{cath} ↓ plus dégagement gazeux H_2 ↑

→ du fait de la faible autens° par la reduct° de H^+ en H_2

Courbe $i-E$
on parle de
système Δ

es au platine

$$m = \frac{\hat{M} \times I \times t}{n F}$$

$$\hat{M} = 65,38 \text{ g/mol}$$

m_1 avant
 m_2 après

$$\Delta m$$

$$n = 2$$

$$\Delta t$$

de l'électrolyse

↳ m_{exp}

calculable

loi de Faraday
rapport entre m
et électrolyse

96500 C/mol

Il faut s'assurer que le pH du sel ne place pas le zinc dans un domaine de passivité, ce qui est le cas des sels faiblement complexes, trop calcaire

Cette méthode est utilisée pour protéger les pièces en acier des bateaux. On place un cone de zinc à l'hélice et est remplacé annuellement

Méthode électrolyse \Rightarrow mettre les électrodes en court circuit. Pour les canalisations enterrées on met un générateur entre les 2 électrodes pour accélérer l'oxydation du zinc et de mieux protéger le fer

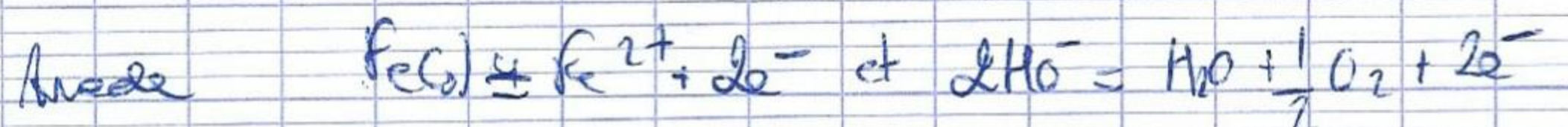
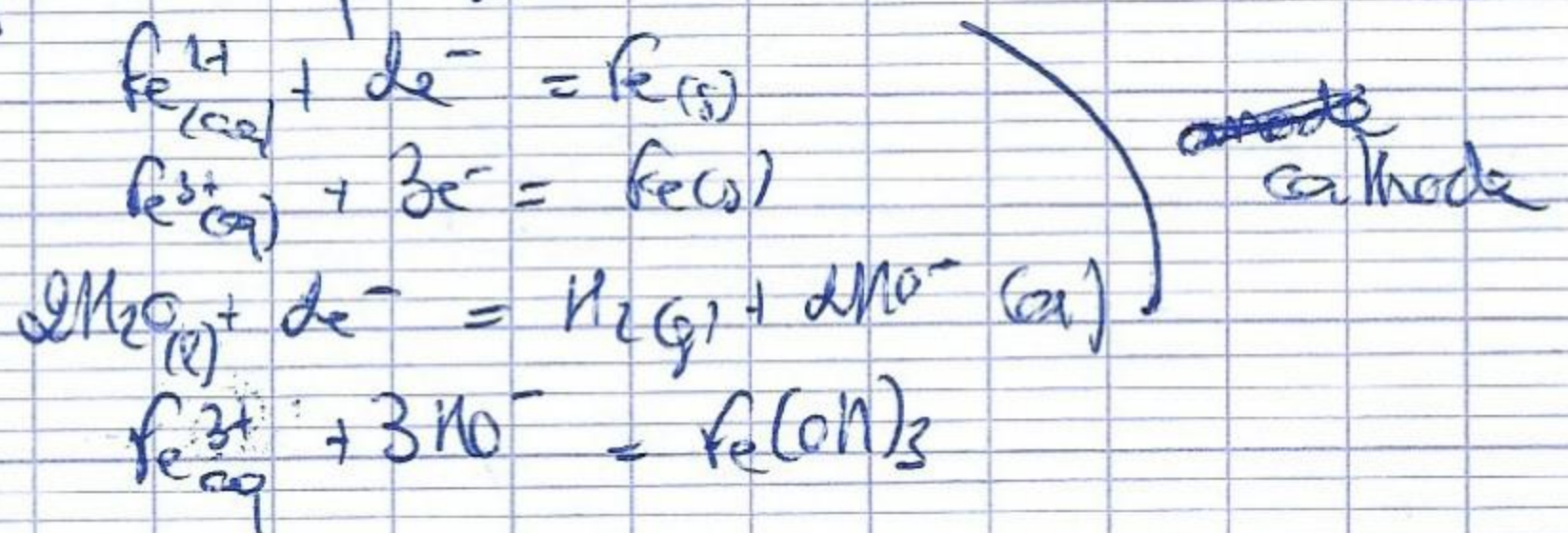
fer \rightarrow relié au \ominus
anti-métal \rightarrow \oplus

Corrosion :

Le cancer est un phénomène chimique tous les jours et peut de nombreux pbs. On a vu ... Il existe d'autres méthodes qui sont un peu plus rapides. Le choix de la technique de protection dépend de l'utilisation même par le métal.

Enfin on peut aussi utiliser le phénomène de cancer à notre avantage et jouer au catholique (Titanic 1987)

\rightarrow desoxydation du fer rouillé



Pièce à desoxyder \oplus du générateur $\boxed{\text{NaOH (1\%)}}$
clou \ominus