

📖 Pré-requis :

- ▷ Diagrammes potentiel-pH (INP1).
- ▷ Cinétique des réactions d'oxydoréduction (chap. OR1).

Plan du cours

I. Facteurs de corrosion humide	2
II. Aspects thermodynamiques de la corrosion	3
II.1 Tracé du diagramme E -pH pour les couples de l'eau	3
II.1.a Étude du couple $O_2(g)/H_2O(l)$	3
II.1.b Étude du couple $H^+_{(aq)}/H_2(g)$	4
II.1.c Bilan	4
II.2 Diagramme E -pH du fer	5
II.3 Prévission thermodynamique de la réactivité du fer dans l'eau	6
II.4 Résistance à la corrosion	6
II.4.a Immunité, corrosion, passivation	6
II.4.b Immunité : cas des métaux nobles	8
II.4.c Passivation	9
III. Aspects cinétiques de la corrosion	10
III.1 Grandeurs caractéristiques de la corrosion	10
III.2 Cas du blocage cinétique	12
IV. Corrosion différentielle	13
IV.1 Description de la situation	13
IV.2 Aspect thermodynamique	14
IV.3 Aspect cinétique	15
V. Protéger un métal de la corrosion	16
V.1 Protection par revêtement protecteur	16
V.2 Métaux naturellement protégés de la corrosion	16
V.3 Protection électrochimique par anode sacrificielle	16
Synthèse	18

Introduction

Les métaux étant très souvent réducteurs, ils ont tendance à s'oxyder spontanément en milieu atmosphérique et aqueux. Ce phénomène naturel est particulièrement important pour le fer qui est le métal le plus abondamment utilisé dans la vie quotidienne, essentiellement sous forme d'acier. Le coût du remplacement et des catastrophes est extrêmement élevé : de 1 à 2 % du PIB d'un pays industrialisé.



Phénomène de rouille sur de l'acier (alliage de fer et de carbone)

Définition : corrosion

On appelle **corrosion** l'oxydation d'un métal $M_{(s)}$ en cation métallique $M_{(aq)}^{n+}$ par réaction avec des **espèces chimiques naturellement présentes** dans l'environnement (principalement l'eau liquide et le dioxygène dissous).

I. Facteurs de corrosion humide

Définition : corrosion humide, corrosion sèche

Lorsque la corrosion a lieu en **milieu non aqueux**, il s'agit de **corrosion sèche**. En milieu **aqueux**, il s'agit de **corrosion humide**.

L'atmosphère terrestre contient un peu de vapeur d'eau, en quantité variable ; par condensation, cette vapeur forme un film d'eau chargé de diverses substances présentes dans l'atmosphère (dont O_2). La présence simultanée d'eau et de dioxygène correspondent à des conditions de corrosion humide.

Les **phénomènes qui favorisent la corrosion humide sont** :

- La **présence de dioxygène** : il est l'agent oxydant principal, présent dans les milieux naturels et responsable de la corrosion.
- Présence d'eau.
- Présence d'ions (sodium, chlorure, sulfate, ...).
- Présence d'autres oxydants puissants comme SO_2 , Cl_2 , SO_3 , etc.

Exemple :

Le cuivre, en présence de l'air atmosphérique, se recouvre d'abord d'une couche brun-noire d'oxydes (Cu_2O et CuO) puis, en présence de la vapeur d'eau atmosphérique et des polluants de l'atmosphère, SO_2 en milieu urbain, Cl^- en milieu marin, il se forme une patine verte caractéristique d'hydroxysulfates $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ou d'hydroxychlorures $\text{Cu}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$. En l'absence de ces polluants, il se forme des hydroxycarbonates $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$. La composition chimique de la patine verte est le reflet exact de celle de l'atmosphère.



II. Aspects thermodynamiques de la corrosion

Les données thermodynamiques ou, mieux, les diagrammes potentiel-pH permettent de savoir si un métal est thermodynamiquement stable vis-à-vis des agents oxydants.

II.1 Tracé du diagramme E -pH pour les couples de l'eau

Les deux couples de l'eau sont $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ et $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$.

Rappelons le potentiel standard de chaque couple, qui est utile pour la suite :

couple	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})$
E° / V	1,23	0,00

II.1.a Étude du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$

La demi-équation rédox s'écrit :

.....

La relation de NERSNT donne :

.....

Le conventions de tracé des diagrammes E -pH sont souvent les suivantes. Sur une frontière :

- les pressions valent $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$;
- les concentrations en espèces dissoutes sont également réparties;

- à la frontière entre une espèce en solution et une espèce solide, on se place dans les conditions d'apparition de ce solide (*ie.* on considère le premier cristal de solide à la frontière).

À l'aide de ses conventions, le potentiel E_f à la frontière s'écrit :

.....

.....

II.1.b Étude du couple $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$

La demi-équation rédox s'écrit :

.....

La relation de NERSNT donne :

.....

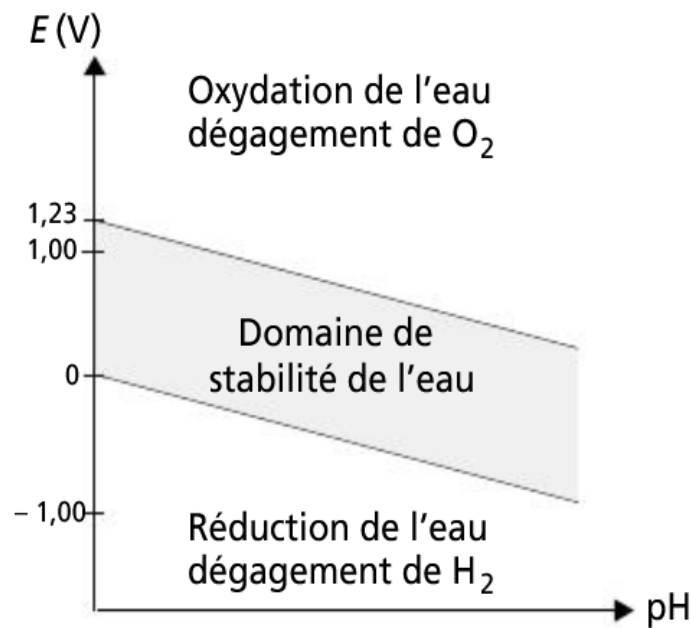
À l'aide de ses conventions, le potentiel E_f à la frontière s'écrit :

.....

.....

II.1.c Bilan

Le diagramme potentiel-pH de l'eau s'écrit alors :



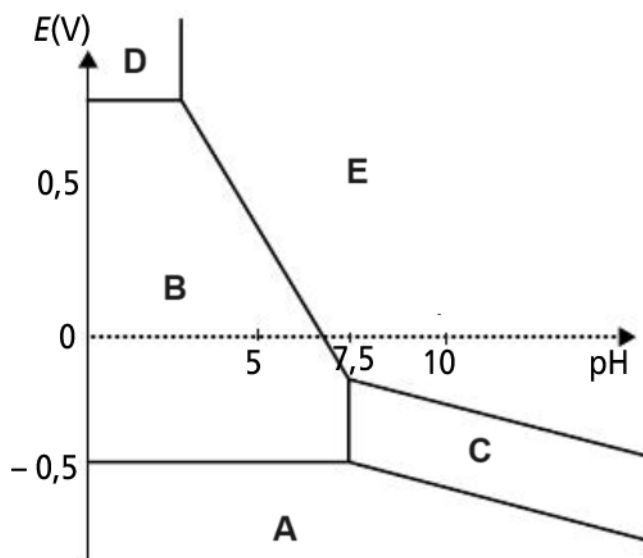
II.2 Diagramme E -pH du fer

Le diagramme du fer présente plusieurs espèces à placer :

- $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$
- $\text{Fe}_{(\text{s})}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$
- $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$

Classons les espèces par niveau d'oxydation croissant ainsi que par basicité croissante :

Plaçons ensuite chaque espèce dans la zone du diagramme qui lui correspond :



II.3 Prévision thermodynamique de la réactivité du fer dans l'eau

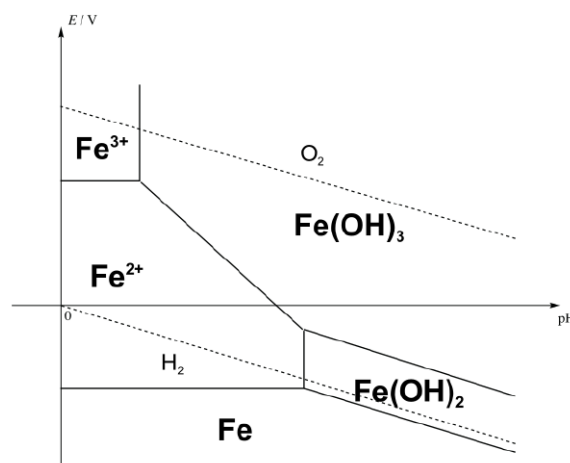
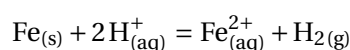
Propriété : stabilité d'une espèce

Lorsque deux espèces ont une **zone commune** dans un diagramme E -pH, cela signifie qu'elles sont stables, *ie.* qu'elles **ne réagissent pas** entre elles.

Lorsque leurs domaines sont **totalemt disjointes**, la réaction entre ces deux espèces est **quantitative**.

Il suffit donc de superposer le diagramme du fer et celui de l'eau afin d'observer zones communes et zones disjointes dans le diagramme.

Le domaine d'existence du fer et celui de stabilité de l'eau liquide sont disjointes : le fer s'oxyde en présence d'eau, en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.



☛ **Remarque** : lorsqu'un clou en fer est plongé dans une solution acide ($\text{pH} < 4$, par exemple), un dégagement gazeux est observé. L'attaque du fer en solution acide est **thermodynamiquement plus favorable** qu'en milieu basique car l'écart des potentiels de chaque couple (sur une verticale) est plus grand en milieu acide.

II.4 Résistance à la corrosion

II.4.a Immunité, corrosion, passivation

Dans ce paragraphe, on se place dans la limite de la **corrosion uniforme** afin de comprendre les facteurs intrinsèques qui peuvent rendre un métal sensible ou résistant à la corrosion.

Définition : corrosion uniforme

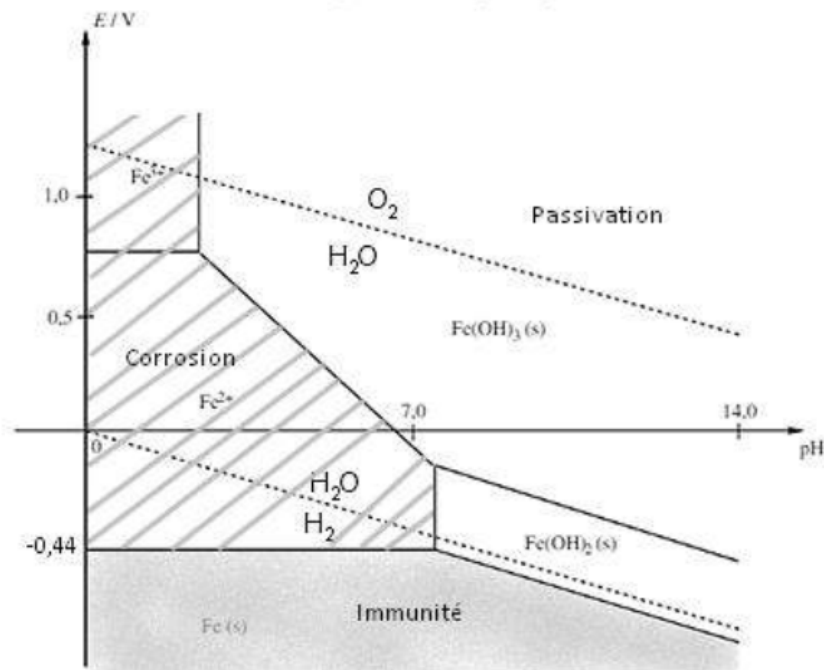
Lorsque toute la surface d'un métal en contact avec une solution corrosive est corrodée de façon uniforme, on parle de **corrosion uniforme**. Dans les cas contraires, on parle de corrosion **hétérogène** ou **différentielle**.

☛ **Remarque** : en pratique, la majorité des phénomènes de corrosion relèvent de la corrosion différentielle.

Lorsque le fer est en contact avec une solution d'acide sulfurique, il s'agit principalement de corrosion uniforme. La facilité thermodynamique de la corrosion uniforme d'un métal en fonction du pH de la solution est donnée par un diagramme potentiel-pH.

Sur le diagramme E -pH, on distingue alors plusieurs zones :

- La **zone d'immunité** : le métal est thermodynamiquement stable en présence du milieu corrosif.
- La **zone de corrosion** : l'espèce n'est stable que sous forme d'ions en solution aqueuse. Le métal se transforme en ions métalliques et disparaît totalement au bout d'une durée suffisamment longue.
- La **zone de passivation** : le métal a subi une première corrosion uniforme et se recouvre d'une couche d'espèces solides adhérant à la surface et empêchant tout contact du métal avec la solution. Il est alors protégé d'une oxydation ultérieure.



Définitions :

Le **domaine d'immunité** du métal correspond à son domaine de **stabilité** dans le diagramme E -pH.

Le **domaine de corrosion** est le domaine de **stabilité des cations** solubles.

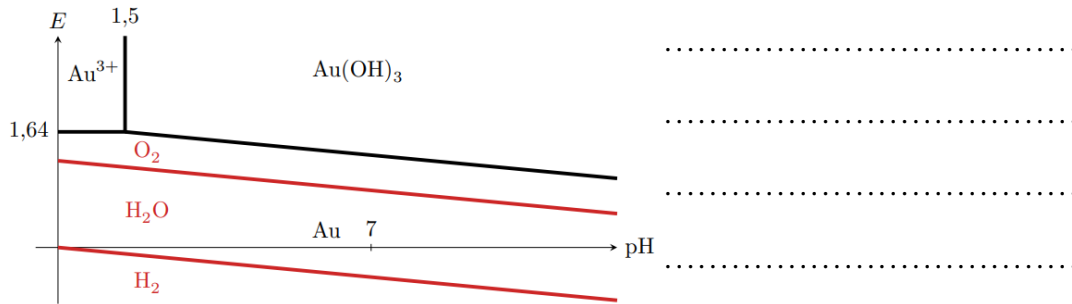
Le **domaine de passivation** est le domaine de **stabilité des oxydes et hydroxydes** solides.

✍ Application 1 : stabilité thermodynamique de différents métaux

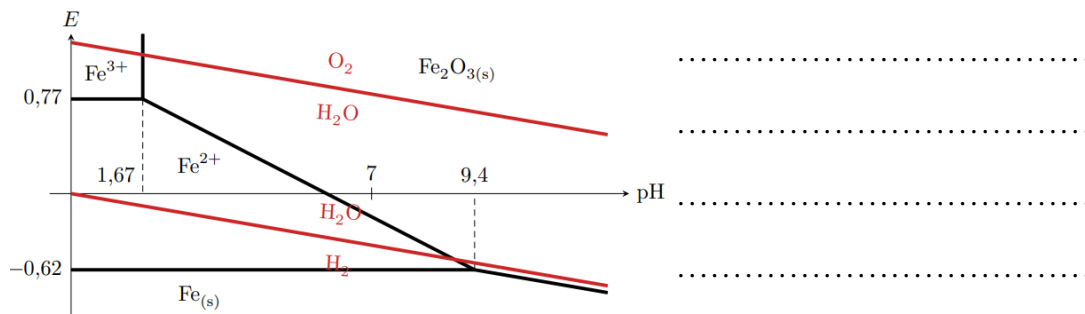
Pour chacun des métaux dont les diagrammes E -pH sont représentés ci-dessous :

- ✎ identifier la nature de chaque domaine (immunité, corrosion, passivation) ;
- ✎ en déduire si le métal est résistant ou non à la corrosion par une analyse thermodynamique.

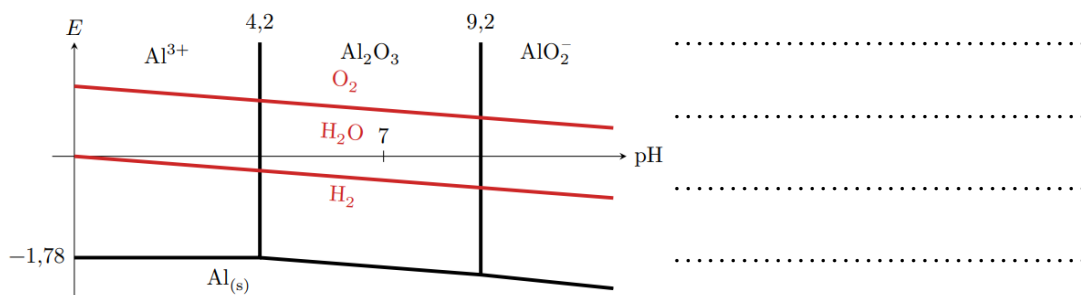
• Exemple de l'or :



• Exemple du fer :



• Exemple de l'aluminium :



II.4.b Immunité : cas des métaux nobles

Définition : métal noble

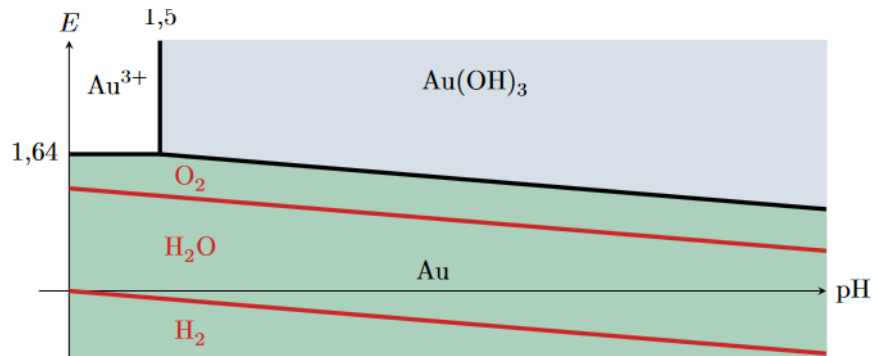
Un métal est dit **noble** s'il **résiste naturellement à la corrosion** par l'eau et le dioxygène.

Propriété

Sur le diagramme E -pH d'un **métal noble**, la frontière du couple $O_2(g)/H_2O(\ell)$ passe par le domaine d'**immunité** du métal.

La noblesse d'un métal provient de la valeur élevée de son potentiel standard $M_{(aq)}^{n+}/M_{(s)}$.

Exemple : en pratique, il n'existe que quelques métaux nobles. L'or en est un bon exemple.



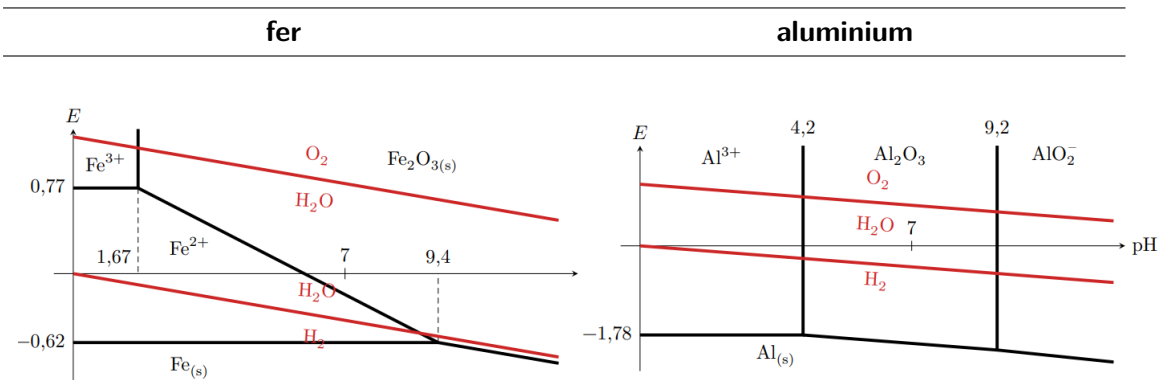
L'or ne s'oxyde pas à l'air ni à l'eau dans la mesure où il existe un domaine commun entre ces deux espèces et l'espèce $Au_{(s)}$.

II.4.c Passivation

Définition

Un métal est dit **résistant à la corrosion par passivation** si, dans les conditions du milieu naturel, un **oxyde solide** est capable de former une **couche résistante** à la surface du métal.

Exemple : quel que soit le pH du milieu, fer et aluminium sont attaqués par l'eau et par le dioxygène dissous.



Le fer est **corrodé** quelque soit le pH. La couche de « **rouille** » qui se forme est friable et perméable, elle ne protège pas la corrosion ultérieure.

En milieu neutre l'aluminium est oxydé en alumine Al_2O_3 qui est un **oxyde isolant** : il empêche la corrosion de se poursuivre en profondeur (passivation).

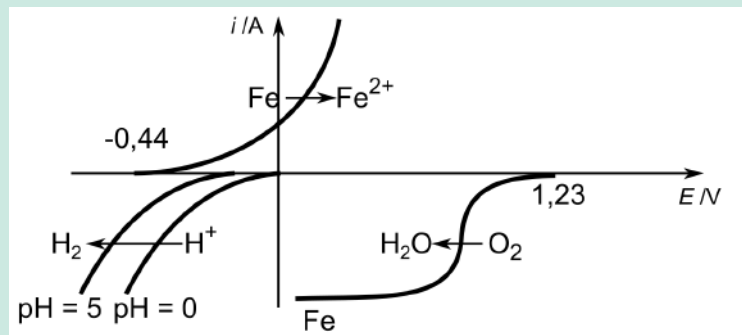
La passivation relève donc du « coup de chance » : tous les métaux n'ont pas un oxyde stable pour des pH voisins de 7, et même si celui-ci existe il n'est pas garanti qu'il soit suffisamment résistant pour protéger le métal.

III. Aspects cinétiques de la corrosion

III.1 Grandeurs caractéristiques de la corrosion

✍ Application 2 : corrosion pendant la tempête

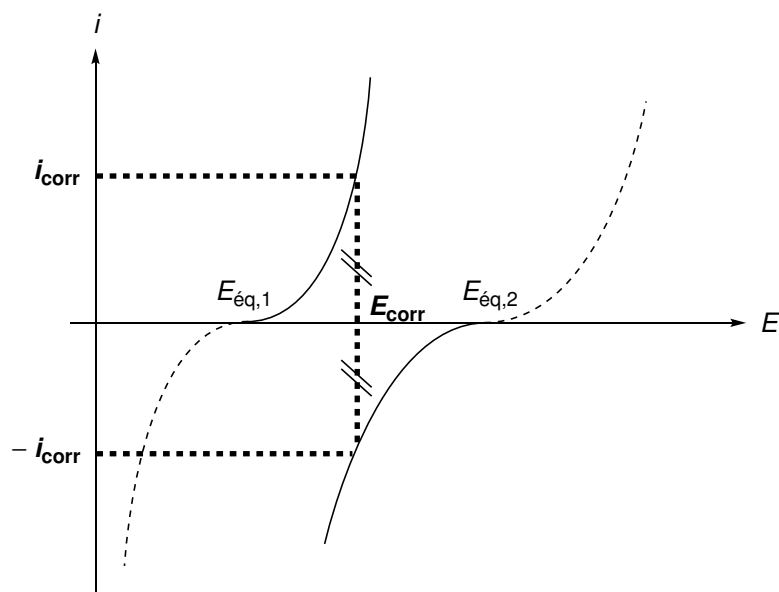
L'allure des courbes courant-potentiel du système $\text{Fe}_{(\text{s})} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ sont données ci-après.



➤ Montrer que :

1. la corrosion par l'eau désaérée est d'autant plus rapide que le pH est bas ;
2. le fer est attaqué plus lentement par de l'eau calme que par de l'eau agitée. *Les sur-potentiels sur le fer sont négligés.*

La vitesse du phénomène de corrosion est déterminée par l'analyse des courbes courant-potentiel et la détermination du **potentiel mixte** E_M qui, ici, se nomme **potentiel de corrosion** E_{corr} . Pour ce potentiel, $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$, où i_{corr} est appelé le **courant de corrosion**.



Définition : potentiel de corrosion

Le **potentiel de corrosion** est le **potentiel mixte** de l'électrode constituée du métal et de son milieu corrosif pour lequel $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$ avec i_{corr} le **courant de corrosion**.

Conséquence : vitesse de corrosion

Il est également possible de définir une **vitesse surfacique** de corrosion :

$$v_{s,\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{n\mathcal{F}S}$$

avec :

- S la surface de l'électrode;
- n le nombre d'électrons échangés;
- \mathcal{F} la constante de FARADAY;

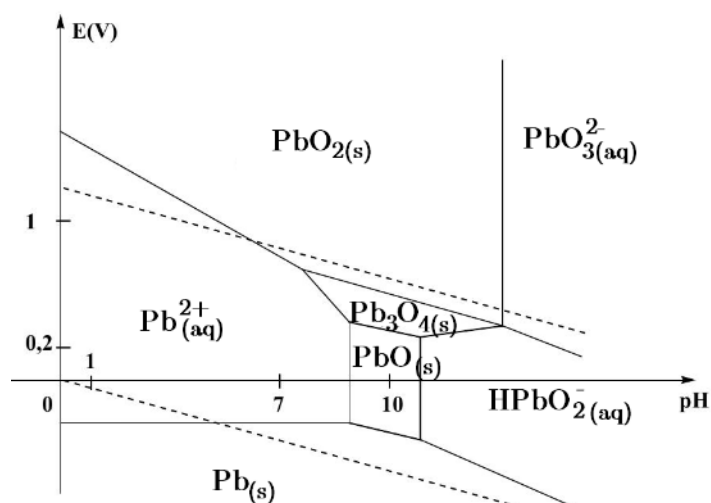
🗨 **Remarque** : les vitesses de corrosion sont de l'ordre du μm au mm par an.

Important

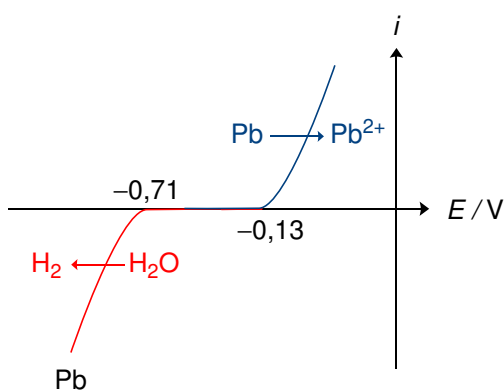
Plus la valeur du **courant de corrosion** est élevée, plus le phénomène est **rapide**.

III.2 Cas du blocage cinétique

Certains métaux ne peuvent pas être corrodés. C'est par exemple le cas du plomb, dont le diagramme E -pH montre bien que la réaction entre $\text{Pb}_{(s)}$ est thermodynamiquement favorable.



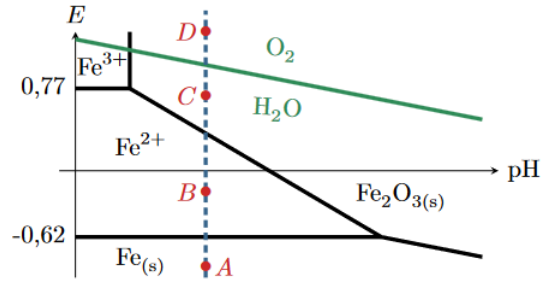
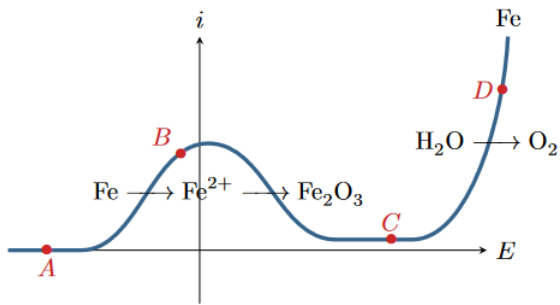
Les courbes courant-potentiel permettent de comprendre l'inertie vis-à-vis de la corrosion :



Il y a un blocage cinétique : bien que les potentiels thermodynamiques des deux couples permettent la réaction, la réduction des protons est lente sur le plomb ($\eta_c = -0,71$ V). Cela signifie que la seule solution assurant l'unicité du potentiel est $i_{\text{corr}} = 0$ donc $v_{\text{corr}} = 0$: le plomb ne se corrode pas.

Prenons l'exemple du fer (encore lui...). À l'aide d'un montage à trois électrodes, on mesure les courbes courant potentiel à $\text{pH} = 4$.

Les courbes suivantes sont obtenues :



- Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le **domaine d'immunité du fer** : point A.

.....

- Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le **domaine de corrosion du fer** : point B.

.....

- Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le **domaine de passivation du fer** : point C.

.....

- Lorsque le potentiel imposé E atteint le **mur du solvant** : point D.

.....

IV. Corrosion différentielle

IV.1 Description de la situation

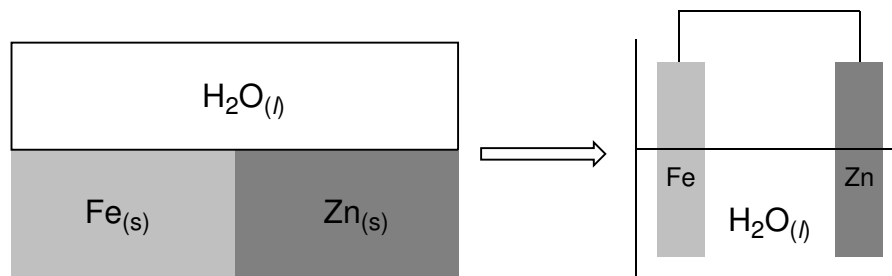
Définition : corrosion différentielle

On appelle **corrosion différentielle** l'oxydation non uniforme d'un métal.
 La corrosion différentielle s'effectue par transfert d'électrons à l'échelle macroscopique au sein du métal.

Une infinité de situation est possible mais on ne considère que le **cas limite** où le milieu est uniforme, mais le support présente une hétérogénéité.

Exemple :

Imaginons une jonction entre un métal de zinc et un métal de fer plongeant dans l'eau. Les deux métaux sont en contact, ils sont alors au même potentiel. Cela peut se modéliser par deux électrodes reliées par un fil de connexion.



IV.2 Aspect thermodynamique

L'eau peut oxyder aussi bien le fer que le zinc : les deux réactions sont en compétition. Hors blocage cinétique éventuel, ce qui n'est pas le cas ici, c'est la réaction la **plus favorable du point de vue thermodynamique** (plus grande constante d'équilibre donc plus grand écart entre potentiels standard) **qui a lieu**.

Application 3 : aspect thermodynamique

➤ En ne considérant que l'aspect thermodynamique, déterminer qui du fer ou du zinc subit l'oxydation par l'eau liquide.

➤ Écrire la réaction qui modélise cette oxydation.

Données à 298 K :

couple	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Fe}_{(\text{s})}$	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Zn}_{(\text{s})}$	$\text{H}_{(\text{aq})}^{+} / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_{2\text{O}(\ell)}$
E° / V	-0,44	-0,76	0,00	1,23

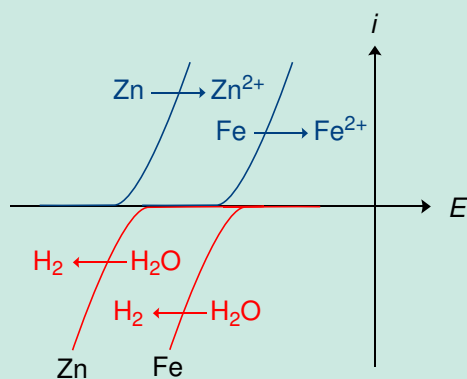
IV.3 Aspect cinétique

Les deux métaux étant en contact, les électrons peuvent alors passer de l'un à l'autre par simple déplacement.

La réduction de l'eau peut, rigoureusement, avoir lieu sur les deux électrodes à la fois. En revanche, il existe la plupart du temps un courant négligeable par rapport à l'autre.

✍ Application 4 : aspect cinétique

Sur ce graphique sont représentées les courbes courant-potential de réduction de l'eau liquide sur les deux électrodes.



➤ À l'aide des courbes courant-potential fournies, indiquer sur quel métal le dégagement de $H_{2(g)}$ est observé.

.....
.....
.....
.....

V. Protéger un métal de la corrosion

V.1 Protection par revêtement protecteur

Les métaux et les alliages peuvent être protégés par des revêtements tels que des peintures, des vernis, des revêtements par d'autres métaux, dont les propriétés principales sont l'imperméabilité et la résistance au temps et à l'eau.

Propriété : protection par revêtement métallique

Dans certains cas, il est possible d'appliquer un **revêtement protecteur** qui **empêche l'eau** d'« accéder » au métal et donc de le corroder.

Ce revêtement peut être **métallique**, ou non.

V.2 Métaux naturellement protégés de la corrosion

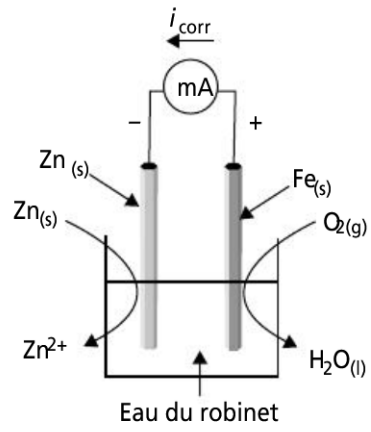
Parfois, l'attaque n'est pas destructive. Elle peut conduire à la formation d'un **film protecteur** à la surface du métal qui est alors protégée. C'est le cas des métaux et alliages passivables (exemple : aluminium, acier inoxydable...). Il s'agit d'une auto-protection du matériau par ses produits de corrosion solides qui de par leur formation s'oppose ensuite au phénomène lui-même.

Exemple : dans l'exemple de la différence entre fer et aluminium, l'aluminium s'auto-protège de la corrosion, ce qui n'est pas le cas du fer.

V.3 Protection électrochimique par anode sacrificielle

Il s'agit d'associer le métal à protéger par un contact électrique à un autre métal, plus réducteur. Ce dernier est donc corrodé plus facilement que le métal à protéger.

Exemple : lorsque le fer et le zinc sont associés, seul le zinc s'oxyde. Dans le même temps, le dioxygène se réduit en $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ à la surface du fer.



SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Définir la corrosion.
- ☞ Quelle est la différence entre la corrosion humide et la corrosion sèche?
- ☞ (Rappel INP1) Quand peut-on prévoir que deux espèces sont stables en regardant leur diagrammes E -pH?
- ☞ Définir la corrosion uniforme.
- ☞ Définir les trois domaines d'un diagramme E -pH en fonction de leur comportement face à la corrosion.
- ☞ Définir un métal noble.
- ☞ Que dire de la frontière du couple $O_2(g)/H_2O(l)$ pour un métal noble?
- ☞ Quelle est la condition pour qu'un métal soit résistant à la corrosion par passivation?
- ☞ Définir le potentiel de corrosion.
- ☞ Définir la vitesse surfacique de corrosion.
- ☞ Définir la corrosion différentielle.

Les « savoir-faire »

- ⚡ Corrosion : définition, facteurs l'influençant, deux types de corrosion.
- ⚡ Aspects thermodynamiques de la corrosion uniforme : tracé du diagramme E -pH en superposition du diagramme E -pH d'un métal (exemple de cours : fer), déductions thermodynamiques de la réactivité, règles de stabilité d'une espèce, domaines du diagramme vis-à-vis de la corrosion.
- ⚡ Aspects cinétiques de la corrosion uniforme : notion de potentiel de corrosion, vitesse de corrosion, visualisation par le tracé qualitatif de courbes courant-potentiel, cas du blocage cinétique.
- ⚡ Corrosion différentielle : description générale, aspect thermodynamique (aspect favorable ou non d'une réaction), aspect cinétique (aspect facile ou non d'une réaction), application à la protection par anode sacrificielle.