



BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Fiche résumé 25 – Électrochimie

Corrosion humide

- **Corrosion** = oxydation des métaux par réaction avec les espèces du milieu naturel (eau et dioxygène).

Corrosion uniforme \neq corrosion différentielle = rôle majeur de toutes les hétérogénéités.

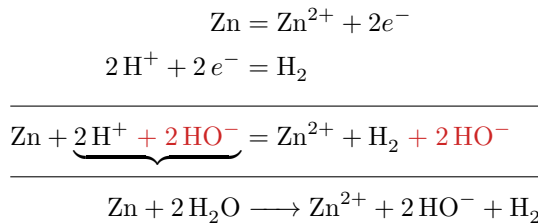
I - Résistance d'un métal à la corrosion

- **Diagramme de corrosion** = diagramme E-pH tracé dans les conditions de corrosion : faible concentration de trace + prise en compte d'oxydes métalliques, plus stables que les hydroxydes.

En fonction de la nature de l'espèce prédominante, on distingue les domaines d'immunité (métal), de corrosion (cations) et de passivation (oxydes).

- **Milieu naturel** : approximativement neutre (\rightsquigarrow pH \simeq 7) et présence de dioxygène dissous (\rightsquigarrow le point représentatif du milieu est au voisinage de la droite du couple O_2/H_2O).

\rightsquigarrow jamais de H^+ parmi les réactifs mais souvent HO^- parmi les produits d'une réaction de corrosion :



- **Immunité** : le métal est thermodynamiquement stable c'est-à-dire la droite du couple O_2/H_2O passe par le domaine de stabilité du métal à pH \simeq 7 \rightsquigarrow métaux nobles.

- **Passivation** : l'espèce stable dans le milieu naturel est un oxyde solide capable de former une couche résistante en surface du métal, et ainsi d'empêcher la corrosion du métal en l'isolant de son environnement.

\rightsquigarrow tous les oxydes ne sont pas passivants, l'utilisation d'alliages peut permettre de favoriser le phénomène.

- **Blocage cinétique** : les surtensions des couples de l'eau peuvent être élevées sur les métaux, ce qui bloque cinétiquement la réaction de corrosion.

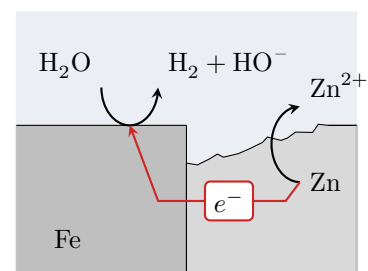
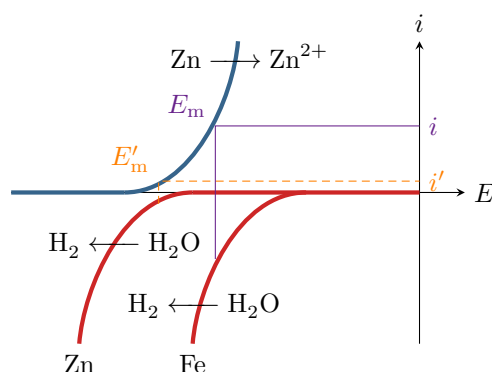
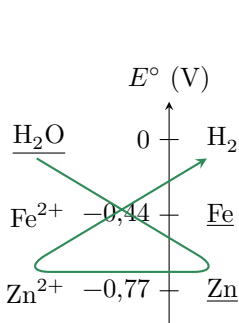
II - Corrosion différentielle

- **Hétérogénéité du support, exemple d'une jonction entre métaux** : des électrons peuvent se déplacer au sein de la jonction, donc la réduction de l'eau n'a pas forcément lieu sur le métal qui s'oxyde.

\triangleright le métal oxydé est celui pour lequel la réaction est la plus favorable : raisonner d'abord sur la thermodynamique (gamma le plus grand) et si l'énoncé le suggère sur la cinétique (courant de corrosion le plus élevé) ;

\triangleright le métal sur lequel l'eau est réduite est celui sur lequel la réduction est la plus rapide (courant le plus élevé).

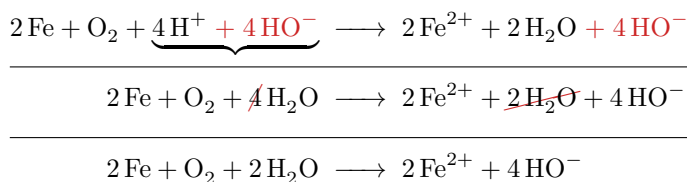
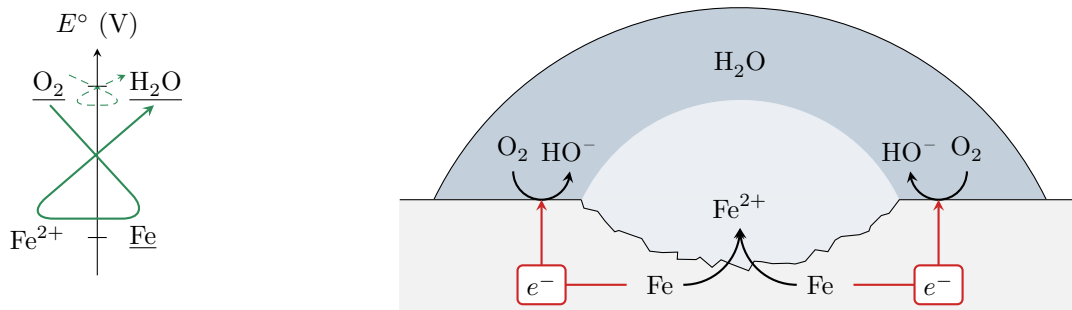
Exemple : jonction fer-zinc (type anode sacrificielle)



- ▷ C'est le zinc qui est oxydé car le plus favorable thermodynamiquement (gamma le plus grand) \rightsquigarrow le fer est protégé contre la corrosion ;
- ▷ La réduction de l'eau en H_2 se fait sur le fer et pas sur le zinc, car c'est là qu'elle est la plus rapide (courant de corrosion le plus élevé) ;
- ▷ Sur le plan microscopique, des électrons libérés par l'oxydation du zinc traversent la jonction pour aller réduire l'eau côté fer.

● **Hétérogénéité du milieu, exemple de l'aération différentielle :**

- ▷ *Exemple de la pile de concentration* : une inhomogénéité de concentration suffit à provoquer une réaction, l'oxydant est consommé là où il est le plus concentré.
- ▷ *Modèle de la goutte d'eau d'Evans* :
 - la corrosion démarre uniformément, ce qui appauvrit toute la surface de contact eau-métal en O_2 ;
 - le dioxygène est renouvelé par contact avec l'air, donc l'extérieur de la goutte est plus riche en O_2 que le centre ;
 - il y a donc réduction du dioxygène sur l'extérieur de la goutte ;
 - il y a donc une oxydation au centre de la goutte, qui pourrait être celle de l'eau en O_2 ou celle du fer en Fe^{2+} : celle qui a réellement lieu est la plus favorable thermodynamiquement, c'est-à-dire celle du fer.



III - Protection contre la corrosion

- **Revêtement** : on isole le milieu de son environnement par une protection mécanique (peinture, plastique, couche de métal qui se passive aisément).
- **Protection cathodique par courant imposé** : avec un générateur, on impose au métal un potentiel tel qu'il soit dans son domaine d'immunité \iff cela revient à imposer le sens du courant tel que le métal agisse en cathode, et comme c'est un réducteur, qui ne peut donc pas être réduit, il est protégé (et c'est généralement l'eau qui y est réduite).
- **Anode sacrificielle** : on met le métal à protéger en contact avec un autre qui s'oxyde plus facilement, ce qui entraîne une corrosion différentielle par hétérogénéité du support.