



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

TD 16 – Électrochimie

Corrosion

Correction

Exercices

Exercice 1 : Attaque d'une lame de plomb

[💡 1 | ✂ 0 | ⊗]

1 Le plomb est un réducteur, qui réagit avec un oxydant. Le seul oxydant présent dans le système est l'ion H^+ (ou l'eau), qui se réduit en dihydrogène, dont on observe la formation sur les électrodes.

2 D'après la courbe donnée, la réduction de l'eau en dihydrogène est plus rapide sur le platine que sur le plomb, c'est donc sur le platine qu'elle est observée.

3 Le courant de corrosion (valeur du courant au potentiel mixte) est très supérieur lorsque la réduction a lieu sur platine plutôt que sur plomb.

Exercice 2 : Courbe intensité-potentiel et passivation

[💡 2 | ✂ 0]

1 (i) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

(iii) $Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

Les potentiels standard garantissent que ce sont les ions Pb^{2+} qui sont formés et pas l'oxyde de plomb PbO_2 .

(iv) $Pb + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4H^+ + 4e^-$

C'est directement l'électrode qui réagit, et pas d'éventuels ions Pb^{2+} qui auraient été formés dans la solution : ceux-ci seraient beaucoup moins concentrés.

(vi) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

2 (ii) Le plomb n'est pas attaqué (domaine d'immunité + forte surtension anodique).

(v) L'oxyde de plomb est un solide qui se forme en surface de la lame de plomb et l'isole progressivement (passivation), d'où une chute de l'intensité.

3 Contrairement à la plupart des métaux, la surtension anodique de l'électrode de plomb est telle que celle-ci est stable en milieu très acide.

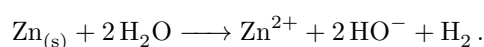
Exercice 3 : Interprétation d'expérience

[💡 2 | ✂ 0 | ⊗]

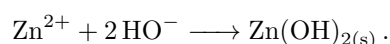
• **Aspect thermodynamique** : la règle du gamma (ou les diagrammes de prédominance) montre que c'est le zinc plutôt que le fer qui est oxydé par l'eau.

De façon générale, les espèces qui réagissent préférentiellement sont celles dont les domaines sont « les plus disjoints ». On peut le retrouver de manière qualitative en notant que si l'eau oxyde Fe plutôt que Zn, alors il y a formation d'ions Fe^{2+} ... mais ces ions réagissent de manière quantitative avec Zn pour former Zn^{2+} , si bien que tout se passe comme si l'eau avait directement attaqué Zn.

L'équation bilan de la réaction qui a lieu est donc (cf. cours pour la retrouver)



Le précipité blanc observé est l'hydroxyde de zinc, formé par



• **Aspect cinétique** : si le dégagement gazeux a lieu sur l'électrode de fer, c'est que la réduction de l'eau y est plus rapide que sur l'électrode de zinc, donc que la surtension y est plus faible.

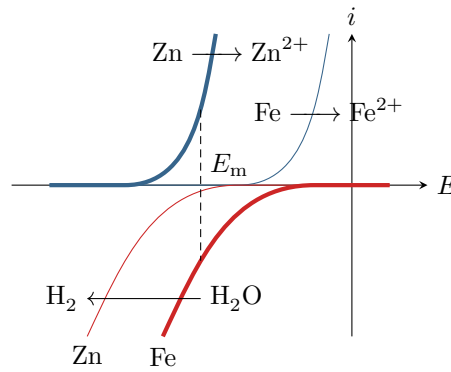
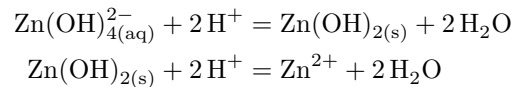


Figure 1 – Courbes intensité potentiel permettant l'interprétation de l'expérience. Les courbes associées aux processus électrochimiques ayant réellement lieu sont représentées en trait épais, celles associées aux processus qui n'ont pas lieu sont en traits fins.

Exercice 4 : Corrosion du zinc

[💡 1 | ⚙️ 2 | ⊕]

1 Le degré d'oxydation de Zn dans $Zn_{(s)}$ est 0. Le degré d'oxydation de Zn dans chacune des autres espèces étudiées est +II. Les équations de couple acide-base successifs sont les suivantes. Pour les trouver, on raisonne à partir du fait qu'une espèce est d'autant plus basique qu'elle est chargée négativement. Ainsi,



On en déduit alors le diagramme de situation. Comme on y retrouve directement l'allure du diagramme donné par l'énoncé, on peut conclure.

NO = II	(B) Zn^{2+} (C) $Zn(OH)_2(s)$ (D) $Zn(OH)_4^{2-}$
NO = 0	(A) $Zn_{(s)}$

La zone A correspond au domaine d'immunité, les zones B et D au domaine de corrosion et la zone C au domaine de passivation.

▮ Dans un cas aussi simple, on peut conclure directement, sans passer par le diagramme de situation !

2 • **Valeur de E_1** : frontière A/B.

▷ Demi-équation : $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$

▷ Loi de Nernst :

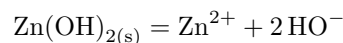
$$E_1 = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log[Zn^{2+}]$$

▷ Convention de frontière :

$$E_1 = E^\circ + 0,03 \log c_0 = -0,94 \text{ V.}$$

• **Valeur de pH_1** : frontière B/C.

▷ Équation de solubilité :



▷ Loi d'action des masses : en présence de solide,

$$[Zn^{2+}][HO^-]^2 = K_s \quad \text{soit} \quad [Zn^{2+}] \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2} = K_s$$

▷ Équation de frontière :

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e^2}{K_s} c_0 \quad \text{d'où} \quad 2pH_1 = 2pK_e - pK_s - \log c_0 \quad \text{soit} \quad pH_1 = 8,8.$$

• **Valeur de pH_2** : frontière C/D.

▷ Équation bilan :



▷ Loi d'action des masses : en présence de solide,

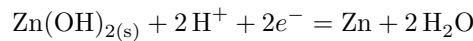
$$\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2} = K^\circ$$

▷ Équation de frontière :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K^\circ K_e^2}{c_0} \quad \text{d'où} \quad 2\text{pH}_2 = 2\text{p}K_e - \log K^\circ + \log c_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_2 = 11,8.}$$

● **Pente de la frontière A/C :**

▷ Demi-équation :



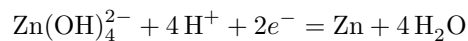
▷ Loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{H}^+]^2 = E^\circ - 0,06 \text{pH}.$$

La pente est donc de $-0,06 \text{ V}$.

● **Pente de la frontière A/D :**

▷ Demi-équation :



▷ Loi de Nernst :

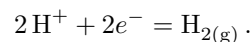
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4)$$

▷ Équation de frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log c_0 - 0,12 \text{pH}.$$

La pente est donc de $-0,12 \text{ V}$.

3 La demi-équation du couple s'écrit



La loi de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

En prenant à la frontière $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1 \text{ bar}$, on obtient l'équation de frontière

$$E = E^\circ - 0,06 \text{pH} = -0,06 \text{pH}$$

car le potentiel standard du couple est nul. La droite est représentée figure 2.

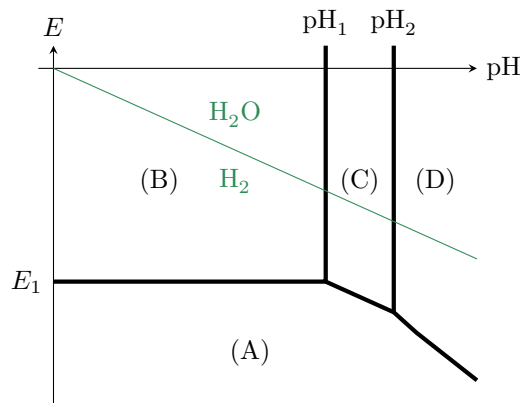
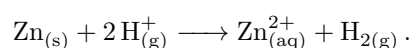


Figure 2 – Diagramme de corrosion du zinc et de l'eau.

4 À pH 6 et en solution aqueuse, le point représentatif du système se trouve dans le domaine de corrosion B. Le zinc devrait donc être oxydé et l'eau réduite pour former du dihydrogène, selon l'équation bilan



On pourrait aussi écrire la réaction de Zn avec l'eau et formation d'hydroxyde HO^- , mais compte tenu du pH de la solution ces ions réagiraient immédiatement avec H^+ , ce qui ramènerait au bilan écrit ci-dessus.

5 La réaction est cinétiquement bloquée car la surtension à la réduction de H^+ sur Zn est élevée. En supposant que la vague d'oxydation de Zn en Zn^{2+} démarre sans surtension à E_1 , alors on a $E < E_1$: le potentiel de la solution se trouve dans la domaine d'immunité de Zn.

Annales de concours

Exercice 5 : Corrosion du fer

[écrit CCP PSI 2016 | 💡 2 | ✂ 2]

Structure cristallographique du fer et masse volumique

1 Un atome au sommet est partagé entre huit mailles, l'atome central n'est pas partagé, d'où

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \text{ atomes par maille.}$$

La tangence entre atomes peut avoir lieu ou bien entre deux sommets, ce qui imposerait

$$2R_{Fe} = a \quad \text{soit} \quad R_{Fe} = \frac{a}{2},$$

ou bien entre un sommet et le centre de la maille, ce qui imposerait

$$4R_{Fe} = a\sqrt{3} \quad \text{soit} \quad R_{Fe} = \frac{\sqrt{3}}{4}a.$$

Comme $\sqrt{3}/4 < 1/2 = \sqrt{4}/4$, alors la deuxième condition est plus contraignante. Le contact a donc lieu entre les atomes au sommet et l'atome au centre de la maille, et

$$R_{Fe} = \frac{\sqrt{3}}{4}a.$$

2 La masse volumique est donnée par

$$\rho_{Fe} = \frac{2m_{Fe}}{a^3}$$

avec $m_{Fe} = M_{Fe}/N_A$ la masse d'un atome de fer. Ainsi,

$$\rho_{Fe} = \frac{2M_{Fe} \times (\sqrt{3})^3}{N_A \times 4^3 R_{Fe}^3} \quad \text{soit} \quad \rho_{Fe} = \frac{3\sqrt{3}}{32} \frac{M_{Fe}}{N_A R_{Fe}^3}.$$

La masse volumique d'un métal est de l'ordre de quelques tonnes par m^3 (il n'y a qu'à regarder les données!), d'où

$$n = 3.$$

Vitesse de corrosion

3.a On a évidemment

$$m(t) = \rho_X S e(t).$$

3.b Raisonnons entre t et $t + dt$. La corrosion a libéré une charge $I_{cor} dt$ dans le métal, soit une quantité de matière d'électrons

$$dn_e = \frac{I_{cor} dt}{\mathcal{F}}.$$

Compte tenu de la stœchiométrie de l'équation électrochimique, la quantité de matière de métal corrodé a augmenté de

$$dn_m = \frac{dn_e}{2} = \frac{I_{cor} dt}{2\mathcal{F}}$$

ce qui correspond à une masse

$$dm = dn_m M_X = \frac{I_{\text{cor}} M_X dt}{2\mathcal{F}}.$$

Par intégration, on en déduit que la masse corrodée au bout d'un temps t vaut

$$m(t) = \frac{I_{\text{cor}} M_X}{2\mathcal{F}} t,$$

puisque l'on a évidemment une masse corrodée nulle à $t = 0$.

3.c On en déduit l'épaisseur corrodée

$$e(t) = \frac{I_{\text{cor}} M_X}{2\mathcal{F} \rho_X S} t$$

et comme $j = I_{\text{cor}}/S$ la vitesse de corrosion s'écrit

$$v_{\text{cor}} = \frac{j M_X}{2\mathcal{F} \rho_X}.$$

3.d Numériquement,

$$K = \frac{v_{\text{cor}}}{j} = \frac{M_X}{2\mathcal{F} \rho_X} = 1,17 \text{ mm} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}.$$

3.e Pour une densité de courant de $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, on a une vitesse de corrosion de $10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$, ce qui est dix fois supérieur à la limite tolérée : il y a **nécessité de protéger la fonte enterrée** contre la corrosion.

Protection des canalisations en fonte par anode sacrificielle

4 L'équation de dissolution s'écrit



À la limite d'apparition du précipité, l'équilibre est atteint et $[\text{Mg}^{2+}] \simeq C_{\text{tr}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{HO}^{-}]^2 = K_s \quad \text{soit} \quad C_{\text{tr}} \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]^2} = K_s \quad \text{donc} \quad [\text{H}^+]^2 = C_0 \frac{K_e^2}{K_s}.$$

Ainsi,

$$\text{pH}_1 = \frac{1}{2} (2\text{p}K_e - \log C_0 - \text{p}K_s) = 9,65.$$

5 Les nombres d'oxydation du magnésium valent respectivement 0 dans Mg, +II dans Mg^{2+} et +II dans $\text{Mg}(\text{OH})_2$. On vient de montrer que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ était plus basique que Mg^{2+} . On en déduit que le domaine 1 correspond à Mg, le domaine 2 à Mg^{2+} et le domaine 3 à $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

6 Le domaine d'immunité du métal correspond à son domaine de stabilité : c'est donc le domaine 1. Le domaine de corrosion est le domaine où il est oxydé sous forme d'ions, c'est donc ici le domaine 2. Enfin, le domaine de passivation est le domaine où le métal est oxydé sous forme d'oxyde ou hydroxyde solide, c'est donc le domaine 3.

7 Pour que la canalisation soit protégée, il faut qu'elle soit le lieu d'une réduction. On en déduit que la canalisation est la cathode et l'électrode de magnésium l'anode. Les électrons sont libérés sur l'électrode de magnésium et se déplacent jusqu'à la canalisation en fonte. Le circuit électrique est fermé par la circulation d'ions au sein même du sol. La réaction électrochimique globale implique l'oxydation du magnésium et la réduction de l'eau, soit

