



BLAISE PASCAL  
PT 2019-2020

TD 16 – Électrochimie

# Corrosion

- 💡 Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- ✂ Difficulté technique et calculatoire ;
- ⊗ Exercice important.

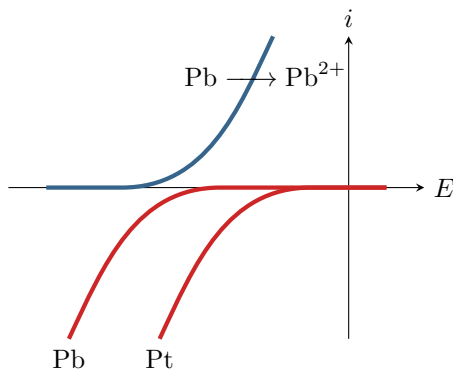
Flasher ce code pour  
accéder aux corrigés



## Exercices

### Exercice 1 : Attaque d'une lame de plomb

[💡 1 | ✂ 0 | ⊗ ]

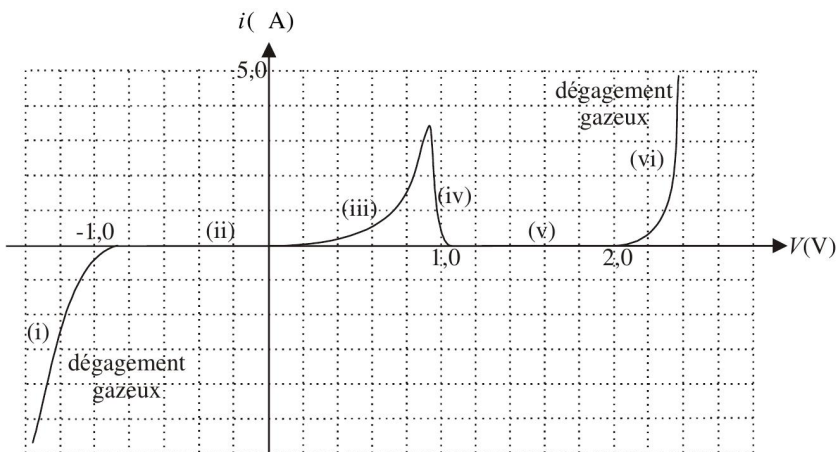


Une lame de plomb décapée est plongée dans une solution désaérée d'acide chlorhydrique. On observe un très faible dégagement gazeux. Si, dans les mêmes conditions, on touche la lame de plomb avec un fil de platine, on observe un abondant dégagement gazeux et une attaque de la lame.

- 1 - Identifier le gaz produit.
- 2 - Dans la seconde expérience, sur quel métal le dégagement gazeux est-il observé ?
- 3 - Pourquoi le dégagement gazeux est-il plus important dans la seconde expérience ?

### Exercice 2 : Courbe intensité-potentiel et passivation

[💡 2 | ✂ 0 ]



La courbe intensité-potentiel obtenue avec une électrode de travail en plomb plongeant dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à pH nul est reproduite ci-contre

Donnée : potentiels standard à 298 K.

$$\triangleright E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 \text{ V}$$

$$\triangleright E^\circ(PbO_2/Pb) = 0,63 \text{ V}$$

- 1 - Identifier les processus électrochimiques ayant lieu sur les parties de la courbe d'intensité non nulle. Préciser la demi-équation de ces processus.
- 2 - Interpréter les phénomènes (différents) à l'origine de la nullité de l'intensité sur les parties (ii) et (v).
- 3 - Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.

**Exercice 3 : Interprétation d'expérience**

[💡 2 | 🚫 0 | ⚡ ]

Deux électrodes, l'une de fer et l'autre de zinc, plongent dans une solution électrolytique inerte. Ces deux électrodes sont court-circuitées. On observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer et l'apparition d'un précipité blanc au niveau de l'électrode de zinc.

Proposer un jeu de courbes intensité-potentiel permettant d'interpréter ces observations. Indiquer sur ces courbes le potentiel mixte.

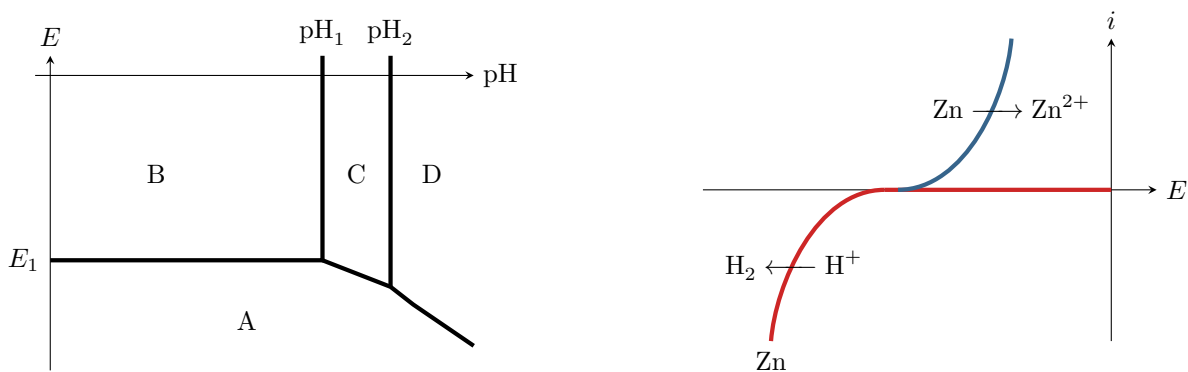
Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 17$ .

**Exercice 4 : Corrosion du zinc**

[💡 1 | 🚫 2 | ⚡ ]

Le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc est donné figure 1 pour une concentration en espèces dissoutes  $c_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont Zn,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Les conventions de frontière sont les suivantes :

- ▷ il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- ▷ à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé  $c_0$ .



**Figure 1 – Diagramme potentiel-pH et courbe intensité potentiel pour la corrosion du zinc.**

- 1 - Placer les différentes espèces sur ce diagramme, en justifiant. Identifier les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du zinc.
- 2 - Retrouver les valeurs remarquables du diagramme ( $E_1$ ,  $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$ ) et les pentes des droites frontières A/C et A/D.
- 3 - Compléter le tracé en ajoutant la frontière relative au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  et en précisant la zone de prédominance de chacune des deux espèces.
- 4 - Une tôle en acier électrozinguée est plongée dans une solution désaérée à pH 6. Montrer à l'aide du diagramme  $E - \text{pH}$  que l'on s'attend à observer un dégagement gazeux. Écrire la réaction mise en jeu.
- 5 - En réalité, aucun dégagement n'est observé. Expliquer ce constat à l'aide de la courbe intensité-potentiel donnée. En supposant rapide l'oxydation du zinc, dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?

Données :

- ▷ Potentiels standards

Couples	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,76	-0,42	0,46

- ▷  $\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = -16,3$ .
- ▷ La réaction  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{HO}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  a pour constante d'équilibre  $K^\circ = 10^{-1,64}$ .

## Annales de concours

### Exercice 5 : Corrosion du fer

[écrit CCP PSI 2016 | 💡 2 | ✂ 2 ]

#### Préambule

L'âge de fer remonte à la préhistoire. Bien que ce soit le métal le plus utilisé depuis plus de trois millénaires pour confectionner des objets divers et variés, nous n'avons que très peu de vestiges anciens façonnés dans ce métal, par comparaison à ceux en or ou en argent.

Le développement de la métallurgie a connu un essor considérable au milieu du 20<sup>e</sup> siècle en adéquation avec les industries automobiles, aéronautiques et militaires. Chaque métal a, en règle générale, son domaine d'utilisation.

Le cuivre, les alliages à base d'aluminium et accessoirement l'argent et l'or sont les métaux les plus employés pour les conducteurs électriques.

L'acier (fer + carbone) reste l'un des matériaux les plus utilisés dans l'élaboration de structures des navires et des plates-formes offshore. Il tend néanmoins à être concurrencé par des alliages à base d'aluminium et par des matériaux composites dans la structure des véhicules automobiles modernes. Au quotidien, et compte-tenu de l'arrivée des plaques de cuisson à induction, nous délaissions les anciennes marmites en cuivre contre des casseroles en acier recouvertes d'un fin revêtement de surface.

Le fer est extrêmement sensible à la corrosion et en particulier en milieu marin. C'est un problème industriel préoccupant. Chaque seconde, environ 5 tonnes d'acier sont transformées en oxydes de fer dans le monde. Outre cet aspect économique, il ne faut pas négliger les enjeux liés à la sécurité des biens et des personnes via la solidité et la durabilité des véhicules et des infrastructures.

La corrosion peut être uniforme ou localisée sous forme de rayures ou de piqûres. C'est le phénomène de piqûres qui est le plus sournois. Plus difficilement détectable, il aboutit très rapidement à une perforation totale, contrairement à la corrosion uniforme.

#### Données

##### Potentiels standards :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

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

$$E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = - 2,36 \text{ V}$$

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

$$E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = - 1,68 \text{ V}$$

##### Produit de solubilité :

$$\text{p}K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$$

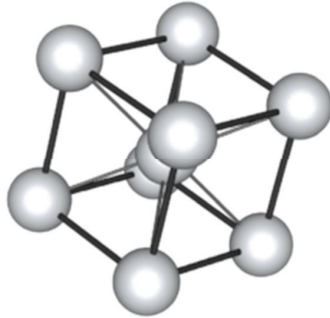
##### Masses molaires et masses volumiques :

	Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Masses volumiques ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
Cuivre	63,5	8 900
Aluminium	27	2 700
Magnésium	24,3	1 750

## Chimie

### Structure cristallographique du fer et masse volumique

Le fer, sous sa forme allotropique  $\alpha$ , cristallise à pression normale et en dessous de  $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dans une structure cubique centrée (**figure 1**).



**Figure 1** - Structure cubique centrée

**Q1.** Combien y-a-t-il d'atomes par maille ?

On rappelle que le paramètre de maille, noté  $a$ , correspond à la longueur d'une arête de la maille. En déduire la relation entre  $a$  et le rayon atomique du fer  $R_{\text{Fe}}$ .

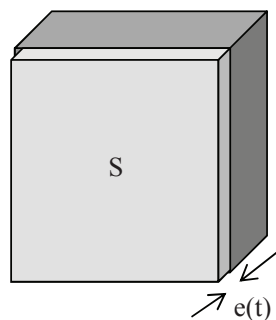
**Q2.** Soit  $M_{\text{Fe}}$  la masse molaire du fer,  $N_a$  la constante d'Avogadro et  $\rho_{\text{Fe}}$  la masse volumique du fer.

Déterminer la relation entre  $M_{\text{Fe}}$ ,  $R_{\text{Fe}}$ ,  $N_a$  et  $\rho_{\text{Fe}}$ .

L'application numérique donne  $\rho_{\text{Fe}} = 7,9 \cdot 10^n \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Préciser l'ordre de grandeur de  $\rho_{\text{Fe}}$  en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier  $n$ .

### Vitesse de corrosion

**Q3.** On considère ici une plaque métallique (**figure 2**) soumise à un phénomène de corrosion uniforme. On suppose qu'à la date  $t = 0$ , la plaque ne présente aucune trace de corrosion.



**Figure 2** - Plaque et épaisseur  $e(t)$  touchée par la corrosion

À cause de la circulation d'un courant de corrosion  $I_{\text{cor}}$ , supposé permanent, de densité de courant  $j$ , le métal  $X$  qui constitue la plaque s'oxyde en l'ion  $X^{2+}$  suivant la demi-réaction  $X = X^{2+} + 2e^-$ .

On note  $S$  la surface de cette plaque métallique,  $\rho_X$  la masse volumique du métal  $X$ ,  $M_X$  sa masse molaire et  $e(t)$  l'épaisseur de la portion de la plaque qui est corrodée à la date  $t$ .

Relier, par l'intermédiaire de la masse volumique, la masse  $m(t)$  de métal corrodé à la date  $t$ , à  $S$  et à  $e(t)$ .

Déterminer la masse de métal corrodé à la date  $t$ , en fonction de  $I_{\text{cor}}$ ,  $M_X$ ,  $F$  (la constante de Faraday) et  $t$ .

En déduire l'expression de la vitesse de diminution de l'épaisseur de la plaque :  $v_{\text{cor}} = \frac{e(t)}{t}$ , en fonction de  $j$ ,  $M_X$ ,  $F$  et  $\rho_X$ .

Application numérique

Evaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité  $K = \frac{v_{\text{cor}}}{j}$  dans le cas du cuivre lorsque  $v_{\text{cor}}$  et  $j$  sont exprimées respectivement en  $\text{mm.an}^{-1}$  et en  $\text{A.m}^{-2}$ .

Le **tableau 1** suivant recense les valeurs de  $K$  pour d'autres métaux.

	Fe	Ni	Zn
$K \left( \frac{\text{mm.an}^{-1}}{\text{A.m}^{-2}} \right)$	1,16	1,08	1,5

**Tableau 1** – Valeurs de  $K$

Les métallurgistes s'accordent sur le fait que  $K$  est de l'ordre de  $1 \text{ mm/an}$ , pour une densité de courant de  $1 \text{ A.m}^{-2}$ , quel que soit le métal.

Dans la plupart des applications, on tolère une vitesse de corrosion de l'ordre de  $1 \mu\text{m.an}^{-1}$ .

Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de  $10^{-2} \text{ A.m}^{-2}$ , évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en  $\text{mm.an}^{-1}$  et conclure.

### Protection des canalisations en fonte par anode sacrificielle

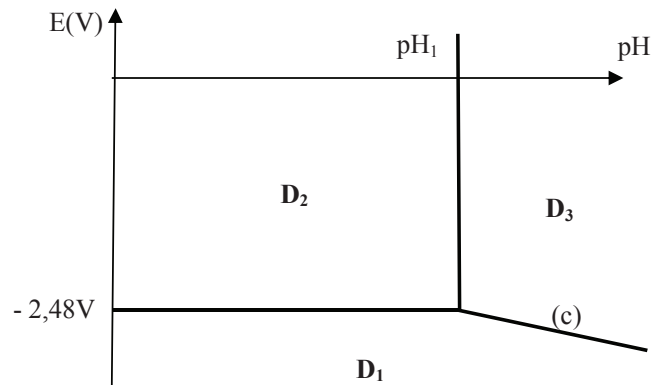
#### Diagramme E-pH du magnésium

**Q4.** On considère une solution de chlorure de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $2\text{Cl}^-$ ) de concentration égale à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

On verse progressivement de la soude concentrée sans variation notable du volume global. Déterminer à partir de quelle valeur du pH, noté  $\text{pH}_1$ , le précipité  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  apparaît.

**Q5.** On donne l'allure du diagramme E-pH du magnésium pour une concentration de travail en espèces dissoutes  $C_{\text{tr}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (**figure 3**, page suivante).

Pour ce diagramme, les espèces considérées sont  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .



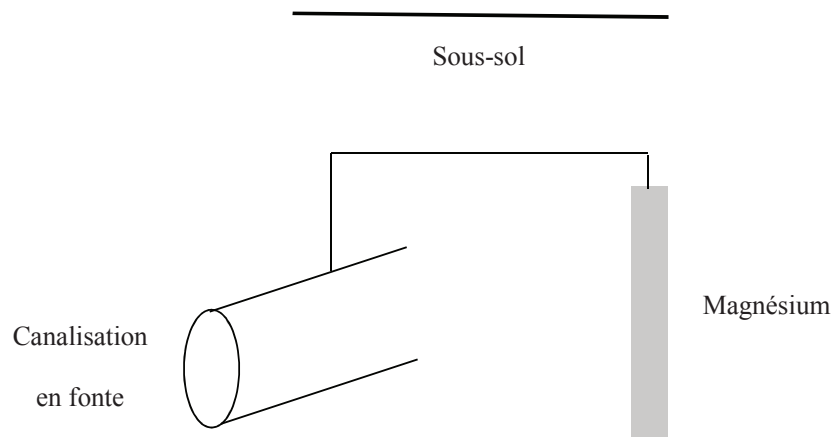
**Figure 3** - Diagramme E-pH du magnésium

Préciser les nombres d'oxydation de l'élément magnésium Mg dans chacune des espèces considérées et attribuer à chacun des domaines ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ) une espèce chimique.

**Q6.** Définir en quelques mots les termes de corrosion, passivation et immunité. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes.

#### Application à la protection d'une canalisation

**Q7.** Les canalisations en fonte (alliage à base de fer) sont généralement enterrées dans le sol. Pour les protéger de la corrosion, on les relie, à l'aide d'un fil conducteur, à une électrode de magnésium, elle-aussi enterrée (**figure 4**). Cet ensemble constitue une pile.



**Figure 4** - Canalisation en fonte et anode sacrificielle

Reproduire sur votre copie la **figure 4**. Indiquer où sont l'anode et la cathode. Indiquer également le sens du courant de corrosion et le sens de déplacement des électrons. Expliquer comment le circuit électrique est fermé. Quel agent se réduit à la cathode ? Ecrire la réaction électrochimique globale pour un pH voisin de 7.