



BLAISE PASCAL
PT 2020-2021

TD 27 – Électrochimie

Corrosion

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

Flasher ce code pour accéder aux corrigés

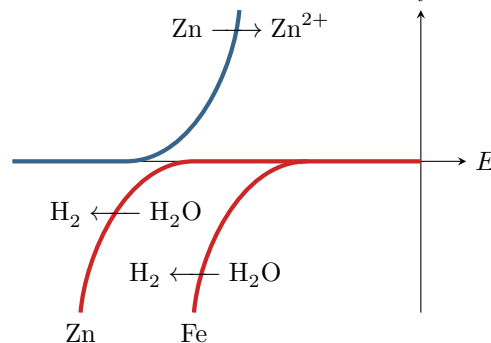


Questions de cours

27.1 - À partir d'un diagramme potentiel-pH fourni par l'interrogateur, indiquer si un métal peut ou non être résistant à la corrosion. On indiquera le cas échéant s'il s'agit d'une immunité ou d'une éventuelle passivation.

27.2 - Une anode sacrificielle est une barre de zinc mise en contact avec le fer à protéger dans une solution aqueuse. Les couples sont Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,77\text{ V}$) et Fe^{2+}/Fe ($E^\circ = -0,44\text{ V}$).

- ▷ En admettant que la cinétique ne modifie pas la prédiction thermodynamique, indiquer lequel des deux métaux est attaqué.
- ▷ À partir du jeu de courbes intensité-potentiel ci-dessous, indiquer sur quel métal le dégagement de dihydrogène est observé.

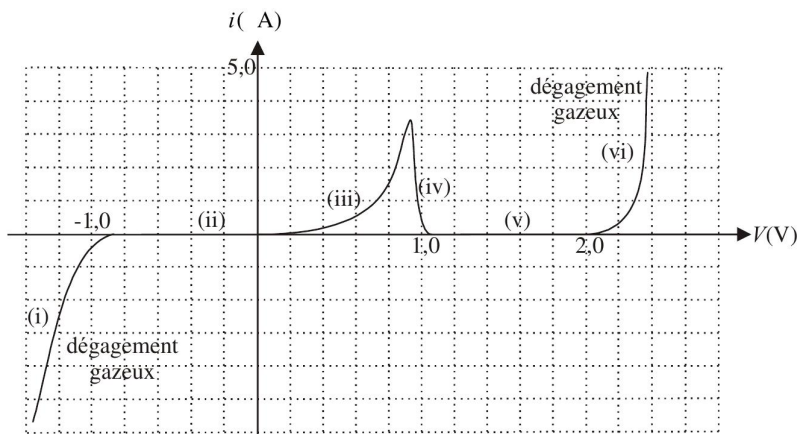


Exercice 1 : Courbe intensité-potentiel et passivation

💡 2 | ✂ 0



▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.



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.

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

▷ $E^\circ(PbO_2/Pb) = 0,63\text{ V}$

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).

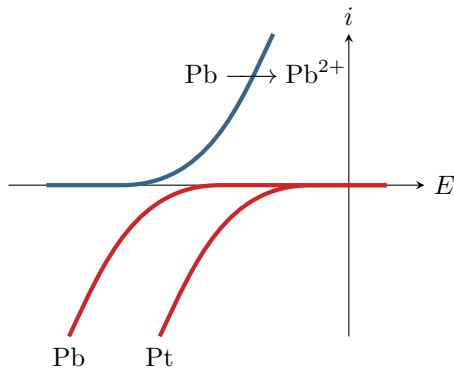
3 - Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.

Exercice 2 : Interprétation d'une expérience

💡 1 | ✂ 0 | Ⓞ



- ▷ Corrosion par hétérogénéité du support ;
- ▷ Interprétation de courbes intensité-potentiel.



Une lame de plomb découpée 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 3 : Interprétation d'une expérience

💡 2 | ✂ 0 | Ⓞ



- ▷ Corrosion par hétérogénéité du support ;
- ▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.

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 dans les circuits d'eau chaude domestiques

💡 2 | ✂ 1 | Ⓞ

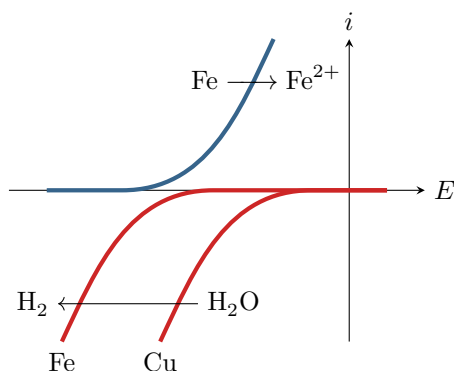


- ▷ Corrosion par hétérogénéité du support ;
- ▷ Interprétation de courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Anode sacrificielle.

Dans une installation de chauffage domestique, la corrosion se manifeste principalement au niveau des jonctions entre les tuyaux en cuivre et les radiateurs en fer ou en fonte, toujours du côté du radiateur. Des phénomènes analogues peuvent avoir lieu dans les chauffe-eau, c'est pourquoi tous les ballons d'eau chaude sont équipés d'une anode de protection permettant des les protéger contre la corrosion.

Données :

- ▷ Potentiels standard : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$;
- ▷ Masses molaires : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.



- 1 - Justifier que la corrosion attaque le radiateur et non pas la canalisation. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.
- 2 - À partir des courbes ci-contre, identifier le métal sur lequel a lieu la réduction de l'eau.
- 3 - Représenter sur un schéma la jonction entre le radiateur et la canalisation. Indiquer le lieu des deux réactions électrochimiques et le déplacement des électrons. Conclure : pourquoi la corrosion se manifeste-t-elle davantage à la jonction que sur le reste du radiateur ?

Les anodes de protection des ballons d'eau chaude domestique sont souvent faites en magnésium et ont une masse de l'ordre de $m = 500$ g. Elles doivent être remplacées lorsque 75 % de leur masse a été consommée. La durée de vie d'une anode dépend fortement de la dureté de l'eau, mais peut être estimée à environ $\Delta t = 5$ ans pour une eau « moyenne ».

4 - Justifier que l'utilisation d'une anode en magnésium permet de protéger le fer de la cuve du ballon d'eau chaude contre la corrosion. Pourquoi est-elle qualifiée d'anode sacrificielle ?

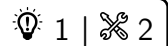
5 - Montrer que l'intensité moyenne du courant de corrosion reçu par l'électrode de magnésium vaut

$$I = \frac{3 m \mathcal{F}}{2 M_{\text{Mg}} \Delta t}.$$

Calculer la valeur numérique.

6 - En déduire la masse de fer qui a été épargnée par la corrosion grâce à l'usage de l'anode de magnésium.

Exercice 5 : Corrosion du zinc



- ▷ Diagramme de corrosion ;
- ▷ Blocage cinétique.

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, Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

Conventions de frontière :

- ▷ 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 .

Données :

- ▷ Potentiels standards

Couples	Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Zn}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$
E° (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 $K^\circ = 10^{-1,64}$.

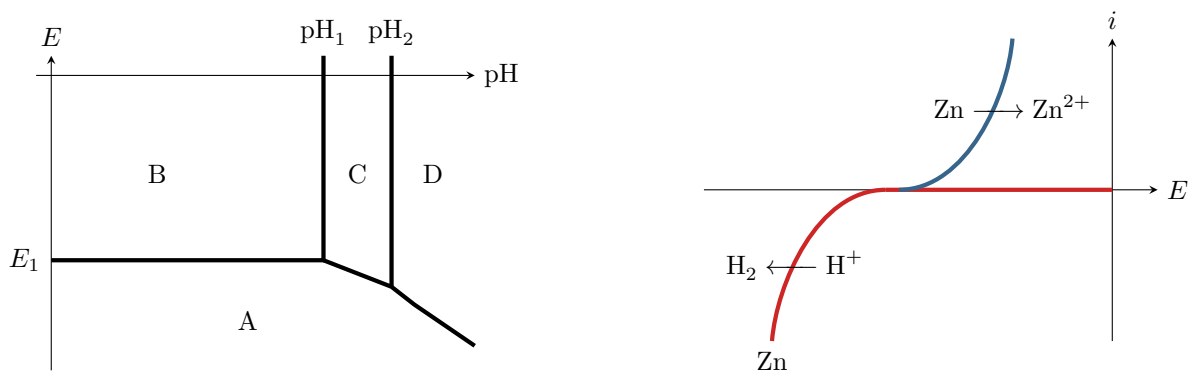



Figure 1 – Diagramme potentiel-pH et courbe intensité-potential pour la corrosion du zinc.

- 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 , pH_1 et 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-potential donnée. En supposant rapide l'oxydation du zinc, dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?

Exercice 6 : Corrosion du ferécrit CCP PSI 2016 |  2 |  2

- ▷ Architecture des solides cristallins ;
- ▷ Courant de corrosion ;
- ▷ Protection par anode sacrificielle.

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^e 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.

DonnéesPotentiels 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 α , cristallise à pression normale et en dessous de $910\text{ }^{\circ}\text{C}$, dans une structure cubique centrée (**figure 1**).

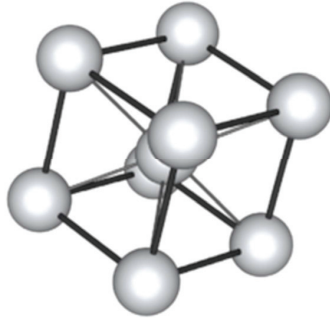


Figure 1 - Structure cubique centrée

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_{Fe} .

Q2. Soit M_{Fe} la masse molaire du fer, N_a la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer.

Déterminer la relation entre M_{Fe} , R_{Fe} , N_a et ρ_{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 ρ_{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.

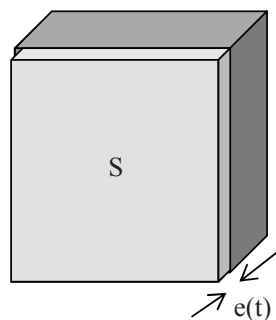


Figure 2 - Plaque et épaisseur $e(t)$ touchée par la corrosion

À cause de la circulation d'un courant de corrosion I_{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, ρ_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_{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 ρ_X .

Application numérique

Evaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité $K = \frac{v_{\text{cor}}}{j}$ dans le cas du cuivre lorsque v_{cor} et j sont exprimées respectivement en mm.an^{-1} et en 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 mm/an , pour une densité de courant de 1 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} A.m^{-2} , évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en 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 (Mg^{2+} , 2Cl^-) 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 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg et Mg^{2+} .

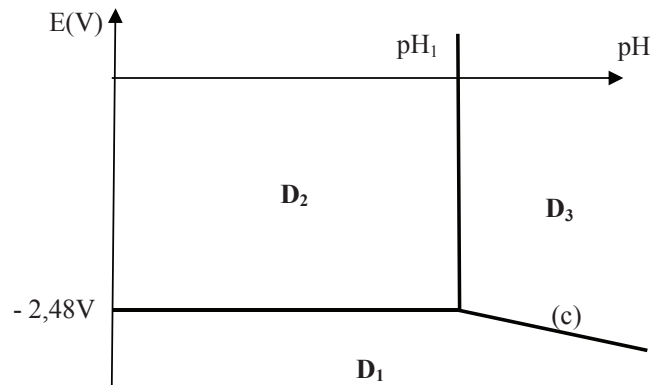


Figure 3 - Diagramme E-pH du magnésium

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.

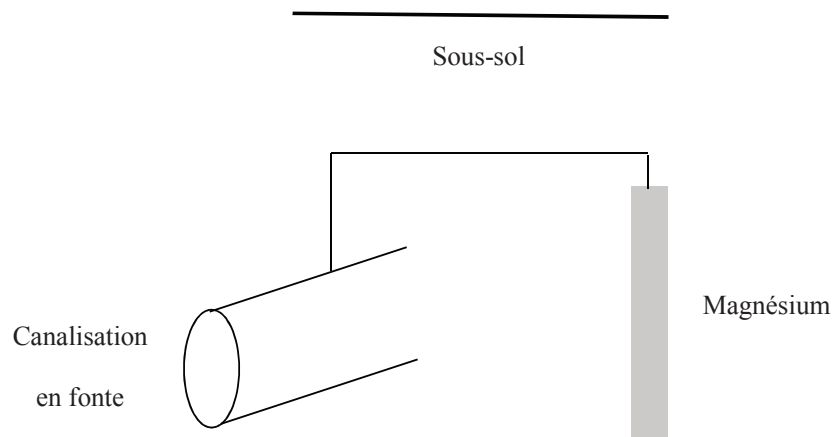


Figure 4 - Canalisation en fonte et anode sacrificielle

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.