



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

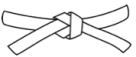



TD 25 – Séquence 8 : Électrochimie

Corrosion humide

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



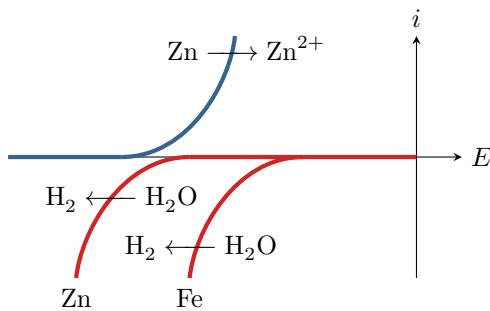
Flasher ce code pour accéder au corrigé

| Ceinture | | Proposition de parcours d'entraînement |
|---|------------------|---|
|  | Ceinture blanche | Questions de cours + exercices 1 et 5 |
|  | Ceinture jaune | Questions de cours + exercices 1, 4 et 5 |
|  | Ceinture rouge | Questions de cours (★) + exercices 1, 3 à 5 et problème |
|  | Ceinture noire | Questions de cours (★) + exercices 2 à 5 et problème |

Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

25.1 - 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.



25.2 - 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 ($E^\circ = -0,77$ V) et Fe^{2+}/Fe ($E^\circ = -0,44$ V).

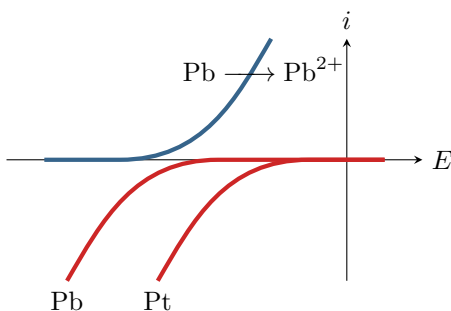
- ▷ En admettant que la cinétique ne modifie pas la prédiction thermodynamique, indiquer lequel des deux métaux est attaqué.
- ▷ À partir du jeu de courbes intensité-potentiel ci-dessous, indiquer sur quel métal le dégagement de dihydrogène est observé.

Exercice 1 : Interprétation d'une expérience

💡 1 | ✂ 0 | ⊕



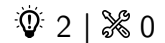
▷ Interprétation de courbes intensité-potentiel.



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 : Interprétation d'une expérience



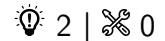
▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.

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.

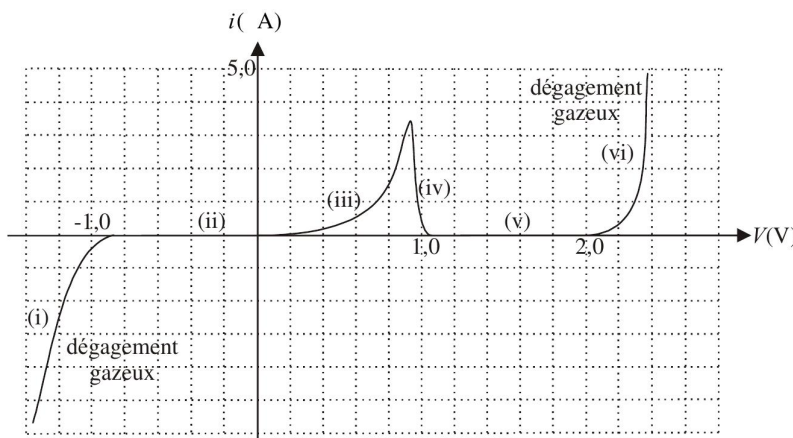
Proposer un jeu de courbes intensité-potentiel permettant d'interpréter ces observations. Indiquer sur ces courbes le potentiel mixte.

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 3 : Courbe intensité-potentiel et passivation



▷ 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.

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

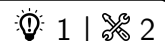
▷ $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$

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 4 : 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 | $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Zn}$ | $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$ |
|-----------------------|----------------------------|---|---|
| $E^\circ \text{ (V)}$ | -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 $K^\circ = 10^{-1,64}$.

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.

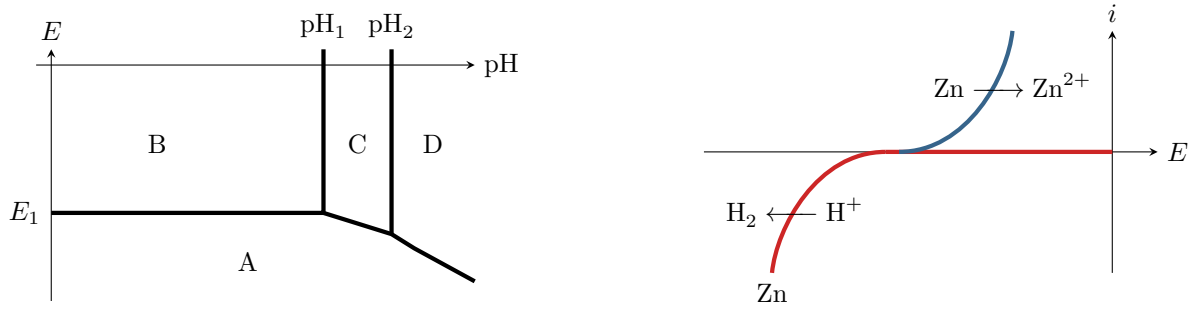


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH et courbe intensité-potential pour la corrosion du zinc.

- 3 - Compléter le tracé en ajoutant la frontière relative au couple H_2O/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 $E - pH$ 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 5 : Corrosion dans les circuits d'eau chaude domestiques

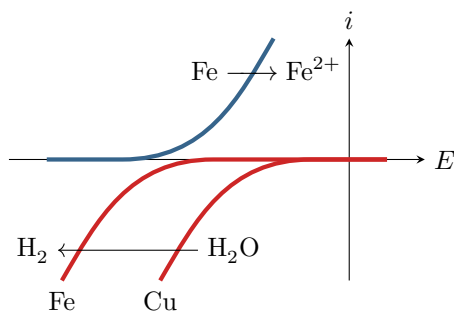


- ▷ Interprétation de courbes intensité-potential ;
- ▷ Anode sacrificielle.

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



- 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 ?

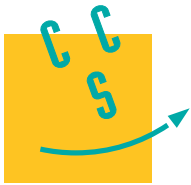
Les anodes de protection des ballons d'eau chaude domestique sont souvent faites en magnésium et ont une masse de l'ordre de $m = 500 g$. Elles doivent être remplacées lorsque 75 % de leur masse a été consommée. La durée de vie d'une anode dépend fortement de la dureté de l'eau, mais peut être estimée 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

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

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.



Les bouées houlographes Waverider

Depuis la fin des années 1960, la société néerlandaise Datawell développe des bouées houlographes commercialisées sous le nom de Waverider. Flottant à la surface de la mer, une telle bouée se déplace au gré des vagues de sorte qu'en enregistrant son mouvement, on accède aux caractéristiques de la houle. Le fonctionnement du Waverider repose sur une ingénieuse combinaison de principes physiques que ce problème aborde au travers de modèles simples.

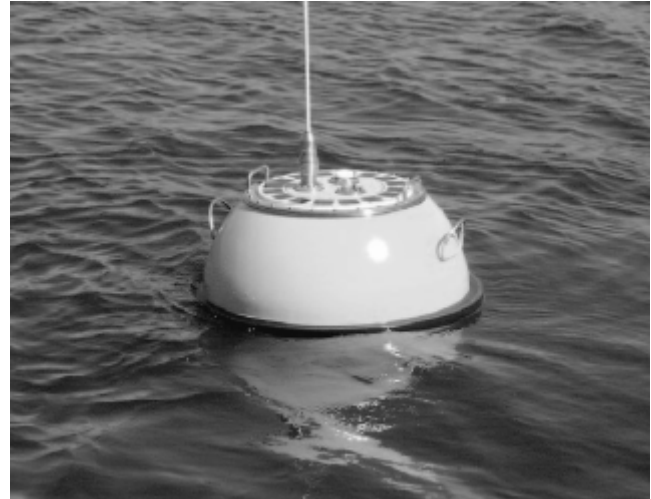


Figure 1 Photographies d'une bouée houlographe Waverider

Cet énoncé, formé de quatre parties largement indépendantes, est accompagné d'un document réponse à utiliser à plusieurs reprises et à rendre avec la copie. Diverses valeurs numériques et un formulaire d'analyse vectorielle sont regroupés à la fin du texte.

I Prévention de la corrosion

La coque des bouées Waverider est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1%) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer. Dans cette partie, on étudie la corrosion de l'acier en milieu marin et le moyen choisi par Datawell pour s'en prémunir.

I.A – Thermodynamique de la corrosion du fer

La figure A du document réponse est un diagramme potentiel-pH du fer tracé pour la concentration en espèces dissoutes $C_{\text{tra}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{FeOOH}_{(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{HFeO}_2^-(aq)$. Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.

- Q 1. Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.
- Q 2. À partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$ et le $\text{p}K_s$ de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$.
- Q 3. Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant Fe^{2+} et $\text{FeOOH}_{(s)}$.
- Q 4. À partir du diagramme, écrire la réaction se produisant quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7.

I.B – Cinétique de la corrosion de l'acier

Dans une étude publiée en 2016 dans la revue *Ocean Engineering*, Kim *et al.* analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potentiel d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$.

- Q 5.** Donner précisément le schéma du dispositif permettant d'enregistrer la courbe courant-potential.
- Q 6.** La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée sur la figure 2. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?

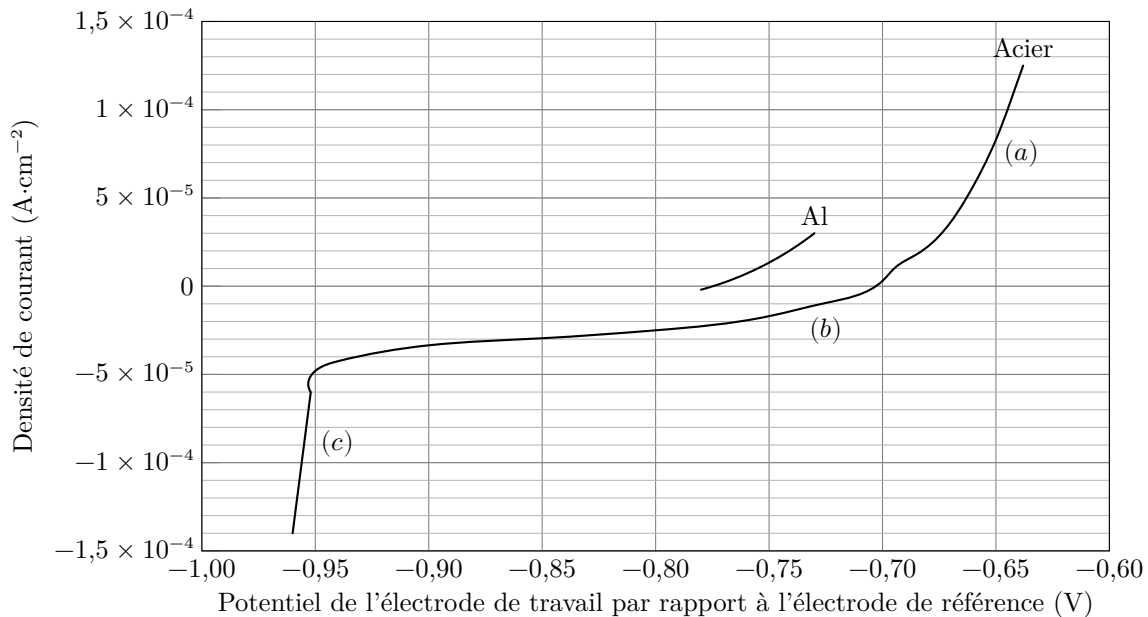


Figure 2 Courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium

- Q 7.** Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple H^+/H_2 . Dans leur étude, Kim *et al.* publient différentes courbes courant-potential obtenues pour le même système modèle, en modifiant la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour des électrodes (figure B du document réponse). En les exploitant, ils montrent que la densité de courant de corrosion j_{corr} dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour de l'électrode. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 où seule la vitesse d'écoulement change entre les différentes mesures effectuées.

| vitesse d'écoulement ($m \cdot s^{-1}$) | 0 | 2 | 5 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| densité de courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$) | $1,79 \times 10^{-5}$ | $2,46 \times 10^{-4}$ | $8,49 \times 10^{-4}$ |

Tableau 1 Valeurs des densités de courant de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode

- Q 8.** Pour chacune des courbes représentées sur la figure B, entourer la partie correspondant à un phénomène de limitation du courant lié à la cinétique de transport du dioxygène dissout dans l'eau.
- Q 9.** Proposer une interprétation qualitative à l'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode.

I.C – Protection par anode sacrificielle

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en Al^{3+} .

Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure 2 sur laquelle la courbe densité de courant-potential anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

- Q 10.** Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure C du document réponse en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.

On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

- Q 11.** Estimer numériquement la densité de courant de corrosion j_{corr} associée à cette situation, en $A \cdot cm^{-2}$. Dans ces conditions, une certaine épaisseur Δe_{Al} d'aluminium est consommée pendant une durée Δt .

- Q 12.** Déterminer l'expression de $\Delta e_{Al}/\Delta t$ en fonction de j_{corr} , \mathcal{F} , ρ_{Al} , M_{Al} , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

- Q 13.** La sphère d'acier inoxydable présente un diamètre de 70 cm et les anodes d'aluminium une surface de l'ordre de 30 cm^2 et une épaisseur de 3 cm. Le constructeur recommande de renouveler ces anodes tous les trois ans. Confronter ces données aux résultats de la question précédente et proposer une explication aux éventuelles divergences.

Données numériques

| | |
|--|--|
| Masse molaire de l'aluminium | $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Masse volumique de l'aluminium | $\rho_{\text{Al}} = 2,72 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
| Produit ionique de l'eau | $K_e = 1 \times 10^{-14}$ |
| Charge élémentaire | $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Constante d'Avogadro | $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Constante de Faraday | $\mathcal{F} = N_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Perméabilité magnétique du vide | $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| Accélération de la pesanteur | $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ |
| $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ | |

Potentiels standards

| | | |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|
| Couple | O ₂ /H ₂ O | H ⁺ /H ₂ |
| E° | 1,23 V | 0 V |

Analyse vectorielle en coordonnées cylindriques

$$\text{div } \vec{A}(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rA_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

$$\Delta\psi(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

$$\vec{\text{rot}} A(r, \theta, z) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_z$$

• • • FIN • • •



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Numéro de place

Numéro d'inscription

Signature

Nom

Prénom

Épreuve : Physique-chimie 2 MP

Ne rien porter sur cette feuille avant d'avoir complètement rempli l'entête

Feuille

Sous-partie I.A

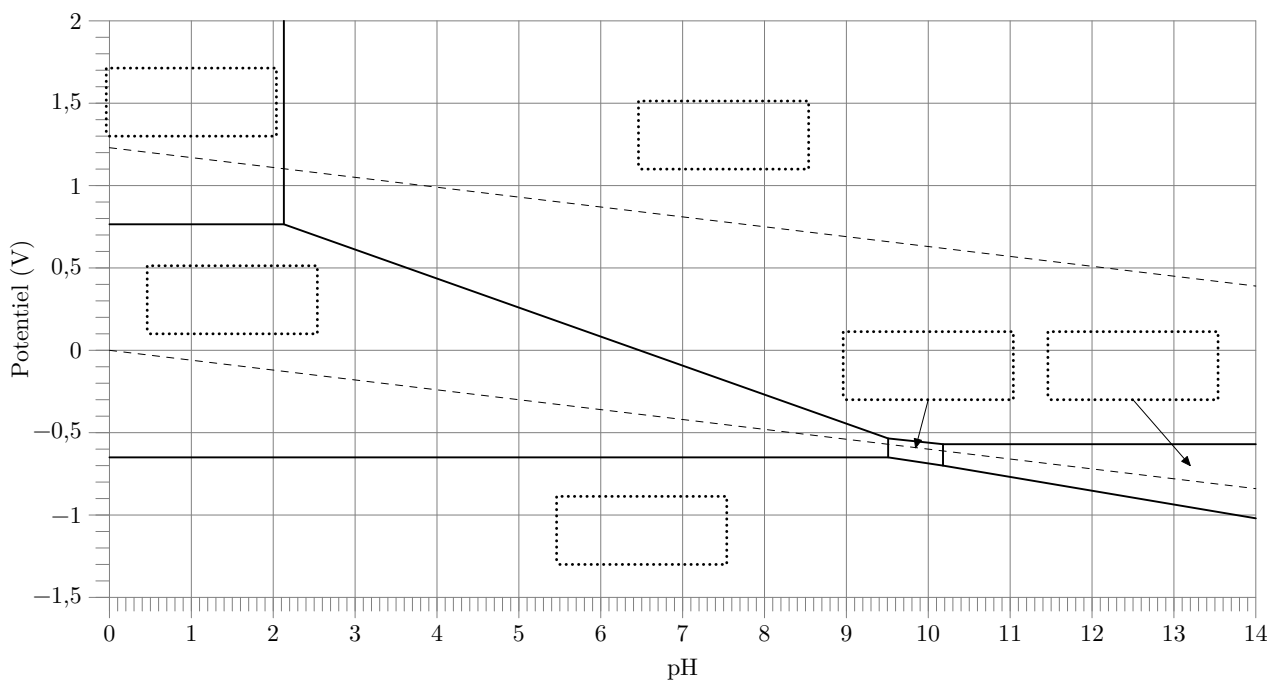


Figure A Digramme potentiel-pH du fer

Question 8

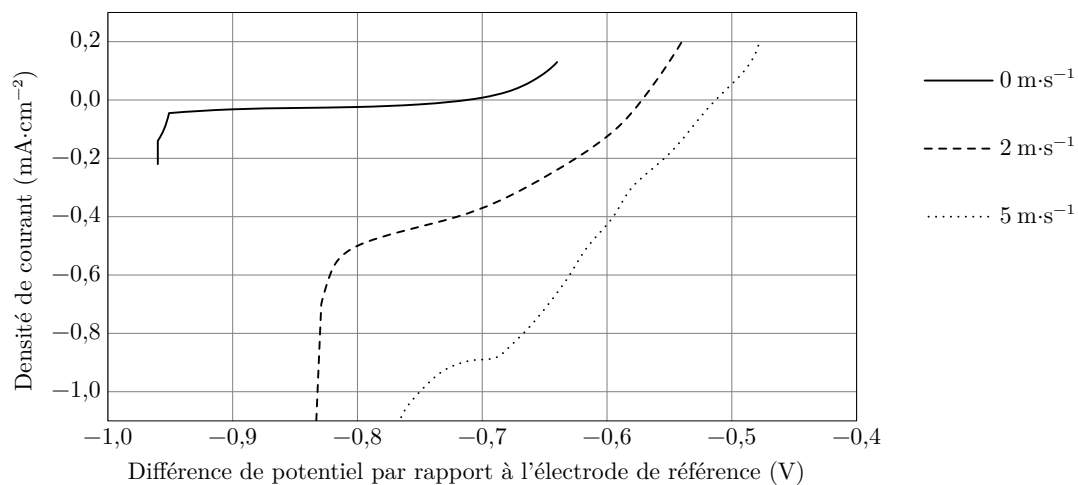


Figure B Courbes densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

Ne rien écrire dans la partie barrée

Question 10

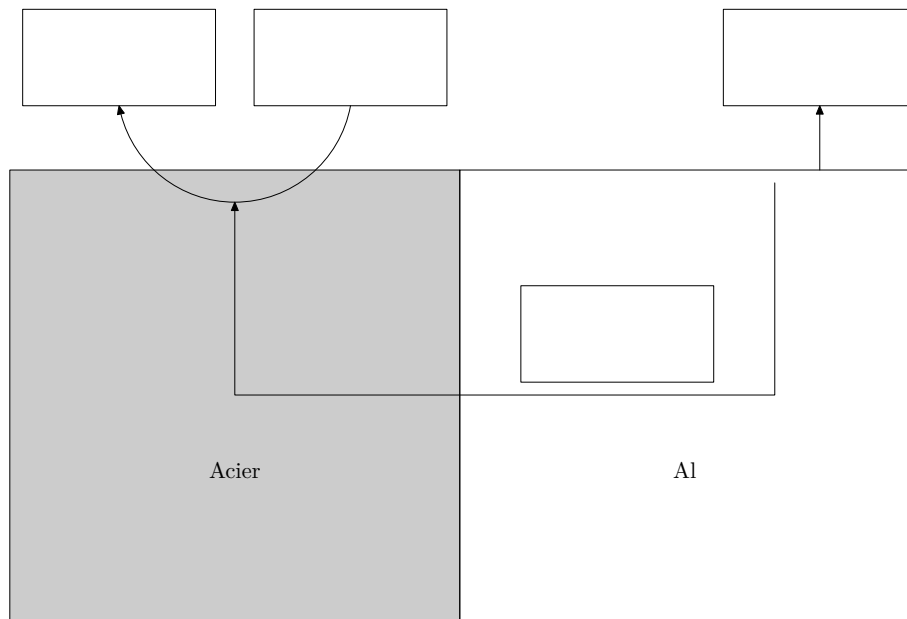


Figure C Acier et aluminium en contact dans l'eau de mer