



BLAISE PASCAL  
PT 2020-2021

TD 27 – Électrochimie

# Corrosion

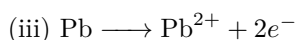
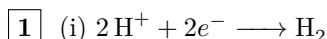
Correction

## Exercice 1 : Courbe intensité-potentiel et passivation

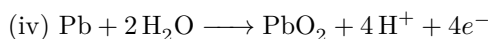
💡 2 | ✂ 0



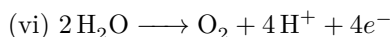
▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.



Les potentiels standard garantissent que ce sont les ions  $\text{Pb}^{2+}$  qui sont formés et pas l'oxyde de plomb  $\text{PbO}_2$ .



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



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 2 : Interprétation d'une expérience

💡 1 | ✂ 0 | Ⓞ



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

1 Le plomb est un réducteur, qui réagit avec un oxydant. Le seul oxydant présent dans le système est l'ion  $\text{H}^+$  (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 3 : Interprétation d'une expérience

💡 2 | ✂ 0

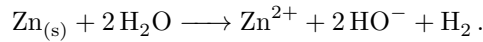


▷ Corrosion par hétérogénéité du support ;  
▷ Allure qualitative des courbes intensité-potentiel.

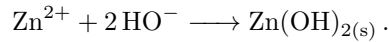
• **Aspect thermodynamique** : la règle du gamma (ou les diagrammes de prédominance) montre que c'est le zinc plutôt que le fer qui est oxydé par l'eau.

De façon générale, les espèces qui réagissent préférentiellement sont celles qui forment « le plus grand gamma ». 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.

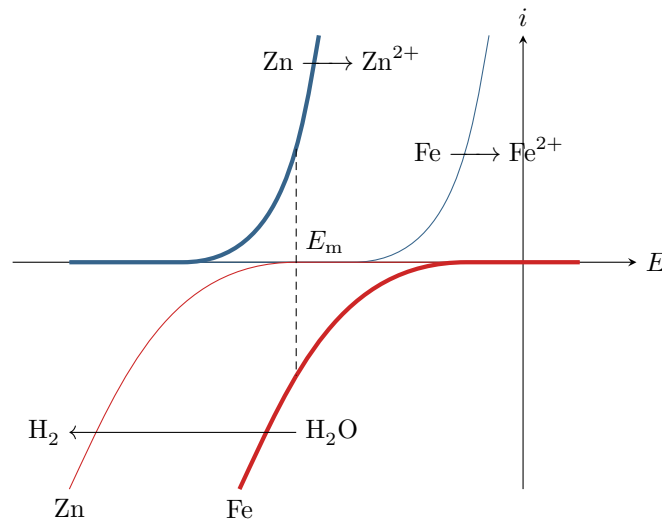
L'équation bilan de la réaction qui a lieu est donc (cf. cours pour la retrouver)



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.



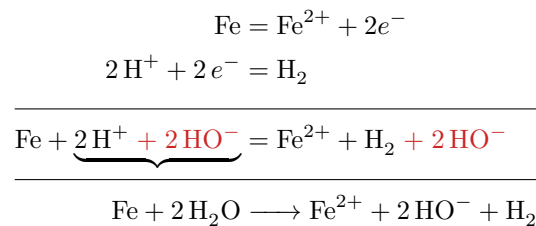
**Figure 1 – Courbes intensité-potential permettant l'interprétation de l'expérience.** Les courbes associées aux processus électrochimiques ayant réellement lieu sont représentées en trait épais, celles associées aux processus qui n'ont pas lieu sont en traits fins.

#### Exercice 4 : Corrosion dans les circuits d'eau chaude domestiques



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

**1** D'après la règle du gamma, voir figure 2, l'eau peut oxyder le fer mais pas le cuivre. C'est donc nécessairement le radiateur qui est oxydé, selon la réaction



**2** La réduction a lieu sur le métal où elle est la plus rapide. Pour l'identifier, considérons *séparément* les deux courbes possibles en réduction, et construisons graphiquement le potentiel mixte et le courant de corrosion dans chacun des deux cas : voir figure 3. On constate que le courant de corrosion est très supérieur si la réduction de l'eau a lieu sur le cuivre. Le courant de corrosion réel (et le potentiel mixte réel) sont donc ceux donnés par la courbe correspondant à la réduction de l'eau sur le cuivre.

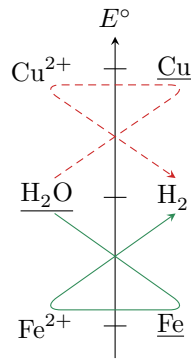


Figure 2 – Règle du gamma dans un radiateur.

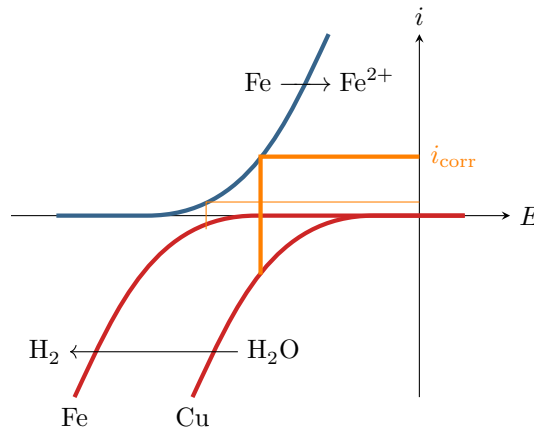


Figure 3 – Courant de corrosion du radiateur.

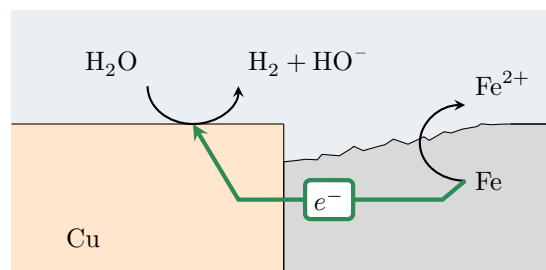


Figure 4 – Mécanisme microscopique de corrosion d'un radiateur.

3 Voir figure 4. La corrosion du radiateur se manifeste surtout à proximité de la jonction car les électrons ont simplement moins de distance à parcourir pour atteindre le cuivre où a lieu la réduction de l'eau.

4 Comme le potentiel standard du couple  $Mg^{2+}/Mg$  est nettement inférieur à celui du couple  $Fe^{2+}/Fe$ , c'est donc le magnésium qui est oxydé préférentiellement (constante d'équilibre la plus grande, ce qui se traduit graphiquement par le plus grand gamma, voir figure 5). L'anode est dite sacrificielle car elle se dissout en  $Mg^{2+}$ , et disparaît au fur et à mesure qu'elle remplit son rôle de protection.

On peut aussi retrouver ce résultat en constatant que si l'eau oxydait le fer, alors les ions  $Fe^{2+}$  formés seraient en mesure d'oxyder le magnésium ... ce qui reformerait du fer métallique, en plus des ions  $Mg^{2+}$ .

5 Considérons qu'en  $\Delta t = 5$  ans une masse  $\frac{3}{4}m = 400$  g de magnésium a été consommée, ce qui correspond à une quantité de matière  $n = \frac{3}{4}m/M_{Mg}$ . Oxyder 1 mol de magnésium  $Mg$  en  $Mg^{2+}$  nécessite 2 mol d'électrons. La charge électrique totale ayant atteint l'anode de magnésium vaut donc

$$Q = 2 \times \frac{3m}{4M_{Mg}} \times \mathcal{F} = I \Delta t \quad \text{soit} \quad I = \frac{3m \mathcal{F}}{2M_{Mg} \Delta t} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ A .}$$

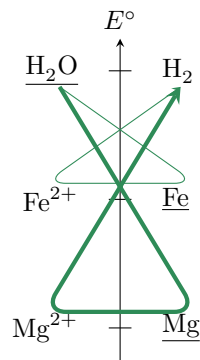


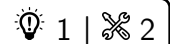
Figure 5 – Règle du gamma dans un chauffe-eau.

6 Oxyder 1 mol de Fe en  $\text{Fe}^{2+}$  nécessite également 2 mol d'électrons. La quantité de matière de fer préservée est donc égale à la quantité de matière de magnésium consommée, ce qui correspond à une masse  $m'$  telle que

$$\frac{m'}{M_{\text{Fe}}} = \frac{3m/4}{M_{\text{Mg}}} \quad \text{soit} \quad m' = \frac{3}{4}m \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Mg}}} = 860 \text{ g.}$$

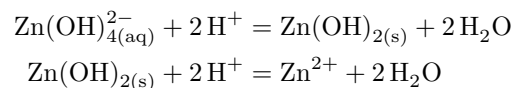
Toutefois, le résultat peut être à nuancer par le fait que l'oxydation du magnésium peut être plus rapide que celle du fer.

### Exercice 5 : Corrosion du zinc



- ▷ Diagramme de corrosion ;
- ▷ Blocage cinétique.

1 Le degré d'oxydation de Zn dans  $\text{Zn}_{(s)}$  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) $\text{Zn}^{2+}$   (C) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$   (D) $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
NO = 0	(A) $\text{Zn}_{(s)}$

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 :  $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$
- ▷ Loi de Nernst :

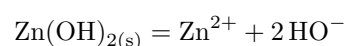
$$E_1 = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Zn}^{2+}]$$

- ▷ Convention de frontière :

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

• Valeur de  $\text{pH}_1$  : frontière B/C.

- ▷ Équation de solubilité :



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

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = K_s \quad \text{soit} \quad [\text{Zn}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_s$$

▷ Équation de frontière :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_e^2}{K_s} c_0 \quad \text{d'où} \quad 2\text{pH}_1 = 2\text{p}K_e - \text{p}K_s - \log c_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_1 = 8,8.}$$

• **Valeur de  $\text{pH}_2$**  : frontière C/D.

▷ Équation bilan :



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

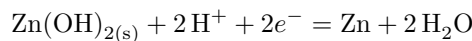
$$\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{HO}^-]^2} = K^\circ \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_e^2} = K^\circ$$

▷ 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 :



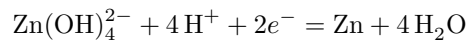
▷ Loi de Nernst :

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

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

• **Pente de la frontière A/D** :

▷ Demi-équation :



▷ Loi de Nernst :

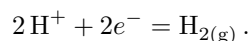
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4)$$

▷ 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

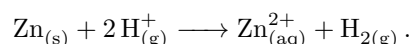
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

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 6.

**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  $\text{HO}^-$ , mais compte tenu du pH de la solution ces ions réagiraient immédiatement avec  $\text{H}^+$ , ce qui ramènerait au bilan écrit

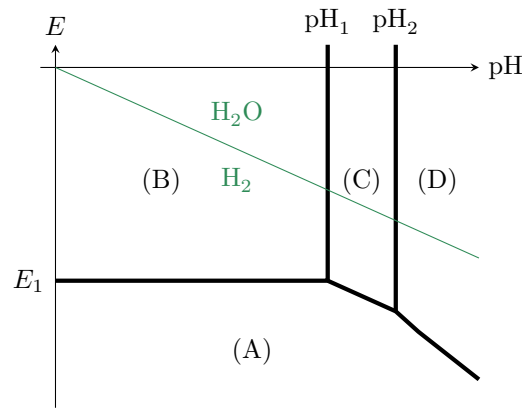


Figure 6 – Diagramme de corrosion du zinc et de l'eau.

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 le domaine d'immunité de Zn.

### Exercice 6 : Corrosion du fer

écrit CCP PSI 2016 | 💡 2 | ✂ 2



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

### 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  $\frac{\sqrt{3}}{4} < \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{4}}{4}$ , 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  $I_{\text{cor}} dt$  dans le métal, soit une quantité de matière d'électrons

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

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

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

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  $\text{Mg}^{2+}$  et +II dans  $\text{Mg(OH)}_2$ . On vient de montrer que  $\text{Mg(OH)}_2$  était plus basique que  $\text{Mg}^{2+}$ . On en déduit que le domaine 1 correspond à Mg, le domaine 2 à  $\text{Mg}^{2+}$  et le domaine 3 à  $\text{Mg(OH)}_2$ .

**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

