

TD C7

Corrosion humide

A. Une anode sacrificielle _____ ●○○

Données :

Couple	E° (V)
Cu^{2+}/Cu	0,34
Zn^{2+}/Zn	-0,76
Fe^{2+}/Fe	-0,44

Couple H^+/H_2	η_c (V)
sur Fe	-0,4
sur Zn	-0,8
sur Cu	-0,6

Les pressions partielles des gaz sont de 1 bar.

Dans une solution saline de chlorure de sodium désaérée (pH voisin de 6), on ajoute quelques gouttes d'hexacyanoferrate (III) de potassium, qui devient bleu en présence d'ions Fe^{2+} , et quelques gouttes de phénolphthaléine, qui est rose en milieu basique et incolore en milieu acide. Une électrode de fer et une électrode de cuivre, reliées par un milliampèremètre, sont immergées dans cette solution.

1. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel associées à ce système.
2. Quelles sont les observations expérimentales attendues ?
3. Quel est le bilan de la réaction ?

Le même dispositif expérimental est utilisé en remplaçant l'électrode de cuivre par une électrode de zinc.

4. Tracer les courbes intensité-potentiel associées à ce système.
5. Quelles sont les observations expérimentales qui seront effectuées ?
6. Quel est le bilan de la réaction ?
7. **Conclusion** : que signifie anode sacrificielle ? Quel est son rôle ?

B. Potentiel avec une électrode en fer _____ ●○○

Le potentiel standard du couple Fe^{2+}/Fe vaut -0,44 V. La masse molaire du fer vaut $56,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la surface de l'électrode en contact avec la solution vaut $S = 18 \text{ cm}^2$.

On considère cette électrode en fer plongée dans une solution acide contenant des ions Fe^{2+} , soumise à un barbotage continu de dihydrogène sous la pression 1 bar. Les concentrations en Fe^{2+} et H^+ sont respectivement de $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer les potentiels d'équilibre de chaque couple.
2. Calculer la masse de fer dissoute par unité de temps si la densité de courant (uniforme sur la surface) vaut $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

C. Corrosion et vitesse d'attaque de l'aluminium _____ ●○○

On suppose que l'aluminium est recouvert d'une couche d'alumine Al_2O_3 . Pour interpréter les phénomènes, on suppose que cette couche est équivalente à $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) et qu'elle protège l'aluminium.

On rappelle que le potentiel E_1 du couple H^+/H_2 est : $E_1 = -0,06 \times \text{pH}$ (en V, à 25°C) et celui du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est : $E_2 = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$

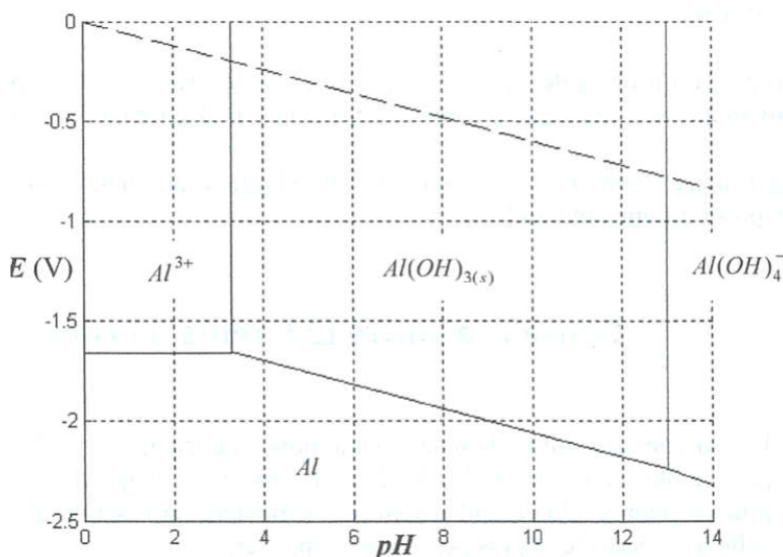


FIGURE 1 – Diagramme de l'aluminium

Question : Expliquer les situations suivantes. On pourra effectuer des conjectures sur l'allure des courbes $i = f(E)$.

1. Aucune réaction apparente ne se manifeste sur un fil d'aluminium non décapé et plongé dans une eau désaérée (sans dioxygène).
2. Ce fil décapé est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: un faible dégagement gazeux se produit.
3. En touchant, dans la solution acide, le fil avec un clou en fer, le dégagement s'intensifie sur le clou avec disparition progressive du fil d'aluminium ; le fer ne semble pas attaqué ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$).
4. Lorsque le fil en aluminium est plongé dans la soude concentrée, il se forme un abondant dégagement gazeux.

D. Corrosion d'une tôle en acier

On se propose d'étudier la corrosion d'une tôle en acier zingué. Les calculs des grandeurs thermodynamiques seront effectués pour une concentration du solute de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne à 298 K et à $pH = 0$

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}) &= -0,76 \text{ V}; & E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) &= -0,44 \text{ V}; \\ E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) &= 1,23 \text{ V}; & pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) &= 16; \\ \eta_{c,\text{Zn}}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) &= -0,75 \text{ V}; & \eta_{c,\text{Fe}}(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) &= -0,25 \text{ V} \end{aligned}$$

Une tôle en acier zingué est plongée dans une solution aqueuse à $pH = 6$ désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

1. Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle ? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
2. La transformation envisagée est-elle thermodynamiquement possible ?
3. En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat.
4. Dans quel domaine de potentiel se situe le potentiel de la tôle mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène ?

La tôle en acier zingué ayant été accidentellement rayée, l'acier est mis à nu au fond de la rayure. La tôle est plongée dans une solution aqueuse à $pH = 6$ désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser le dioxygène dissous.

- Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle? Écrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
- Donner sur un même graphe l'allure des courbes intensité-potential correspondant aux différentes transformations électrochimiques.
- Montrer comment la présence du zinc évite la corrosion du fer.

La tôle en acier zingué non rayée est plongée dans une solution aqueuse à $\text{pH} = 6$ contenant du dioxygène dissous.

- Quelles sont les réactions électrochimiques susceptibles de se produire à la surface de la tôle? les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.
- Le zinc est-il corrodé?

E. Electrochimie de l'étain _____ ●○○

On s'intéresse à l'action d'une solution acide de $\text{pH} = 1$ sur l'étain Sn. On suppose que l'anion de l'acide est non électroactif. La solution acide est désaérée.

On donne : $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$, $F = 96500 \text{ C}$, $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$.

Les surtensions cathodiques du couple H^+/H_2 sur différents métaux sont :

Métal	Pt	Sn	Zn (très pur)
η_c (en V)	0,0	-0,40	-0,90

- On plonge un fil d'étain dans une solution acide de $\text{pH} = 1$. D'après la thermodynamique, l'étain est-il attaqué? Calculer la constante d'équilibre de la réaction.
- Reprendre la question précédente du point de vue cinétique, en justifiant votre réponse par un tracé qualitatif des courbes intensité-potential adaptées.
- On touche le fil d'étain avec un fil de platine. Qu'observe-t-on?
- On touche le fil d'étain avec un fil de zinc. Qu'observe-t-on?
- On reprend la première manipulation mais la solution n'a pas été désaérée. Il y a donc du dioxygène dissous en solution et la réduction du dioxygène sur l'étain est rapide? Qu'observe-t-on?

F. Protection d'un tuyau enterré _____ ●○○

On souhaite déterminer le nombre d'anodes de protection nécessaires pour protéger pendant au moins 10 ans un tuyau en fer enterré de longueur $\ell = 45,7 \text{ m}$, de diamètre $d = 0,115 \text{ m}$ et dont seulement $x = 95\%$ de la surface est en contact direct avec la terre.

On dispose d'anodes de magnésium de masse $M = 3,6 \text{ kg}$ qui peuvent libérer $Q = 1000 \text{ A} \cdot \text{h}$ pour une masse $m = 0,90 \text{ kg}$ de métal. Le fer demande une densité de courant $j = 11 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ pour être protégé contre la corrosion dans un sol de résistivité $\rho = 1000 \Omega \cdot \text{m}$.

- Calculer l'intensité de courant de protection nécessaire. En déduire la charge correspondante pour une protection de 10 ans.
- Conclure quant au nombre d'anodes nécessaires.

G. Vitesse de corrosion d'une lame en magnésium _____ ●○○

Une lame de magnésium est plongée dans une solution aqueuse acidifiée, maintenue à $\text{pH} = 4$. Le magnésium (couple Mg^{2+}/Mg) est alors corrodé par les ions H^+ (couple H^+/H_2).

On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Écrire l'équation de la réaction de corrosion.

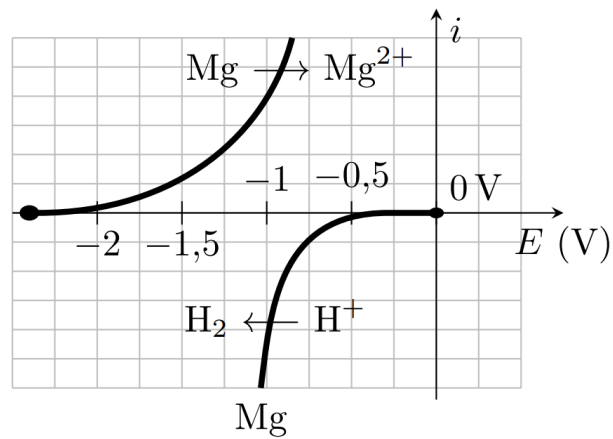


FIGURE 2 – Courbes $i = f(E)$ pour le magnésium

2. Déterminer graphiquement le potentiel de corrosion.
3. En raisonnant sur la demi-équation électronique appropriée, exprimer la charge électrique échangée lorsqu'il y a production de n moles de dihydrogène.
4. À 25°C et sous 1,0 bar, la réaction produit 1,0 mL de dihydrogène (gaz parfait) en dix minutes. Calculer numériquement la charge échangée pendant cette durée.
5. En déduire la valeur numérique du courant de corrosion.