



BLAISE PASCAL  
PT 2021-2022

TD 25 – Électrochimie

# Corrosion humide

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

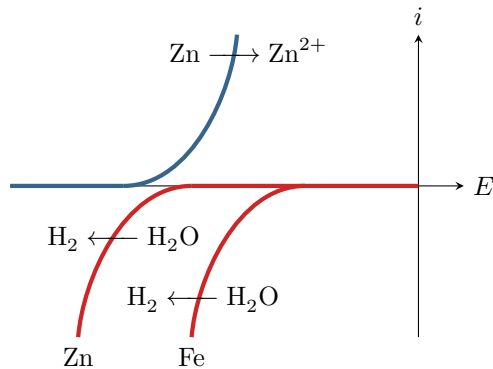
Flasher ce code pour accéder aux corrigés



## Questions de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD 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 !

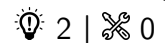
**25.1** - À partir d'un diagramme potentiel-pH fourni par l'interrogateur, indiquer si un métal peut ou non être résistant à la corrosion. On indiquera le cas échéant s'il s'agit d'une immunité ou d'une éventuelle passivation.



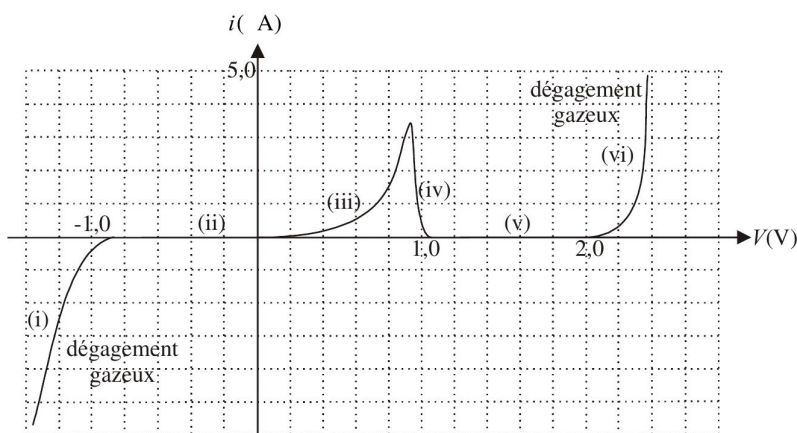
**25.2** - Une anode sacrificielle est une barre de zinc mise en contact avec le fer à protéger dans une solution aqueuse. Les couples sont  $Zn^{2+}/Zn$  ( $E^\circ = -0,77$  V) et  $Fe^{2+}/Fe$  ( $E^\circ = -0,44$  V).

- ▷ 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 : 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.

- ▷  $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13$  V
- ▷  $E^\circ(PbO_2/Pb) = 0,63$  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).

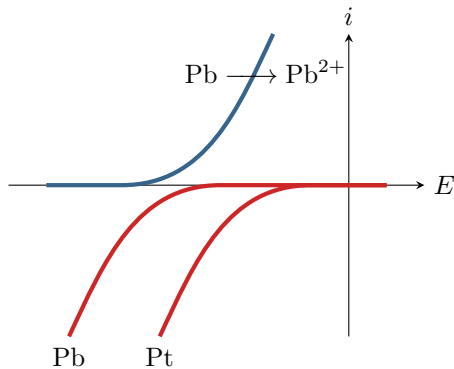
**3** - Discuter des avantages que peut avoir l'utilisation d'une anode en plomb lors de l'électrolyse industrielle d'une solution fortement acide.

**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 | Ⓞ

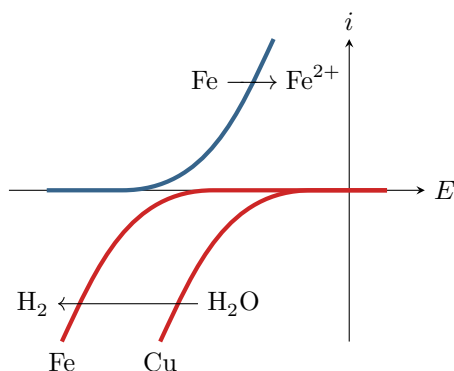


- ▷ Corrosion par hétérogénéité du support ;
- ▷ Interprétation de courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Anode sacrificielle.

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

💡 1 | ✂ 2



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

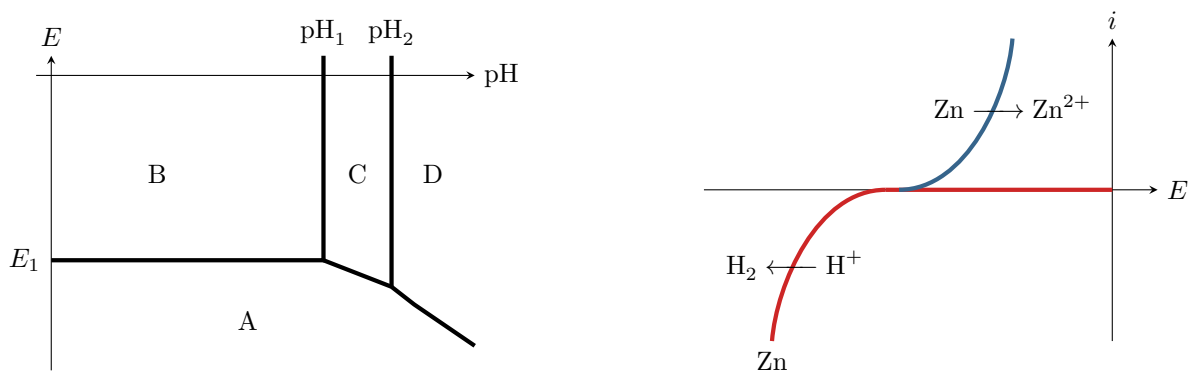


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH et courbe intensité-potential pour la corrosion du zinc.

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 ( $E_1$ ,  $\text{pH}_1$  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-potential donnée. En supposant rapide l'oxydation du zinc, dans quel domaine se situe le potentiel pris par la tôle ?