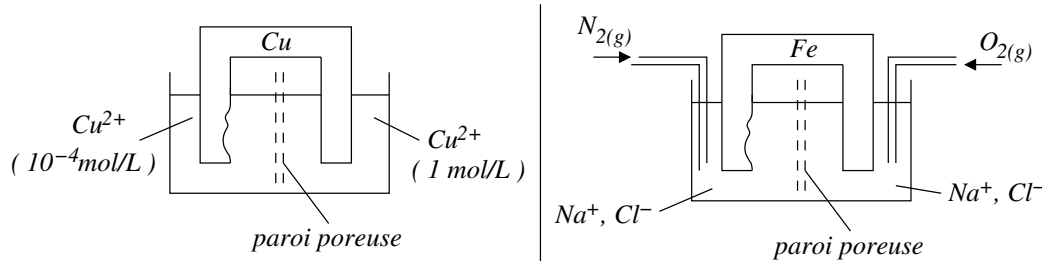


TD06 : corrosion humide

Analyse qualitative

EC008. Exemples de corrosion (*).

Interpréter, en terme de pile, les phénomènes de corrosion suivants :



Réponses : schéma de gauche : pile de concentration, $E_{dr.} = E_g. + 0,12 \text{ V}$; schéma de droite : pile d'aération différentielle

EC048. Corrosion de la statue de la Liberté (**)

Par le passé, la charpente en acier de la statue de Liberté a subi l'attaque de la corrosion. Sa charpente était constituée de 125 tonnes d'acier et sa robe de 300 plaques de cuivre.

On modélise le milieu corrosif par une solution A à 3% en masse de chlorure de sodium NaCl de $pH = 7$, contenant du dioxygène dissous $O_{2(aq)}$ en quantité limitée et des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ en concentration $c = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- On réalise une pile avec :
 - deux béchers (1) et (2) contenant la solution A et reliés par un pont salin (papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de sodium) ;
 - deux plaques de fer servant d'électrodes ;
 - un fil qui relie les deux plaques ;
 - du dioxygène gazeux qui barbote dans le bécher (1).

Schématiser l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile, tracer les courbes intensité-potential et faire apparaître le courant de corrosion. On tiendra compte du pH et de la pression partielle en O_2 pour le calcul des potentiels d'équilibre.

- On reprend l'expérience précédente, en remplaçant dans le bécher (1), la plaque de fer par une plaque de cuivre.

- Schématiser l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile lorsqu'on relie les deux plaques par un fil.
- Que se passe-t-il si on remplace le cuivre par du zinc ?
- Interpréter la corrosion de la charpente de la statue de la Liberté sachant que la pluie et les embruns pouvaient pénétrer à l'intérieur.

Données :

- pression partielle en O_2 : $p_{O_2} = 0,20 \text{ bar}$;
- $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

Réponses : 1 : $E_{eq,1} = -0,62 \text{ V}$, $E_{eq,2} = 0,80 \text{ V}$.

Corrosion et protection

EC047. Protection d'une coque de navire (**)

Un bateau embarque à son bord dix blocs de zinc de 10 kg fixés et répartis régulièrement sur la coque pour protéger sa coque d'acier durant une année.

- À l'aide du tracé de courbes intensité-potential, montrer que le zinc peut servir d'anode sacrificielle pour la protection d'une coque de navire en acier. Réaliser un schéma de la pile de corrosion en indiquant le rôle joué par chacun des blocs.
- Indiquer la réaction qui se déroule et l'équilibrer en milieu basique.
- Sachant que la perte de masse de l'anode sacrificielle ne doit pas représenter plus de 50% de la masse initiale, déterminer la surface maximale de la coque immergée du bateau.
- Quels autres métaux du tableau peuvent servir à la protection de cet acier par anode sacrificielle ?

Données :

Masse molaire du zinc : $M = 64,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

densité de courant moyenne de corrosion d'une surface d'acier immergée en eau de mer : $j = 0,10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

	Sn ²⁺ /Sn	Ni ²⁺ /Ni	Fe ²⁺ /Fe	Zn ²⁺ /Zn	Al ³⁺ /Al	Mg ²⁺ /Mg
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,138	-0,257	-0,447	-0,760	-1,670	-2,730

Réponses : 2 : $Zn_{(s)} + 2H_2O_{(l)} = Zn^{2+} + H_{2(g)} + 2HO^-$;

3 : $S = \frac{2\mathcal{F} \times \Delta m_{Zn}}{M_{Zn}} \times \frac{1}{j \times T} = 47 \text{ m}^2$; 4 : aluminium et magnésium

EC010. Passivation du métal aluminium (**).

Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) qui le protège d'une attaque ultérieure.

Pour améliorer cette protection, on provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse.

1. En considérant la neutralité électrique du cristal, déterminer la formule de l'oxyde d'aluminium (III), aussi appelé alumine. On rappelle le numéro atomique de l'aluminium $Z = 13$.
2. Écrire la demi-équation associée à la réaction électrochimique d'obtention de l'oxyde à partir d'aluminium solide.
3. Pour réaliser l'opération, on immerge, dans une solution d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable, puis on applique une différence de potentiel suffisante pour maintenir une densité de courant de $j = 1,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.
 - (a) Réaliser un schéma du montage en précisant les polarités du générateur.
 - (b) Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 minutes d'électrolyse ?
 - (c) Dans un manuel, on lit : « avec une densité de courant de $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, la couche d'oxyde atteint $10 \mu\text{m}$ en 30 minutes »
Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ?
Sinon, quelle explication peut-on proposer ?

Données : $\rho_{\text{alumine}} = 3,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M_{\text{alumine}} = 102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponses : 1 : Al_2O_3 ; 2 : $2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{H}^+_{(aq)} + 6\text{e}^-$; 3(b) : $e = 3,3 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Pour aller plus loin

EC011. Nickelage de pièces métalliques (**).

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celle-ci de la corrosion. On distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

Données à 298 K : $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Couple	$\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
E° (V)	-0,75 (pH=4)	-0,44	-0,25	0,77	1,23

Nickelage chimique

1. Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel (II) ? Si oui, calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

2. Industriellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel (II) et une solution d'hypophosphite de sodium ($\text{Na}^+\text{H}_2\text{PO}_2^-$) toutes deux à la concentration de 1,0 mol/L. Le pH est amené à 4 à l'aide d'une solution tampon.

Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de cette solution ; écrire son équation.

3. À quoi attribuer l'apparente inertie observée ?
4. Lorsqu'une lame de fer est plongée dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et résistant.

Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer.

Indication : la présence de nickel solide catalyse la réaction entre H_2PO_2^- et Ni^{2+} .

Nickelage électrochimique

On réalise un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution à 1,0 mol/L d'ions nickel (II). La solution utilisée a un pH égal à 4,0 ; le potentiel cathodique est noté E_{cath} .

Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La surtension η_{Ni} de dépôt de nickel est donnée par la relation de Tafel :

$$\eta_{\text{Ni}} = (-0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31) \text{ V}$$

avec η_{Ni} en volts V et j_{Ni} en $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$. On admettra que la surtension, à courant nul, du couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ est nulle sur le nickel.

1. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.
2. Tracer le graphe $j_{\text{Ni}} = f(E_{\text{cath}})$ pour la réduction du nickel avec $|j_{\text{Ni}}|$ compris entre 0 et $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.
3. Le potentiel cathodique est fixé à la valeur $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$. Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel j_{Ni} dans ces conditions.
4. Sachant que la densité de courant totale est $|j| = 5,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, déterminer le rendement cathodique de dépôt du nickel. Pourquoi n'est-il pas de 100% ?
5. Calculer la vitesse du dépôt de nickel v_d en micromètres par minute ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Réponses. Première partie : 1 : $K^\circ = 2,2 \times 10^6$;

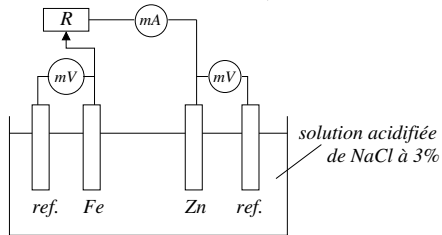
2 : $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{PO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+_{(aq)}$; 3 : blocage cinétique ;

seconde partie : 1 : $\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(s)}$ et $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$; 3 : $j_{\text{Ni}} = -4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$;

4 : 80% ; 5 : $v_d = \frac{j_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}}}{2F \rho_{\text{Ni}}} = 0,8 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

EC013. Protection cathodique du fer (***)

Grâce au montage ci-dessous on étudie, dans l'électrolyte où se fait la corrosion, les courbes intensité-potentiel en faisant débiter la pile de corrosion dans la résistance. On peut alors tracer les deux courbes $I = f(V)$ pour chacun des deux métaux, la différence de potentiel V étant mesurée par rapport à l'électrode de référence (les deux électrodes de référence sont identiques).



- Les réactions associées aux couples Zn^{2+}/Zn et Fe^{2+}/Fe constituent des systèmes rapides, le dégagement du dihydrogène présente les surtensions suivantes : $\eta_C = -0,4$ V sur fer, $\eta_C = -0,6$ V sur zinc.
On ne considère pas de réactions faisant intervenir Cl^- ou Na^+ .
En traçant les courbes intensité-potentiel et en identifiant les espèces disponibles, déterminer les réactions ayant lieu au niveau des électrodes.
- Préciser l'électrode jouant le rôle de la cathode et celle jouant le rôle de l'anode.
- Dans le diagramme d'Evans $E = f(|i|)$, on porte le potentiel de l'électrode en fonction de la valeur absolue de l'intensité pour chaque réaction électrochimique. Justifier sa construction en montrant qu'il permet aisément de déterminer l'intensité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion.
- Le tableau donne les valeurs relevées au cours de l'expérience (les potentiels de chaque électrode sont donnés par rapport à l'électrode de référence au calomel)

I (μA)	4	14	39	61	120
$V(Fe)$ (V)	-0,80	-0,85	-0,91	-0,94	-0,99
$V(Zn)$ (V)	-1	-1	-1	-1	-0,99

Déduire des mesures la valeur du courant de corrosion.

- Déterminer, en supposant l'intensité du courant constante, la masse de zinc corrodé en une journée (cette masse représente le coût de la protection cathodique du fer).

Données :

$M(Zn) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$.

Réponses. 1 : $Zn_{(s)} = Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ et $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$;

2 : le zinc joue le rôle d'anode et le fer celui de la cathode ; 4 : $120 \mu A$; 5 : $m_{Zn} = 3,5 \text{ mg}$