

## TD06 : corrosion humide (correction)

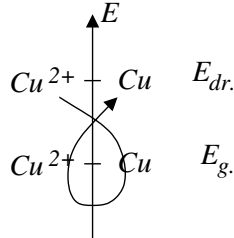
### EC008. Exemples de corrosion (\*).

★ Schéma de gauche :

Il s'agit d'une pile de concentration.

$$\rightarrow E_{dr.} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + 0,03 \log ([Cu^{2+}]_{dr.}),$$

$$\rightarrow E_g. = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + 0,03 \log ([Cu^{2+}]_g.).$$



Comme  $E_{dr.} = E_g. + 0,12 \text{ V}$ , on observe la réduction des ions cuivre au niveau de la partie de droite et la corrosion du cuivre solide dans la partie gauche.

★ Schéma de droite :

Il s'agit d'une pile d'aération différentielle. Dans le compartiment de gauche le fer est corrodé, les électrons libérés réduisent le dioxygène présent dans la cellule de droite au voisinage de l'électrode de fer, cette électrode n'est pas corrodée.

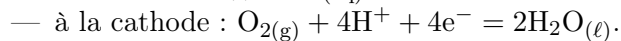
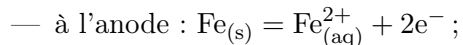
### EC048. Corrosion de la statue de la Liberté (\*\*)

1. Première expérience :

On est en présence d'une corrosion différentielle due à une inhomogénéité de concentration en dioxygène, il se forme une micro-pile.

Sur l'électrode du bécher (1), on observe la réduction du dioxygène; sur l'électrode du bécher (2), le fer est oxydé en ion fer (II).

Les demi-équations sont respectivement :



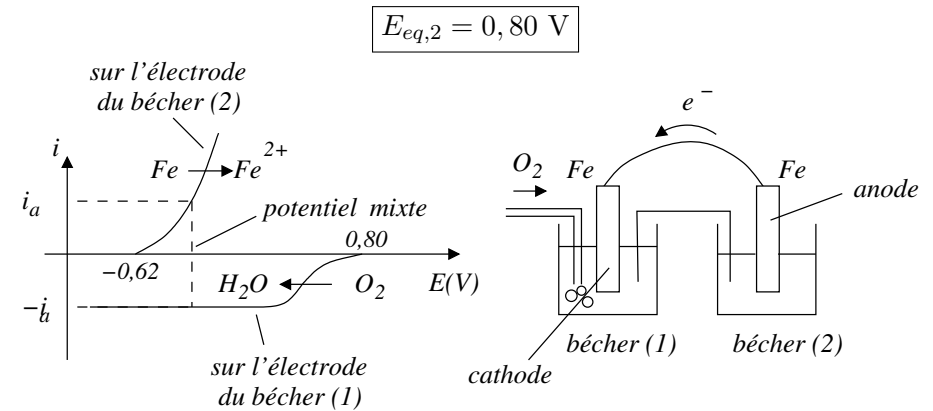
Ce qui donne pour les potentiels d'équilibre

— oxydation du fer :

$$E_{eq,1} = E^{\circ} + 0,03 \log ([Fe^{2+}]) = -0,44 + 0,03 \times (-6) \Rightarrow \boxed{E_{eq,1} = -0,62 \text{ V}}$$

— réduction du dioxygène :

$$E_{eq,2} = E^{\circ} - 0,06pH + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{pO_2}{p^{\circ}} \right) = 1,23 - 0,06 \times 7 + \frac{0,06}{4} \log (0,2)$$

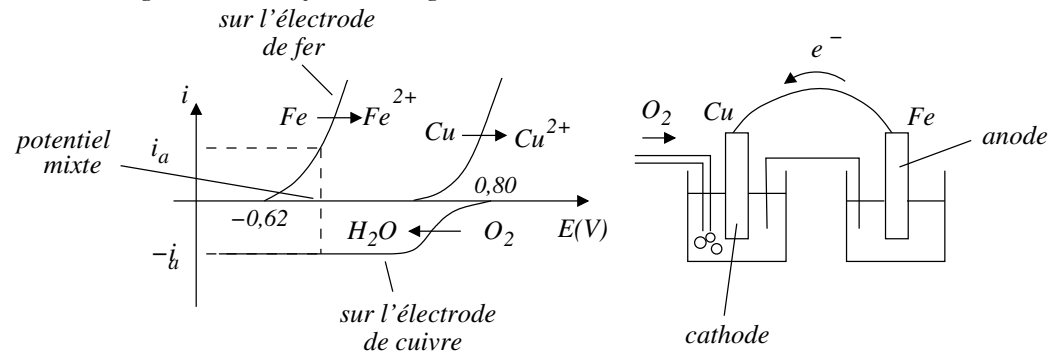


Il y a certainement une surtension cathodique à vide pour la réduction du dioxygène (système lent) mais elle n'est pas fournie.

En tenant compte d'un palier de diffusion pour le dioxygène en solution, on détermine alors le potentiel mixte (électrodes reliées) et les courants qui sont nécessairement opposés.

2. Nouvelles expériences :

(a) **Le cuivre étant un moins bon réducteur que le fer, il ne peut pas être oxydé à la place du fer.**



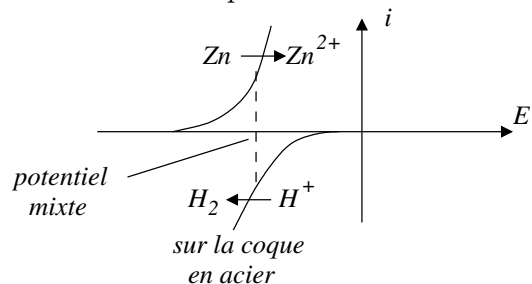
Les réactions observées sont identiques.

(b) En remplaçant le cuivre par du zinc, la situation est modifiée. En effet **le zinc est un meilleur réducteur que le fer, il va être oxydé à la place du fer.**

(c) La charpente en fer est au contact du cuivre. Avec la présence des embruns, une pile fer/cuivre apparaissait sur le modèle précédemment décrit.

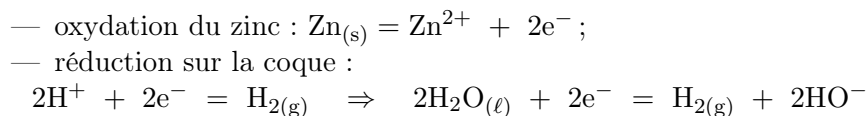
### EC047. Protection d'une coque de navire (\*\*)

- On constate que le zinc est un meilleur réducteur que le fer, les blocs de zinc vont jouer le rôle d'anode sacrificielle. Faute d'informations précises sur les concentrations, le pH ou les surtensions à vide, on trace des courbes intensité-potentiel de manière qualitative.

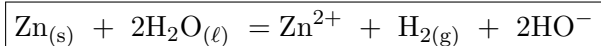


**Le zinc joue le rôle de l'anode, il est oxydé**; la réduction de l'eau a lieu au niveau de l'acier qui joue le rôle de la cathode. La circulation des électrons étant assurée par le contact électrique entre la coque et les blocs de zinc.

- On commence par équilibrer les équations en milieu acide et on passe ensuite en milieu basique :



Ce qui donne pour l'équation bilan :



- On exprime de deux manières la charge électrique qui circule en une durée  $T$  :

- en lien avec la densité de courant et la surface  $S$  :  $Q = I \times T = j \times S \times T$  ;
- en lien avec les électrons échangés :

$$Q = n_e \mathcal{F} = 2n_{\text{Zn}} \times \mathcal{F} = 2\mathcal{F} \times \frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}}$$

On en déduit :

$$2\mathcal{F} \times \frac{\Delta m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = j \times S \times T \Leftrightarrow \boxed{S = \frac{2\mathcal{F} \times \Delta m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \times \frac{1}{j \times T}}$$

Application numérique :

$$S = \frac{2 \times 96500 \times 50}{64,5 \times 10^{-3}} \times \frac{1}{0,10 \times 3600 \times 24 \times 365} \Rightarrow \boxed{S = 47 \text{ m}^2}$$

- Les métaux doivent, comme le zinc, être de meilleurs réducteurs que le fer. On retient donc **l'aluminium et le magnésium**.

### EC010. Passivation du métal aluminium (\*\*).

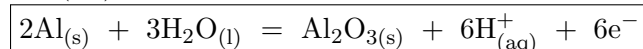
- Le cristal d'oxyde d'aluminium est un cristal ionique constitué d'ions aluminium et d'ions oxygène.

L'aluminium a pour configuration électronique atomique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , l'ion formé le plus stable est  $\text{Al}^{3+}$ , en cohérence avec le terme « aluminium (III) » qui désigne l'aluminium à son degré d'oxydation (III).

L'oxygène tente de capter deux électrons pour acquérir la structure du gaz rare le plus proche et l'ion de l'oxygène est  $\text{O}^{2-}$ .

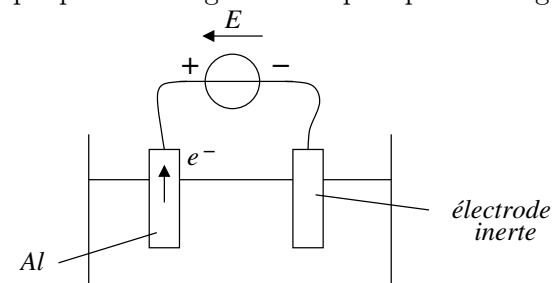
La neutralité du cristal impose donc la formule  $\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

- En présence d'une solution aqueuse acide, l'aluminium s'oxyde en oxyde d'aluminium (III) selon la réaction :



- Protection :

- Lors de la réaction, l'aluminium est oxydé, des électrons doivent quitter cette plaque pour se diriger vers le pôle positif du générateur.



- Exprimons la charge électrique qui a circulé en  $T = 10$  minutes de deux manières :

- à l'aide du vecteur courant, en appelant  $S$  la surface active de l'électrode :

$$Q = I \times T = j \times S \times T$$

- à l'aide de la demi-équation, en reliant la quantité d'électrons ayant circulé à la quantité d'alumine formée :

$$Q = \mathcal{F} \times n_e = \mathcal{F} \times 6 \times n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6\mathcal{F} \times \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

La masse s'exprime alors simplement à l'aide de la masse volumique et du volume, lui-même égal au produit de la section  $S$  par l'épaisseur  $e$ , on en déduit :

$$j \times S \times T = \frac{6\mathcal{F} \times \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times S \times e}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \Rightarrow e = \frac{j \times T \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{6\mathcal{F} \times \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Application numérique :

$$e = \frac{100 \times 600 \times 102 \times 10^{-3}}{6 \times 96500 \times 3,16 \times 10^3} \Rightarrow \boxed{e = 3,3 \times 10^{-6} \text{ m}}$$

- (c) La densité de courant est ici 1,5 fois supérieure et la durée trois fois supérieure, on devrait donc obtenir une épaisseur théorique :

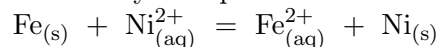
$$e_{th} = e \times 3 \times 1,5 \Rightarrow e_{th} = 15 \mu\text{m}$$

La valeur théorique est surestimée. Cela signifie qu'une partie des électrons qui circulent sont utilisés par une **réaction parasite concurrente au niveau de l'électrode**. Comme il s'agit d'une oxydation, on peut penser à l'**oxydation de H<sub>2</sub>O en dioxygène**.

### EC011. Nickelage de pièces métalliques (\*\*).

#### Nickelage chimique

1. Comme  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ , la réaction entre le fer solide et les ions nickel (II) est thermodynamiquement favorisée :

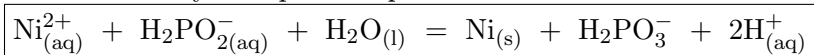


L'équilibre est caractérisé par l'égalité des potentiels d'électrode :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Ni}^{2+}])$$

$$K^\circ = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}}{[\text{Ni}^{2+}]_{eq}} = 10^{2[E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})]/0,06} \Rightarrow \boxed{K^\circ = 2,2 \times 10^6}$$

2. Compte tenu des valeurs des potentiels, la réaction entre les ions  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  et  $\text{Ni}^{2+}$  est thermodynamiquement possible.



3. Il s'agit d'un **blocage cinétique**.

4. En présence de la lame de fer, les ions nickel sont réduits en nickel solide qui se dépose sur la plaque de fer. La présence de nickel solide favorise la seconde réaction, ce qui a pour effet d'accélérer le dépôt de nickel.

#### Nickelage électrochimique

1. À la cathode, on peut observer la réduction des ions nickel et la réduction des ions  $\text{H}^+$  selon les demi-équations :



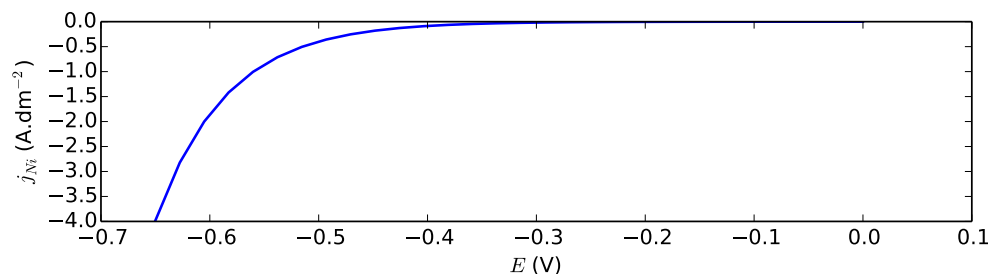
2. Le potentiel d'équilibre pour le couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  est donné par la formule de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + 0,03 \log([\text{Ni}^{2+}]) = -0,25 + 0,03 \log 1 = -0,25 \text{ V}$$

Compte tenu de la surtension cathodique, pour un courant cathodique  $j_{\text{Ni}}$ , le potentiel de la cathode est donné par :

$$E_{cath} = E_{eq} + \eta_{\text{Ni}} = -0,56 - 0,15 \log(|j_{\text{Ni}}|) \Rightarrow \boxed{j_{\text{Ni}} = -10^{-(E_{cath} + 0,56)/0,15}}$$

Ce qui donne pour le graphique donnant  $j_{\text{Ni}} = f(E_{cath})$  :



3. Pour un potentiel cathodique  $E_{cath} = -0,65 \text{ V}$ , le courant cathodique associé à la formation du nickel vaut :

$$j_{\text{Ni}} = -10^{0,09/0,15} \Rightarrow \boxed{j_{\text{Ni}} = -4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}}$$

4. La densité de courant à la cathode vaut, en valeur absolue  $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Le rendement cathodique est donc égal à 80%.

Une partie des électrons sont utilisés pour la réduction des ions  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$  ce qui explique que le rendement ne soit pas de 100%.

5. Appelons  $S$  l'aire de la cathode, l'intensité est donc égale à  $I = j_{\text{Ni}}S$ . On peut alors relier l'intensité à la charge  $Q$  ayant circulé pendant la durée  $T$  de l'expérience :

$$I = j_{\text{Ni}}S = \frac{Q}{T} = \frac{n_e \times \mathcal{F}}{T} = \frac{2n_{\text{Ni}}\mathcal{F}}{T} = \frac{2m_{\text{Ni}}\mathcal{F}}{TM_{\text{Ni}}} = \frac{2\rho_{\text{Ni}}\mathcal{F}}{TM_{\text{Ni}}} \times V_{\text{Ni}}$$

D'après l'équation de demi-réaction, 1 entité nickel formée nécessite le passage de 2 électrons, ceci explique la présence du facteur 2 dans les formules.

L'épaisseur du dépôt est liée à son volume :  $V_{\text{Ni}} = Se$ , on en déduit :

$$\frac{2\rho_{\text{Ni}}\mathcal{F}}{TM_{\text{Ni}}} \times Se = j_{\text{Ni}}S \Rightarrow e = \frac{j_{\text{Ni}}TM_{\text{Ni}}}{2\mathcal{F}\rho_{\text{Ni}}}$$

La vitesse du dépôt de nickel vaut  $v_d = e/T$ , en conséquence :

$$\boxed{v_d = \frac{j_{\text{Ni}}M_{\text{Ni}}}{2\mathcal{F}\rho_{\text{Ni}}}}$$

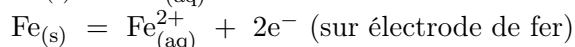
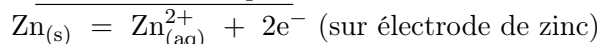
Application numérique :

$$v_d = \frac{j_{Ni} M_{Ni}}{2F \rho_{Ni}} = \frac{400 \times 58,7 \times 10^{-3}}{2 \times 96500 \times 8,9 \times 10^3} = 1,4 \times 10^{-8} \text{ m/s} \Rightarrow \boxed{v_d \simeq 0,8 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}}$$

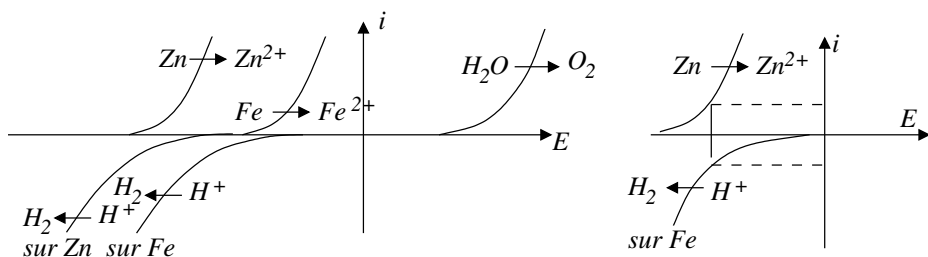
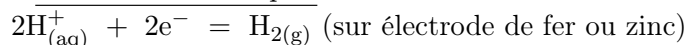
### EC013. Protection cathodique du fer (\*\*\*)

1. Compte tenu des espèces présentes et des indications de l'énoncé, les réactions à envisager sont :

★ Réactions anodiques :

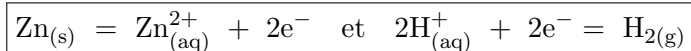


★ Réactions cathodiques :



Le schéma de gauche indique les réactions possibles aux électrodes. Le schéma de droite indique les réactions se déroulant effectivement aux électrodes sachant qu'une des électrodes doit jouer le rôle d'anode et l'autre le rôle de la cathode et qu'il s'agit bien sûr de considérer une réaction pour laquelle le courant est non nul.

★ Le zinc solide est oxydé et les ions  $\text{H}^+$  sont réduits au niveau de l'électrode de fer.



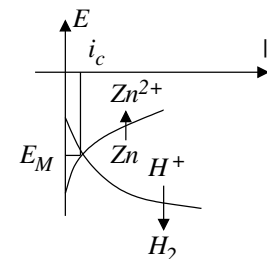
2. **Le zinc joue le rôle d'anode et le fer celui de la cathode.** On comprend le titre de l'exercice : le fer en tant que cathode est protégé de la corrosion, c'est le zinc qui est oxydé.

3. On obtient le diagramme d'Evans  $E = f(|i|)$  :

★ en permutant les axes  $i$  et  $E$  par rapport au tracé traditionnel,

★ en représentant  $|i|$  et non  $i$ .

Le potentiel mixte et le courant de corrosion correspond aux coordonnées du point où les courbes se croisent.



4. Le courant de corrosion est associé à l'égalité des potentiels, c'est à dire un courant de  $\boxed{120 \mu\text{A}}$ .
5. L'équation d'oxydation du zinc montre qu'un atome de zinc oxydé libère deux électrons, on en déduit :

$$n_{\text{Zn}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{I \times T}{2F} \text{ donc } m_{\text{Zn}} = \frac{I \times T}{2F} \times M_{\text{Zn}}$$

$$\text{A.N. : } m_{\text{Zn}} = \frac{120 \times 10^{-6} \times 86400}{2 \times 96500} \times 65,4 \text{ donc } \boxed{m_{\text{Zn}} = 3,5 \text{ mg}}$$