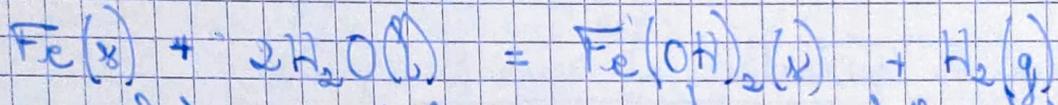


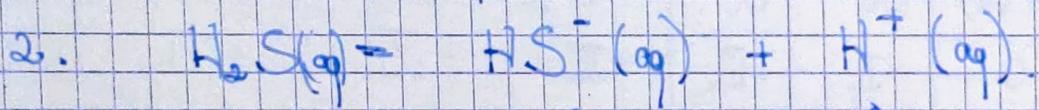
Corrigé - DM 14

I - Corrosion d'un acier classique en présence de H₂S

1. Fe(s) et H₂O(l) ont des domaines disjointes, on va former Fe(OH)₂(s) et H₂(g):



Le solide Fe(OH)₂(s) va protéger (partiellement) le fer par passivation ce qui va limiter la corrosion.



EI	x ₀	0	0
EF	x ₀ - x ₁	x ₁	x ₁

La constante de réaction est $K_a = 10^{-6,9}$ donc on peut

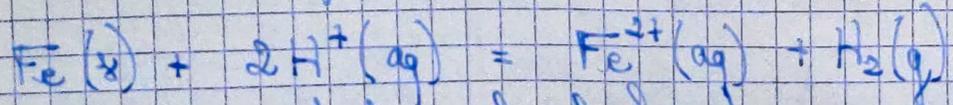
supposer la réaction peu avancée : $x_0 - x_1 \approx x_0$.

Alors à l'équilibre: $K_a = 10^{-6,9} = \frac{x_1^2}{x_0 \times C^0} \Rightarrow x_1 = \sqrt{K_a x_0 C^0}$

Et $\text{pH} = -\log \frac{x_1}{C^0} = -\log \sqrt{\frac{K_a x_0}{C^0}} = -\frac{1}{2} \log(10^{-6,9} \times 1,4)$

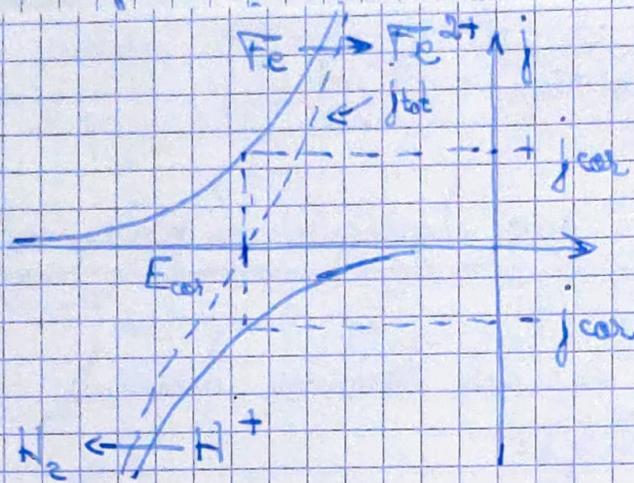
soit $\text{pH}_1 = 3,4$

3. On a désormais formation de Fe²⁺:



L'acier se corrodé bien plus facilement.

4. Le potentiel E_{cor} est obtenu pour une densité totale de courant nulle:

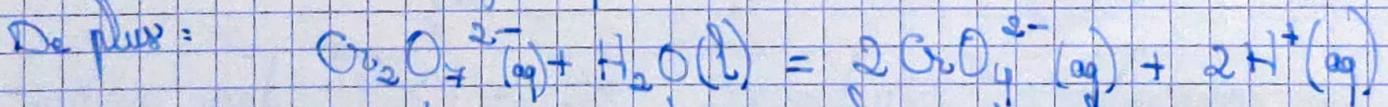


2 - Corrosion généralisée et acier inoxydable

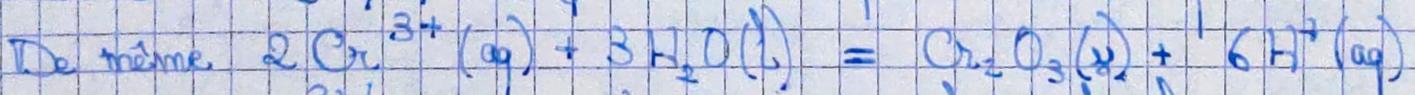
5. On fait un diagramme de situation :

Espèce	Cr(s)	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
n.o. (Cr)	0	+II	+III	+III	+VI	+VI

(on a dilués le fait que n.o. (O) = -II)



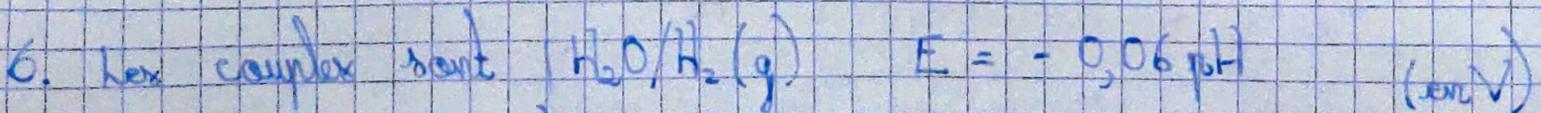
Donc $Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$ est un couple acido-basique.



Donc Cr^{3+} / Cr_2O_3 est aussi un couple acido-basique.

D'où le diagramme de situation et l'attribution des espèces :

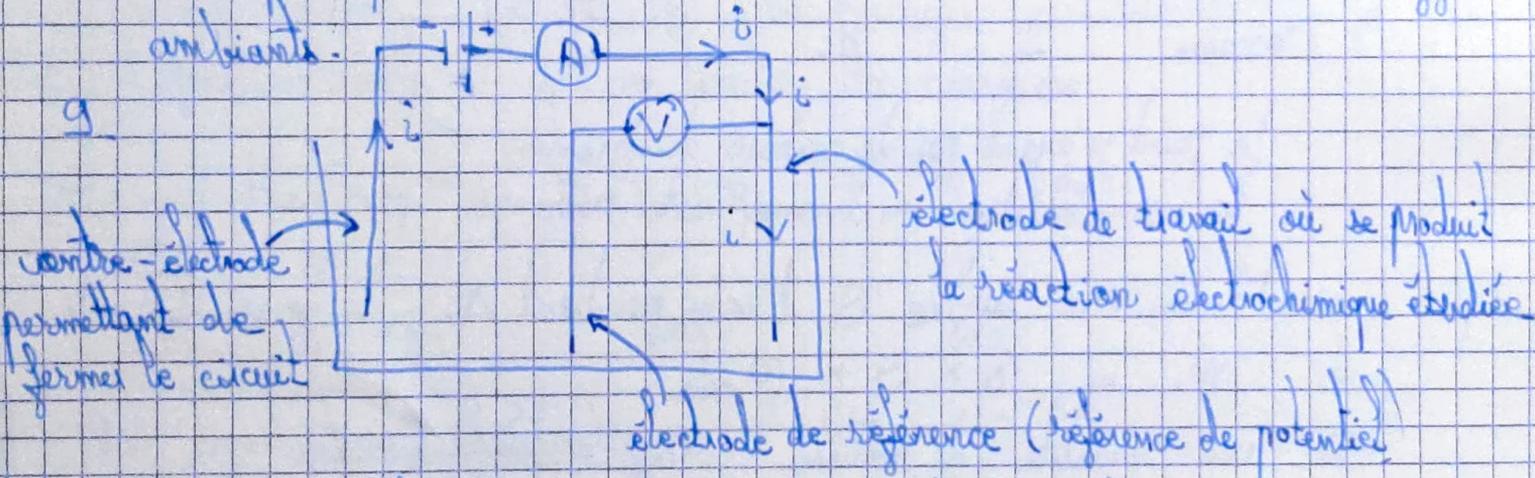
+VI	A: Cr ₂ O ₇ ²⁻	B: CrO ₄ ²⁻
+III	C: Cr ³⁺	D: Cr ₂ O ₃ (s)
+II	E: Cr ²⁺	
0	F: Cr(s)	



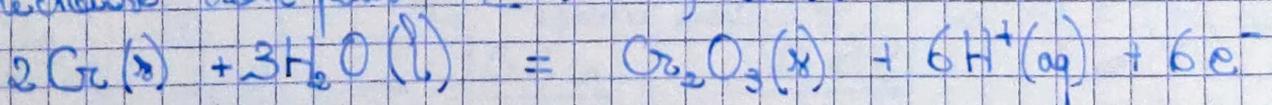
en prenant $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$.

Dans une eau désaérée le chrome ne sera oxydé dans le domaine D (à pH neutre) et former $Cr_2O_3(x)$, il y aura passivation.
 Dans une eau aérée le chrome sera oxydé dans les domaines A ou B saturées avec $O_2(g)$, il y aura donc corrosion car formation d'ions.

8. Il s'agit de $Cr_2O_3(x)$: l'acier est protégé par la couche d'oxyde de chrome et reste métallique en milieu humide car il ne peut plus être en contact avec l'humidité ou le dioxygène ambiants.



10. L'acier est passivé quand la courbe $i(E)$ commence à décroître donc pour $E \approx -0,05 V$.



11. Dans la zone transparente:

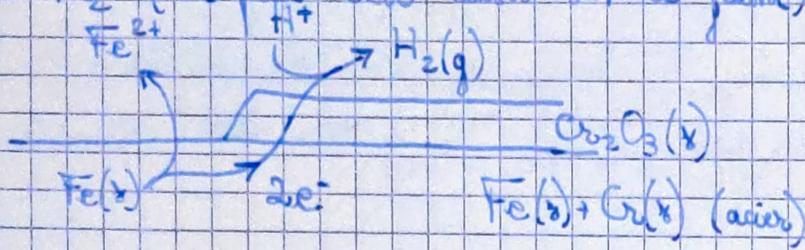
* on forme des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ donc l'oxyde de chrome (III) se dissout

* on oxyde également l'eau en dioxygène au-delà de $1,23 V$ donc on voit un dégagement gazeux.

III - Rôle du carbone dans la corrosion intergranulaire

12. Proche du joint, la teneur en chrome n'est pas suffisante pour que l'oxyde de chrome se forme et l'acier n'est plus protégé

ainsi le fer sera oxydé. Plus loin du joint, on aura réduction de H_2O en H_2 (et peut-être aussi sur le joint):



zone proche du joint
pas d'oxyde de chrome

Point	A	B	C	D
Domaine	I	II	II	I

Le joint n'ayant pas de carbure de chrome,
la concentration en chrome reste inchangée

14. Considérons une surface S d'acier pendant Δt , la masse dissoute est $m = \delta \times S \times \rho_{acier}$

Soit une quantité de matière $n_{Fe} = \frac{\delta S \rho_{acier}}{M_{Fe}}$

Or: $n_{Fe} \times 2 F = i_a \Delta t = j_a \cdot S \cdot \Delta t$

↑ électrons échangés

D'où: $\frac{\delta S \rho_{acier}}{M_{Fe}} = \frac{j_a S \Delta t}{2F} \Rightarrow \delta = \frac{j_a \Delta t M_{Fe}}{2 \rho_{acier} F}$

15.16. Pour avoir une couche de 100 μm attaquée au plus il faut:

$$j_a^{max} = \frac{2 \rho_{acier} \cdot \delta F}{\Delta t M_{Fe}} = \frac{2 \times 8000 \times 10^{-4} \times 96500}{4000 \times 3600 \times 0,0556} = 0,23 A \cdot m^{-2}$$

$$= 0,23 \times 10^6 \times 10^{-4} = 23 \mu A \cdot cm^{-2}$$

Ceci correspond, pour $E = 750 mV$, à une teneur en chrome de 11,7% qui est bien inférieure à 12%.