TD n°15
Phénomènes de corrosion humide

Données utiles :

Couple	$Mg^{2+}/Mg_{(s)}$	$Zn^{2+}/Zn_{(s)}$	$Fe^{2+}/Fe_{(s)}$	$H^+/H_{2(g)}$	$Cu^{2+}/Cu_{(s)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$
E^0 (V)	−2,37	−0,76	−0,44	0,00	0,34	1,23

Surtensions cathodiques de dégagement de $H_{2(g)}$: $-0{,}75\,V$ sur Zn, $-0{,}6\,V$ sur Cu et $-0{,}25\,V$ sur Fe.

Surtensions anodiques de dégagement de $O_{2(g)}$: $0{,}50\,V$ sur Zn et sur Fe, $0{,}7\,V$ sur Cu.

Exercice 1 : Anode sacrificielle ⋆ | ⚓ ♜

Dans une solution saline de chlorure de sodium désaérée, on introduit quelques gouttes d'hexacyanoferrate (III) de potassium qui devient bleu en présence d'ion fer (II) ainsi que quelques gouttes de phénolphtaléine qui est rose en milieu basique et incolore en milieu acide.

Une électrode de fer et une de cuivre sont plongées dans cette solution et sont reliées par un milliampèremètre. Les deux couples en présence sont donc $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ et $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$, considérés comme rapides sur les électrodes considérées.

1. Tracer les courbes courant-potentiel associées à ce système.
2. Quelles seront les observations expérimentales (dégagement gazeux, changement de coloration de la solution à proximité des électrodes) ?
3. Écrire le bilan de la réaction et commenter l'utilisation du cuivre comme anode sacrificielle.

On réalise le même dispositif que précédemment, mais l'électrode de cuivre est remplacée par une électrode de zinc.

4. Tracer les courbes courant-potentiel associées à ce nouveau système.
5. Quelles seront les observations expérimentales ?
6. Écrire le bilan de la réaction et commenter l'utilisation du zinc comme anode sacrificielle.

Exercice 2 : Corrosion du zinc dans l'eau ⋆⋆ | ♜ ⚠ 💣

On considère un litre d'eau désaéré par un barbotage de gaz argon (qui chasse le dioxygène dissout), à $pH = 6$ et sous pression standard à 298 K. Une tôle en acier zingué (recouverte de zinc solide) est introduite dans la solution.

On admet que la concentration en zinc dans la solution est donnée par : $[Zn^{2+}] = 10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}$. Les pressions des gaz sont prises égales à la pression standard.

1. Quelles sont, à $pH = 6,0$, les valeurs des potentiels d'équilibre des couples $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(\ell)}$?
2. Déterminer la valeur du potentiel d'équilibre relatif au couple $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$.
3. Écrire la réaction qui peut à priori être observée en considérant les valeurs des potentiels d'équilibre.
4. Tracer l'allure des courbes $i - E$ des couples en présence.
   Astuce : ne pas oublier la surtension !

5. En fait, aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer ce constat à l'aide des courbes courant potentiel.
6. Dans quelle plage de variation se trouve le potentiel de la tôle ?

La tôle, toujours dans la solution précédente, est accidentellement rayée : l'acier est mis à nu au fond d'une rayure.

7. Déterminer le potentiel d'oxydoréduction du couple $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$ (on prendra les concentrations des espèces solubles contenant du fer égales à $10^{-6}\,mol\cdot L^{-1}$).
8. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel correspondant aux couples $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$, $Zn^{2+}/Zn_{(s)}$ et $H^+/H_{2(g)}$ sur Fe et sur Zn.
9. Écrire les réactions ayant lieu au voisinage de la rayure, en identifiant anode et cathode. Commenter.

Exercice 3 : Protection du Fer ⋆⋆ | ♜ 💣

On considère une électrode à la surface de laquelle peuvent se dérouler deux processus électrochimiques renversables :

$$(1) : \quad Ox_1 + n_1 e^- = Red_1$$
$$(2) : \quad Ox_2 + n_2 e^- = Red_2$$

1. Soit $E_{eq,1}$ et $E_{eq,2}$ les deux potentiels de Nernst relatifs à ces deux couples redox, avec $E_{eq,1} < E_{eq,2}$. L'électrode prend un potentiel E_m. En vous aidant de courbes intensité-potentiel, expliquer pourquoi $E_m \neq E_{eq,1}$ et $E_m \neq E_{eq,2}$. Comment ce potentiel d'électrode se nomme-t-il ? En quoi dépend-il de la nature de l'électrode ?

Considérons une électrode de fer plongeant dans une solution d'acide perchlorique (H^+, ClO_4) à $C = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$, dans laquelle on a dissout du sel de Mohr (sel de Fe(+II)), de sorte que $[Fe^{2+}] = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$. On fait barboter du dihydrogène dans la solution, sous une pression P de 1,0 bar.

2. Calculer les potentiels d'équilibre des deux couples redox $Fe^{2+}/Fe(s)$ et $H^+/H_2(g)$.
3. Calculer la masse de fer dissoute par unité de temps et de surface pour une densité de courant anodique de $1{,}0\,mA\cdot cm^{-2}$ traversant l'électrode de fer.

On plonge une lame de magnésium dans une solution d'acide chlorhydrique à $C = 0{,}10\,mol\cdot L^{-1}$. On observe un léger dégagement gazeux. En touchant la lame de magnésium avec un clou de fer, le dégagement gazeux s'intensifie. In fine, le magnésium disparaît, alors que le clou en fer reste inattaqué.

4. Le dégagement gazeux se fait-il à la surface du magnésium ? à la surface du fer ?
5. Pourquoi le fer n'est-il pas attaqué dans ces conditions, lorsqu'il est au contact du magnésium ? Comment nomme-t-on cette protection contre la corrosion du fer en milieu acide ? Justifier ce terme.

Donnée : $M(Fe) = 56{,}0\,g\cdot mol^{-1}$

Exercice 4 : Potentiel mixte ★★ | 🏭 💣

On envisage l'oxydation d'une lame de fer totalement immergée dans une solution acide. On constate que le fer est oxydé en ions Fe^{2+}, avec dégagement simultané de dihydrogène.

1. Quelle est la relation entre intensité anodique et cathodique ? Que peut-on déduire pour les densités de courant anodique et cathodique ?

Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes pour les potentiels d'électrode E (en V) en fonction des densités de courant anodique et cathodique (en $\mathrm{mA \cdot cm^{-2}}$) :

- pour l'oxydation du fer : $E = 0{,}0760 \log(j_a) - 0{,}4760$
- pour la réduction de H^+ sur fer : $E = -0{,}0780 \log|j_c| - 0{,}2348$

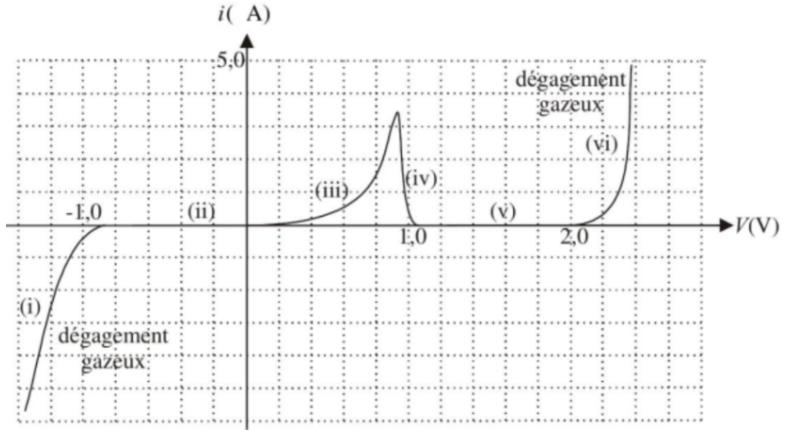
2. Calculer le potentiel de l'électrode de fer lors de son attaque.

Pour protéger cette lame de fer de la corrosion, on la recouvre d'une couche isolante. Un millième de la surface du fer n'est pas recouverte.

3. Donner la nouvelle relation entre j_a et $|j_c|$.
4. Quel est le nouveau potentiel de l'électrode de fer ?
5. Comparer la vitesse d'attaque du fer lorsqu'il est partiellement recouvert ou non.

Exercice 5 : Courbe intensité–potentiel et passivation ★★ | ⚠ 💣

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. On donne les potentiels standard à 298 K : $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0{,}13\,V$ et $E^\circ(PbO_2/Pb) = 0{,}63\,V$.



1. Identifier les processus électrochimiques ayant lieu sur les parties de la courbe d'intensité non nulle. Préciser les demi-équations 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 6 : Corrosion dans les circuits domestiques ★★ | 🏭 ⚠ 💣

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 chauffes-eau, c'est pourquoi tous les ballons d'eau chaude sont équipés d'une anode de protection permettant de les protéger contre la corrosion.

Données :

- potentiels standard à 298 K : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34\,V$; $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44\,V$ et $E^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2{,}37\,V$
- Masses molaires : $M_{Fe} = 55{,}8\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M_{Mg} = 24{,}3\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^4\,\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

1. À l'aide des courbes intensité–potentiel, justifier que la corrosion attaque le radiateur et non pas la canalisation. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.
2. Toujours à l'aide des courbes, 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. 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. Exprimer l'intensité moyenne du courant de corrosion traversant l'électrode de magnésium en fonction de m, Δt et de constantes. 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.
