

Partie 3. Electrochimie.

II.1. Accumulateur

- Q37 → L'exploitation du Li pose des problèmes environnementaux + éthiques.
 → Li : toxique + problèmes de Recyclage.
 → Charge rapide de batteries.

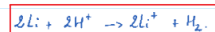
E3A 2021 MP

Q38 Li : Z=3. $1s^2 2s^2$.



Li est un très bon réducteur. Il s'oxyde donc très facilement.

Q39. $Li \rightarrow Li^+ + e^-$



$$K_1 = \frac{P_{H_2} [Li^+]^2}{[Li]^2 P^0}$$

Calcul de K_1 . $E_1^0 = E_{Li^+/Li}^0$ et $E_2^0 = E_{H^+/H_2}^0$.

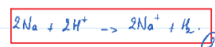
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{1} \log\left(\frac{[Li^+]^2}{[Li]^2}\right) \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)$$

à l'équilibre $E_1 = E_2$.

$$\Rightarrow E_2^0 - E_1^0 = \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{[Li^+]^2 P_{H_2}}{[Li]^2 P^0}\right) = \frac{0.06}{2} \log(K_1)$$

$$\Rightarrow K_1 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0.03}} = 10^{100}$$

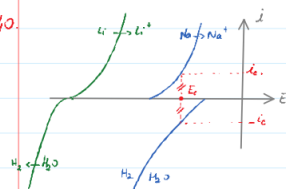
De la même façon :



$$K_2 = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0.03}} = 10^{30}$$

Conclusion : Les 2 réactions sont possibles (et totales) d'un point de vue thermodynamique.

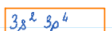
Q40.



Nous remarquons que la réaction (1) va subir un blocage cinétique. La réaction sera donc infiniment lente bien qu'elle soit possible d'un p.v. thermodyn.

La réaction (2) sera plus rapide car nous lions un courant i différent de 0.

Q41 S : Z=16.



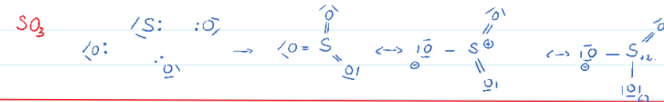
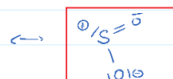
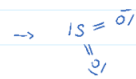
électrons de valence.



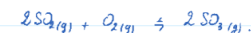
O : Z=8



électrons de valence.



Q42.



$$\Delta_r H^0 : 2\Delta_f H^0(SO_3) - \Delta_f H^0(O_2) - 2\Delta_f H^0(SO_2) \Rightarrow \Delta_r H^0 = -197,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0 = 2S_m(SO_3) - 2S_m(SO_2) - S_m(O_2) \Rightarrow \Delta_r S^0 = -187,8 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dépendent peu de la température.

$$\Rightarrow \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0(298K) - T \Delta_r S^0(298K)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G^0 = (-197,7 \cdot 10^3 + 187,8 \cdot T) \quad \text{en J.mol}^{-1}$$

Q43.

D'après la loi de Le Chatelier, toute augmentation de température conduit à un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique.

Or ici $\Delta_r H^0 < 0$. Donc une augmentation de température conduit à favoriser la production de SO_2 .

Q44.

$$K = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} \Rightarrow K = \frac{x_{SO_3}^2}{x_{SO_2}^2 x_{O_2}} \cdot \frac{P^0}{P}$$

Q45.

D'après la loi de Le Chatelier toute T et P conduit à un déplacement d'équilibre dans le sens d'une diminution de matière gazeuse.

$$\Delta_r n_{gaz} = -1$$

$\Rightarrow$ Si $P \uparrow$ la production de SO_3 sera favorisée.

Q46.

Optimisation de la production de SO_3 : $\rightarrow$ haute pression

$\rightarrow$ basse température.

Travailler à haute pression pose des problèmes de sécurité.

Température : la cinétique sera favorisée à T température $\Rightarrow$ Il faut trouver un compromis.

CCINP 2015 MP Corrosion

Problème I

Les aciers inoxydables et la corrosion

- I.1. Règles usuelles pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

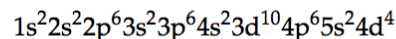
Le principe d'exclusion de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

La règle de Klechkowsky permet d'établir la configuration électronique la plus stable pour un édifice polyatomique donné dans son **état fondamental** :

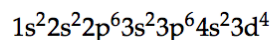
- remplissage par $(n + l)$ croissants (n nombre quantique principal, l nombre quantique secondaire);
- pour $(n + l)$ identiques, remplissage par n croissants.

N.B. : La règle de Hund n'est pas nécessaire pour établir la structure électronique.

- I.2. La structure électronique du molybdène ($Z = 42$) est (si la règle de Klechkowsky est vérifiée)



Le chrome, situé juste au dessus a donc une structure électronique qui se termine en $4s^2 3d^4$:



Son numéro atomique est donc $Z = 24$. Il se situe dans la 4^e ligne et la 6^e colonne du tableau périodique à 18 colonnes.

- I.3. En réalité la configuration se termine en $4s^1 3d^5$. Argument classiquement avancé : stabilisation énergétique lorsqu'une OA est à moitié ou totalement remplie.
- I.4. Deux isotopes sont deux nucléides d'une même élément chimique (même nombre de protons) qui diffèrent par leur nombre de neutrons (même numéro atomique Z mais nombres de masse A différents).

Isotope	⁵⁰ Cr	⁵² Cr	⁵³ Cr	⁵⁴ Cr
Nombre de protons	24	24	24	24
Nombre de neutrons	26	28	29	30

- I.5. La masse atomique du chrome à l'état naturel est

$$m_{Cr} = x_{50}m_{50} + x_{52}m_{52} + x_{53}m_{53} + x_{54}m_{54}$$

où x_A est la fraction molaire du chrome ^ACr de masse atomique m_A .

AN : $m_{Cr} = 51,996$ uma

$$\text{Or } 1 \text{ uma} = \frac{m_{12C}}{12} = \frac{1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{N_A}$$

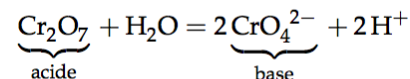
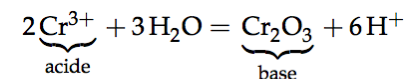
On en déduit la masse molaire atomique du chrome

$$M_{Cr} = m_{Cr}N_A = 51,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- I.6. 4 degrés d'oxydation différents de l'élément chrome dans les 6 espèces proposées :

Nombre d'oxydation de Cr	0	+II	+III	+VI
Dans l'espèce	Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺ et Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₇ ²⁻ et CrO ₄ ²⁻

Il faut aussi identifier les deux couples acide-base :



On classe de bas en haut du diagramme les espèces par nombre d'oxydation croissant de l'élément chrome et de gauche à droite, les espèces par caractère basique croissant.

Donc

Zone	A	B	C	D	E	F
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	Cr ³⁺	Cr ₂ O ₃	Cr ²⁺	Cr

- I.7. Avec les conventions habituelles (pression en O₂ et H₂ égales à $p^\circ = 1$ bar)
- droite d'équation $E = -0,06\text{pH}$ (en V) relative au couple H^+/H_2 ;
 - droite d'équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ (en V) relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$;

- I.8. La zone d'existence du chrome est disjointe de celle de l'eau et aussi de celle de O_2 . Le chrome métallique est donc oxydé aussi bien dans une eau désaérée (en Cr^{3+} ou Cr_2O_3 selon le pH) que dans une eau aérée (en $Cr_2O_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} selon le pH).
- I.9. Le seul solide susceptible de passiver l'acier inoxydable est Cr_2O_3 (qui est bien stable à pH= 6). L'acier inoxydable est alors protégé contre une corrosion ultérieure.
- I.10. Montage à trois électrodes (figure 1).

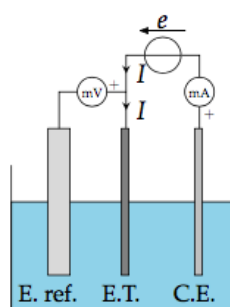
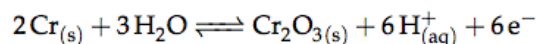


FIGURE 1 – Montage à trois électrodes

Les trois électrodes :

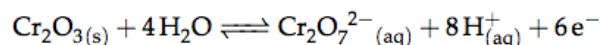
- **E.T. : électrode de travail**, c'est-à-dire l'électrode étudiée. Ici, il s'agit de l'acier inoxydable.
- **C.E. : contre électrode**. Cette électrode est en métal inerte et sert uniquement à assurer la circulation du courant électrique.
- **E. réf. : électrode de référence**. Elle doit être parcourue par un courant d'intensité négligeable pour jouer son rôle de référence (le voltmètre de forte impédance assure ceci). La connaissance du potentiel de cette électrode permet d'accéder à celui de l'électrode de travail grâce à la mesure de la différence de potentiel par le voltmètre.

- I.11. L'acier est passivé pour $0 \leq E \leq 1,2 \text{ V}$ (courant nul). La couche de passivation se forme pour $-0,25 \text{ V} \leq E \leq 0 \text{ V}$:

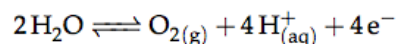


(en deux étapes : le chrome s'oxyde en Cr^{2+} qui s'oxyde ensuite en Cr_2O_3).

- I.12. Dissolution de Cr_2O_3 en $Cr_2O_7^{2-}$ à potentiel trop élevé



et apparition de O_2 gazeux par oxydation de l'eau



- I.13. La zone adjacente au joint de grain est pauvre en chrome (document 1 : « La matière adjacente se trouve alors appauvrie en cet élément : sa teneur en

chrome passant sous le seuil critique des 12% reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable. »). Le fer n'est donc pas protégé contre la corrosion dans les zones adjacentes au joint de grain : il s'oxyde en Fe^{2+} (zone **anodique**).

« Le cœur du grain reste passif : il se forme ainsi une pile de corrosion. » (doc. 1). Le joint de grain ou le cœur du grain jouent le rôle de **cathode** (figure 2 où le joint de grain est la cathode). Dans ces zones, le dioxygène est réduit en H_2O . Il peut aussi y avoir réduction de H^+ en H_2 .

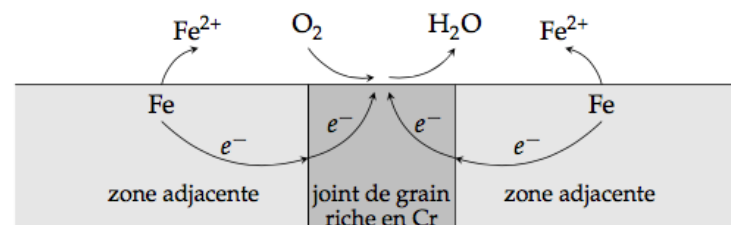


FIGURE 2

- I.14. • A : zone I, teneur normale en chrome au cœur du grain.
• B : zone III, forte teneur en chrome dans le joint de grain.
• C : zone II, zone adjacente au joint de grain, pauvre en chrome.

- I.15. $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

La corrosion de ξ moles de fer s'accompagne d'un courant

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{2\xi e N_a}{\Delta t} = \frac{2\xi \mathcal{F}}{\Delta t}$$

La masse de fer oxydé est donc

$$m = M_{Fe}\xi = M_{Fe} \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}}$$

et donc l'épaisseur de fer oxydé est

$$\delta = \frac{m}{S\rho_{acier}} = \frac{M_{Fe}j_a\Delta t}{2\mathcal{F}\rho_{acier}}$$

- I.16. Le doc. 3 permet d'estimer j_a pour un acier à 16% de chrome (évaluation approximative car le document ne fournit pas de courbe¹ pour une teneur en chrome de 16%!).

1. le rapport de jury précise une erreur de légende pour la figure 5 : il faut remplacer 18,1% par 16,1%...

Pour $E = 750 \text{ mV}$, on estime j_a à environ $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (ou $0,1 \times 10^{2/3} = 0,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit moitié moins avec la bonne légende!).

On en déduit alors $\delta \approx 5 \mu\text{m}$ (ou $\delta \approx 2,5 \mu\text{m}$ avec la bonne légende!).

I.17. Si $\delta = 100 \mu\text{m}$ au bout de 4000 heures, cela signifie que $j_a \approx 20 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui correspond à une teneur en chrome d'environ 12% d'après le doc. 3.

I.18. La figure 3 donne une représentation de la maille de carbure de titane. Un site octaédrique a été représenté (celui qui est situé au centre de la maille). Les milieux des arêtes sont aussi des sites octaédriques qui sont partagés entre 4 mailles. Il y a donc $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ sites octaédriques donc 4 atomes de carbone par maille.

Il y a également 4 atomes de titane par maille : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ aux sommets et $6 \times \frac{1}{2} = 3$ au milieu de chaque face.

La stoechiométrie du cristal est donc 1 : 1 (TiC).

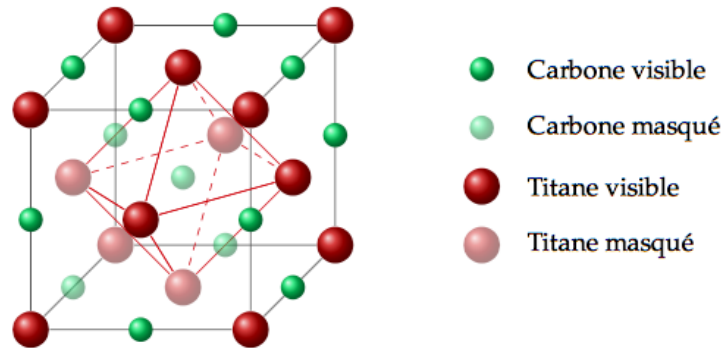


FIGURE 3

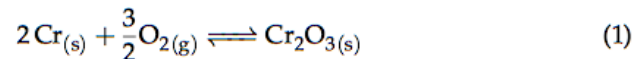
I.19. En supposant contact entre un atome de carbone et un atome de titane plus proche voisin, $a = 2(r_{\text{Ti}} + r_{\text{C}}) = 444 \text{ pm}$.

On vérifie que les atomes de titane ne sont pas en contact car $4r_{\text{Ti}} = 580 \text{ pm}$ qui est bien inférieur à $a\sqrt{2} = 628 \text{ pm}$.

I.20. La masse volumique du carbure de titane est

$$\rho_{\text{TiC}} = \frac{4(M_{\text{Ti}} + M_{\text{C}})}{N_A a^3} = 4,6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

I.21.

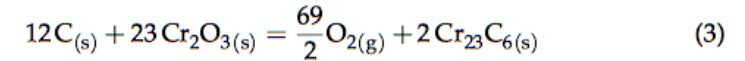


$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = 2,49 \times 10^{32} \text{ à } T = 1273 \text{ K.}$$

De $K_1^\circ = \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_1}}\right)^{3/2}$, on déduit la pression en dioxygène à l'équilibre

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_1} = p^\circ (K_1^\circ)^{-2/3} = 2,5 \times 10^{-22} \text{ bar}$$

I.22.



I.23. $\Delta_r G_3^\circ = 2\Delta_r G_2^\circ - 23\Delta_r G_1^\circ = 2,49440 \times 10^7 - 6053,32T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$.

À 1273 K, $\Delta_r G_3^\circ(1273 \text{ K}) = 17,2381 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

$$K_3^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^\circ}{RT}\right) = \exp(-1629) \ll 1$$

La pression en dioxygène à l'équilibre est donc

$$p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_3} = p^\circ (K_3^\circ)^{2/69} = 3,1 \times 10^{-21} \text{ bar}$$

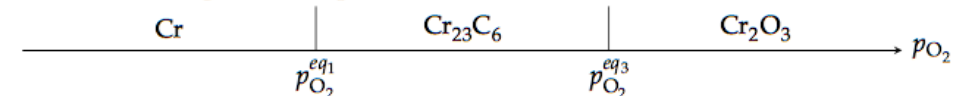
I.24. L'enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H_3^\circ = 2\Delta_r H_2^\circ - 23\Delta_r H_1^\circ = 2,5 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

est positive. La loi de Van't Hoff nous assure alors que la constante d'équilibre est une fonction croissante de la température. On favorise ainsi la réduction de Cr_2O_3 par le carbone graphite en augmentant la température.

I.25. En imposant une pression en dioxygène supérieure à sa valeur à l'équilibre (3), on impose un quotient réactionnel supérieur à la constante d'équilibre et donc une enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_3$ positive. La réaction (3) avance alors dans le sens indirect. C'est Cr_2O_3 qui est stable à cette température et sous cette pression.

I.26. À 1273 K, le diagramme de prédominance est le suivant

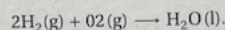


La pression en O_2 dans l'air est de l'ordre de $0,2 \text{ bar} \gg p_{\text{O}_2}^{\text{eq}_3}$. C'est donc Cr_2O_3 qui est stable et qui permet la passivation de l'acier inoxydable.

Mines Ponts PSI 2021

1. Le montage proposé est celui à trois électrode. ET est l'électrode de travail. On peut mesurer, à l'aide d'un voltmètre la tension entre elle et ER qui est l'électrode de référence. On en déduit, connaissant le potentiel E de l'électrode de référence, le potentiel de ET. Entre ET et CE qui joue le rôle de contre électrode, on place un générateur de tension variable en série avec un ampèremètre. L'ampèremètre permet de mesurer l'intensité i du courant qui traverse ET. On peut alors tracer $i = f(E)$

2. D'après le texte, la réaction globale de la pile est la réaction de synthèse de l'eau :

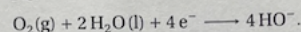


Les réactions aux électrodes sont :

- sur l'anode : oxydation de $\text{H}_2(\text{g})$:



- sur la cathode : réduction de $\text{O}_2(\text{g})$:



3. Les électrons partent de l'électrode a c'est donc l'anode. L'électrode b est la cathode. Compte tenu de la question précédente, 2 est le dihydrogène, 1 le dioxygène, 3 l'eau et 4 l'ion HO^- .

4. Les potentiels sont donnés par la formule de Nernst et compte tenu du pH et des pressions, on a à l'anode :

$$E_a = 0,00 - 0,06\text{pH} = -0,84\text{ V}$$

et à la cathode :

$$E_c = 1,23 - 0,06\text{pH} = 0,39\text{ V}.$$

Soit une fem :

$$e = E_c - E_a = 1,23\text{ V}.$$

La fem est plus faible car il y a des raisons cinétiques (apparition de surpotentiel) et une chute ohmique liée à la résistance interne de la pile

5. En tenant compte des données du texte, il y a un surpotentiel cathodique $\eta_{c0} = 0,1\text{ V}$ et un surpotentiel anodique $\eta_{a0} = -0,5\text{ V}$. On obtient la Figure 6.43.

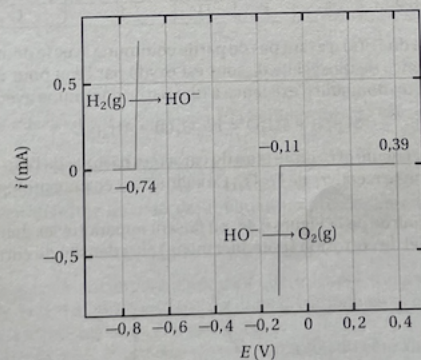


Figure 6.43. Courbe intensité-potential de la pile.

6. La valeur de la tension à vide est d'après la Figure 6.43 :

$$U = (E_c + \eta_{c0}) - (E_a + \eta_{a0}) = 0,63\text{ V}.$$

Valeur bien inférieure à la fem prévue par la thermodynamique seule.

7. La pile au lithium délivre un courant d'environ $i=20\text{ }\mu\text{A}$ pendant $\Delta t=8\text{ ans}$. Cela correspond à une charge Q de :

$$Q = i\Delta t = 5 \cdot 10^3\text{ C},$$

soit un nombre n de moles d'électrons échangées de :

$$n = \frac{Q}{F},$$

soit un nombre n_{O_2} de moles de dioxygène échangées de :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F}.$$

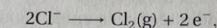
Soit un volume :

$$V = n_{\text{O}_2} V_m = 0,3\text{ L}.$$

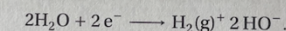
Centrale PSI 2016

1. D'après le texte, on a :

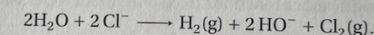
- oxydation de Cl^- à l'anode :



- et réduction de l'eau à la cathode :



Le bilan de la réaction d'électrolyse est donc le suivant :



2. Déterminons la constante d'équilibre de la réaction précédente. On a :

$$\Delta_r G^\circ = -2F(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ).$$

D'après la définition de la constante d'équilibre, on obtient :

$$-RT \ln(K^\circ) = -2F(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ) \quad \text{soit} \quad K^\circ = 10^{\frac{2(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\circ)}{0,06}} = 4,6 \cdot 10^{-46}.$$

La réaction ne peut pas se faire sans un apport d'énergie extérieure. C'est le rôle du générateur dans l'électrolyse.

3. Voir figure 6.47.

Il faut imposer U pour obtenir une électrolyse avec une intensité $i = i_a = -i_c$. Si on impose une tension trop grande, il y aura apparition de bulle de dioxygène à l'anode par oxydation de l'eau.

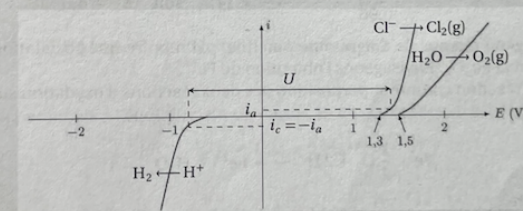


Figure 6.47. Analyse des courbes courant-potential pour le procédé à diaphragme.

4. C'est le phénomène de surpotentiel. On peut supposer qu'on utilise le ruthénium car le surpotentiel de dégagement du dioxygène sur ce matériau est élevée.

5. En considérant le dichlore comme un gaz parfait, la production de 1 m^3 de ce gaz à 25°C sous 1 bar correspond par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$n = \frac{PV}{RT} = 40,4\text{ mol}.$$

Il faut donc $2n = 80,8\text{ mol}$ d'électrons. Soit une charge $Q = 7,8 \cdot 10^6\text{ C}$.

L'énergie utile vaut alors :

$$W_u = UQ = 27,3 \cdot 10^6\text{ J}.$$

En tenant compte du rendement faradique, il vient :

$$W = UQ = 36,4 \cdot 10^6\text{ J}.$$

Centrale MP 2016

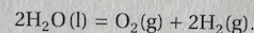
1. Électrolyse de l'eau.

(a) Les demi-équations mises en jeu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau non tritiée H_2O sont :

À l'anode, il y a oxydation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$.

À la cathode, il y a réduction de l'eau : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$ ou $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-$.

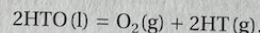
(b) En éliminant les électrons entre les deux demi-équations précédentes, on obtient le bilan de la réaction d'électrolyse :



(c) Compte tenu du sens du courant imposé par le générateur, les électrons sont produits par oxydation en 5 qui est donc l'anode, et consommés en 6 qui est donc la cathode où se produit la réduction. En 3 et 4, il rentre $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; en 1, il sort $\text{O}_2(\text{g})$ et, en 2, il sort $\text{H}_2(\text{g})$.

Il y a production d'ions H^+ du côté cathodique et consommation du côté anodique, le transfert de protons doit s'effectuer de l'anode vers la cathode à travers la membrane.

(d) Pour l'eau tritiée qui conduit à la libération de $\text{HT}(\text{g})$, on peut directement écrire l'équation de la réaction d'électrolyse :



(e) Ces impuretés peuvent produire des réactions d'oxydoréduction parasites qui viendraient gêner la production souhaitée.

2. Optimisation des performances de l'électrolyseur.

(a) La courbe du texte nous donne la différence de potentiel en fonction de la densité de courant imposée pour l'électrolyse. Le texte nous indique que le système H^+/H_2 est rapide sur les électrodes considérées. On peut donc considérer que la cathode garde pratiquement le potentiel d'équilibre du couple

H^+/H_2 voisin de 0 V. Ainsi la tension U_c peut être associée au potentiel de l'anode. Sur la figure de l'énoncé, on estime que la tension minimale d'électrolyse est de $U_{c\min} = 1,35 \text{ V}$. En relevant rapidement quelques points supplémentaires sur le graphique de l'énoncé, on obtient la Figure 6.46.

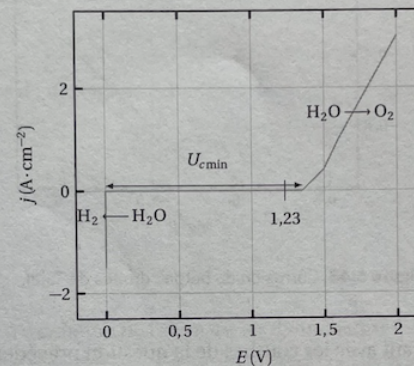


Figure 6.46. Courbe densité de courant - potentiel de l'eau sur Nafion.

(b) Compte tenu de la chute ohmique liée à la résistance, la tension aux bornes de l'électrolyseur est donnée par :

$$U_c(j) = E_a(j) - E_c(j) + r(j)j,$$

en notant $E_a(j)$ et $E_c(j)$ les potentiels de l'anode et de la cathode pour une densité de courant j .

Pour $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$, on a :

$$U_{c112}(j) - r_{112}(j)j = U_{c117}(j) - r_{117}(j)j.$$

Soit :

$$r_{117}(j) - r_{112}(j) = \frac{U_{c117}(j) - U_{c112}(j)}{j} = 0,2 \text{ A cm}^{-2}.$$

(c) La membrane Nafion-112, la moins épaisse, permet d'optimiser les performances de l'électrolyse.

Mines Ponts 2016 PSI

1. Déterminons le nombre d'oxydation de l'élément fer dans chaque entité :

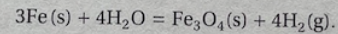
Espèce	Fe(s)	Fe ²⁺	Fe ³⁺	FeOOH(s)	Fe ₃ O ₄ (s)
Nombre d'oxydation de l'élément fer	0	2	3	3	8/3

2. Le nombre d'oxydation est croissant avec le potentiel E . Les oxydes FeOOH(s) et Fe₃O₄(s) ont un caractère basique. les cations métalliques Fe²⁺ et Fe³⁺ un caractère acide.

On a donc :

Espèce	Fe(s)	Fe ²⁺	Fe ³⁺	FeOOH(s)	Fe ₃ O ₄ (s)
Domaine	A	B	D	E	C

3. Le domaine d'existence du Fe(s) n'ayant pas de partie commune avec le domaine de l'eau, il n'est pas stable et le Fe(s), en l'absence de dioxygène dissous est oxydé par l'eau pour donner de l'oxyde Fe₃O₄ stable dans l'eau puisque son domaine d'existence a une partie commune avec celui de l'eau. On a :



4. D'après la question précédente et compte tenu du caractère basique de l'eau contenue dans les pores du béton, l'armature interne se recouvre de Fe₃O₄. Ce solide peut ensuite protéger le fer d'une corrosion ultérieure par passivation.

5. Nous reproduisons la courbe de la Figure 6.44, en faisant apparaître les demi-équations correspondantes ainsi que le potentiel de corrosion (potentiel mixte) et la densité de corrosion associée.

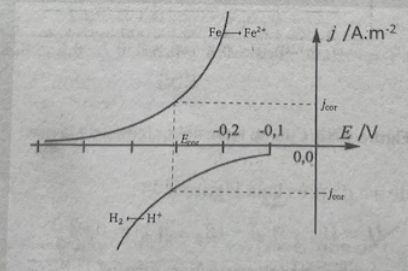


Figure 6.44. Corrosion du béton.

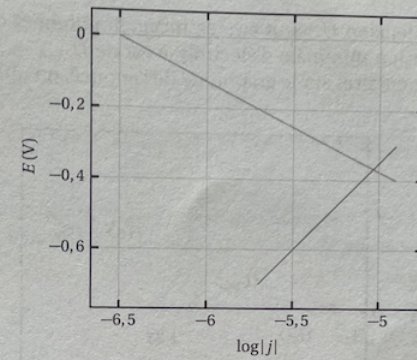


Figure 6.45. Corrosion du béton : droites de Tafel.

6. Dans le tableau, en comparant avec les courbes de la question précédente, il faut comprendre que les trois premières valeurs sont données pour $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ et les trois dernières pour $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+$. Construisons les courbes de la Figure 6.45 : L'intersection des deux droites donne le potentiel de corrosion, soit $E = 0,36 \text{ V}$ et la densité de courant de corrosion $j = 1 \cdot 10^{-5} \text{ A m}^{-2}$.