

## TD C4 : ELECTROCHIMIE : PHENOMENES DE CORROSION HUMIDE

### Exercice 1 : Potentiel mixte – Influence de la surface

On envisage l'oxydation d'une lame de fer totalement immergée dans une solution acide. On constate que le fer est oxydé en ions ferreux (fer (II)) avec dégagement de dihydrogène.

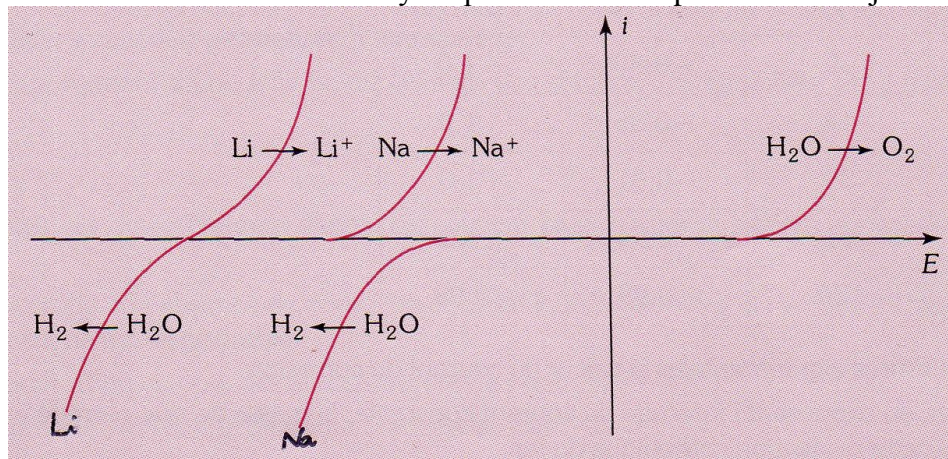
- 1) Quelle est la relation entre intensité anodique et cathodique ? Que peut-on en déduire pour les densités de courant anodique et cathodique ?
- 2) Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes :
  - pour l'oxydation du fer :  $E = 0,0760 \log j_a - 0,0348$
  - pour la réduction de  $H^+$  sur fer :  $E = - 0,0780 \log |j_c| - 0,476$
 avec  $j$  en  $A.cm^{-2}$  et  $E$  en V.

Calculer le potentiel mixte et la densité de courant de corrosion.

- 3) Pour protéger cette lame de fer, on lui dépose une couche d'un métal non attaqué par la solution acide. Que devient le potentiel mixte et la vitesse de corrosion si un millièème de la surface de fer n'est pas recouverte ? On admettra que la réduction de  $H^+$  sur le nouveau métal reste identique à celle du fer.

### Exercice 2 : Comparaison de métaux dans l'eau

- 1) Etablir l'équation-bilan de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion  $Li^+$  et de l'ion hydroxyde  $HO^-$ .
- 2) Calculer la constante thermodynamique de cette réaction, écrite avec un coefficient stoechiométrique - 1 pour Li, à l'aide des potentiels standard redox des couples impliqués et de  $pK_e$ . Conclure.
- 3) Répondre aux mêmes questions pour le sodium. Quel est, du point de vue thermodynamique, le plus réactif vis-à-vis de l'eau ?
- 4) Les courbes intensité-potentiel, tracées à  $pH = 7$ , des diverses espèces intervenant, sont représentées ci-dessous. Le lithium et le sodium sont-ils oxydés par l'eau ? La réponse doit être justifiée.



Potentils redox standard à 25 °C :

Couple	$Li^+_{(aq)} / Li_{(s)}$	$Na^+_{(aq)} / Na_{(s)}$	$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$
$E^\circ$ en V	- 3,04	- 2,71	0,00

### Exercice 3 : Action de HCl sur le zinc

Interpréter en proposant des courbes intensité – potentiel :

- 1) la non-attaque du zinc pur par l'acide chlorhydrique.
- 2) L'attaque du zinc pur par HCl lorsqu'on le met au contact d'un fil de platine.

Données :

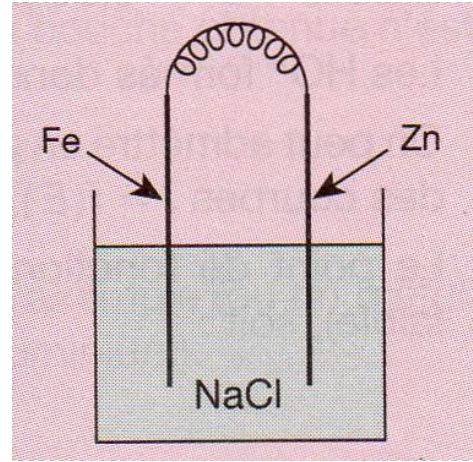
$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = - 0,76 V$  ;  $[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$  ;  $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 V$  ;  $P(H_2) = 1 bar$  et  $pH = 0$ .

**Exercice 4 :** Corrosion par eau désaérée ou aérée

Deux électrodes court-circuitées, l'une de fer, l'autre de zinc, plongent dans une solution de NaCl à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. On observe un trouble blanchâtre au niveau de l'électrode de zinc.

La corrosion est plus rapide pour une solution aqueuse enrichie en dioxygène (eau ayant vieilli à l'air libre ou aérée) (cas a)) que pour une eau désaérée (eau bouillie au préalable) (cas b)).

- Interpréter à l'aide des courbes intensité-potentiel.
- Estimer approximativement le potentiel mixte de la solution, dans chaque cas.



Données :

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ .

Surtension cinétique :  $\eta_c(\text{H}^+/\text{H}_2 \text{ sur Fe}) \approx -0,2 \text{ V}$  ;  $\eta_c(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O sur Fe}) \approx -0,6 \text{ V}$ .

On prendra  $\text{pH} = 7$ ,  $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ ,  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ .

**Exercice 5 :** Corrosion de l'aluminium

On réalise les expériences suivantes :

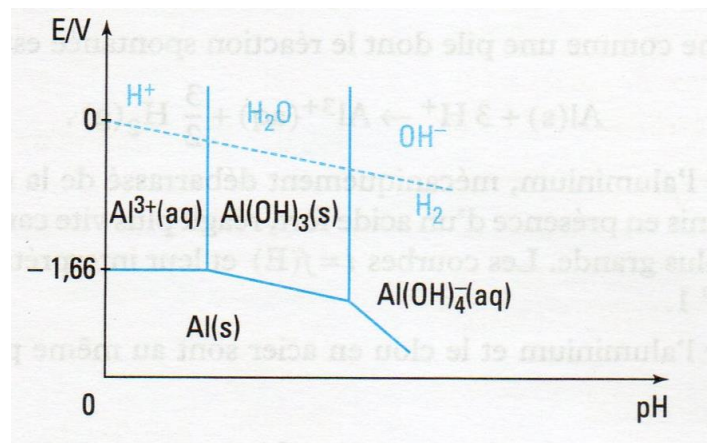
1<sup>ère</sup> expérience : quand on trempe une plaque d'aluminium non décapée dans une solution d'acide chlorhydrique (concentration égale à 3 mol.L<sup>-1</sup>), l'attaque de celle-ci est très lente.

2<sup>ème</sup> expérience : on décape la plaque d'aluminium en la frottant à l'aide d'un papier de verre, puis on plonge de nouveau la plaque dans la solution d'acide chlorhydrique précédente ; on observe une attaque un peu moins lente.

3<sup>ème</sup> expérience : on touche, dans la solution acide, la plaque d'aluminium avec un clou en fer ; on observe un dégagement gazeux intense sur le clou, avec disparition progressive de l'aluminium.

Interpréter ces expériences.

Données : diagramme E-pH de l'aluminium :

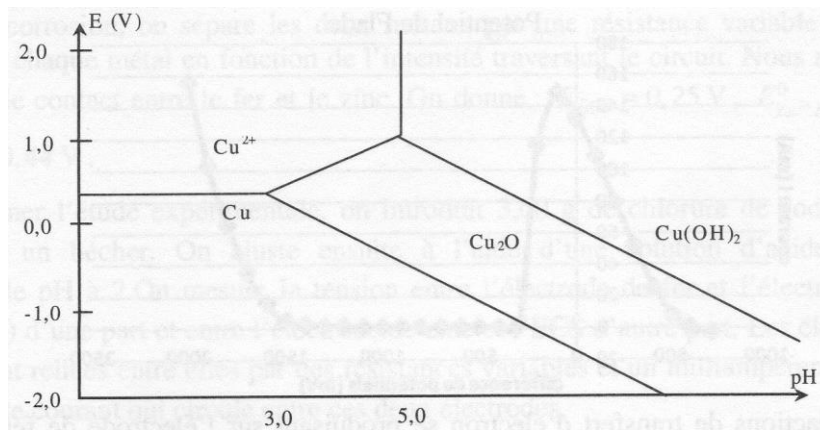


### Exercice 6 : Etude du zinc comme anode sacrificielle

Dans une solution saline de chlorure de sodium désaérée, on ajoute quelques gouttes d'hexacyanoferrate (III) de potassium qui devient bleu en présence d'ions fer (II) et quelques gouttes de phénolphthaléine qui est rose en milieu basique et incolore en milieu acide. Une électrode de fer et une électrode de cuivre reliées par un milliampèremètre sont immergées dans cette solution.

On a :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ , les deux couples sont considérés comme rapides et il n'existe pas de surtension pour la réduction du proton sur ces métaux.

- 1) Tracer l'allure des courbes intensité – potentiel associées à ce système.
- 2) Quelles seront les observations expérimentales qui seront effectuées ?
- 3) Quel est le bilan de la réaction ?
- 4) En utilisant le diagramme E-pH du cuivre, serait-il intéressant de recouvrir le fer par du cuivre pour le protéger ?

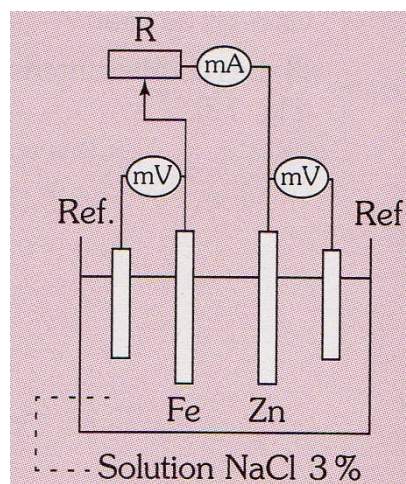


Le même dispositif expérimental que précédemment est utilisé en remplaçant l'électrode de cuivre par une électrode de zinc. On a  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .

- 5) Tracer l'allure des courbes intensité – potentiel associées à ce système.
- 6) Quelles seront les observations expérimentales qui seront effectuées ?
- 7) Quel est le bilan de la réaction ?

### Exercice 7 : Corrosion et protection

La vitesse de corrosion peut être déduite de la détermination des courbes intensité – potentiel correspondant à l'oxydation du métal et la réduction de l'agent oxydant responsable de l'attaque du métal ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}^+$  suivant le pH et l'aération de la solution). On réalise le montage suivant :



Grâce à ce montage, on étudie dans l'électrolyte où se fait la corrosion, les courbes intensité-potentiel en faisant débiter la pile de corrosion dans une 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 : électrodes au calomel saturé).

On donne  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  et  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .

- 1) Donner l'allure attendue des courbes intensité-potentiel du montage ci-dessus en précisant les conventions.
- 2) Dans le diagramme d'Evans, on porte la valeur absolue de l'intensité pour chaque réaction électrochimique. Justifier sa construction en montrant qu'il permet de déterminer aisément l'intensité du courant de corrosion et le potentiel de corrosion.
- 3) Le tableau suivant donne les valeurs relevées au cours de l'expérience. Déduire des mesures expérimentales la valeur du courant de corrosion.

I ( $\mu\text{A}$ )	4	14	39	61	120
V (Fe) (V)	- 0,80	- 0,85	- 0,91	- 0,94	- 0,99
V (Zn) (V)	- 1,0	- 1,0	- 1,0	- 1,0	- 0,99

- 4) Déterminer, en supposant l'intensité du courant constante, la masse de zinc corrodé en une journée et représentant le coût de cette protection cathodique du fer. On donne la masse molaire du zinc  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et la valeur de la constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .