

Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

1. Donner l'allure de la courbe densité de courant - potentiel ( $j - E$ ) pour l'oxydation et la réduction du couple  $Zn^{2+}/Zn$ . Ce couple est rapide. Le potentiel standard du couple  $Zn^{2+}/Zn$  est égal à  $-0,76V$  et on prendra la concentration initiale d'ions zinc II égale à  $1 \text{ molL}^{-1}$ .
2. La courbe intensité-potentiel du couple  $H^+_{(aq)}/H_2$  dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquez succinctement pourquoi.
3. On envisage l'oxydation du zinc par les ions  $H^+_{(aq)}$ . Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique  $|j_a|$  (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique  $|j_c|$ ), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \quad \text{et} \quad j_c = -A_c \exp(-b_c E)$$

La constante  $b_a$  (resp.  $b_c$ ) est positive et caractéristique de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes  $A_a$  et  $A_c$  sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant ou du réducteur.

4. On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces d'électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction.

- a) Quelle est la relation entre les intensités anodiques et cathodiques ? Que peut-on en déduire pour les densités de courant anodiques et cathodiques ?
- b) Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en  $A \cdot cm^{-2}$ ) et le potentiel d'électrode (en V) mesuré par rapport à l'ESH, ( $\log$  symbolise le logarithme à base 10):

**oxydation du zinc :  $E = 0,0774 \log(j_a) - 0,1956$**

**réduction de  $H^+_{aq}$  sur zinc :  $E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,778$**

Calculer la densité de courant de corrosion uniforme  $j_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$

- c) La vitesse de corrosion  $v_{corr}$  est mesurée en  $\mu m$  par année. Exprimer littéralement  $V_{corr}$  en fonction de la constante de Faraday  $F$ , de la masse molaire atomique  $M_{zn}$  du zinc et de sa masse volumique  $\rho_{zn}$ .
- d) Calculer numériquement  $V_{corr}$ . On donne :  $M_{zn} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_{zn} = 7140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $F = 96490 \text{ Cmol}^{-1}$ .

Comparaison de la corrosion du zinc et du fer

5. On donne  $E^\circ = -0,44V$  pour le couple  $Fe^{2+}/Fe$ . A partir de considérations thermodynamiques, quel serait le métal qui serait le plus corrodé par la même solution acide ?

6. Une étude expérimentale, réalisée avec la même solution acide, a permis d'obtenir les lois suivantes reliant les densités de courant (en  $A \cdot cm^{-2}$ ) et les potentiels (en V) mesurés par rapport à l'ESH ( $\log$  est le logarithme à base 10):

**- oxydation du fer:  $E = 0,0760 \log(j_a) - 0,0348$**

**- réduction de  $H^+_{(aq)}$  sur fer :  $E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,476$**

Calculer la densité de courant de corrosion uniforme du fer et conclure.

Corrosion du fer en contact électrique avec un autre métal

7. Représenter grossièrement les graphes  $E(\log j)$  pour l'oxydation du zinc, la réduction de  $H^+$  sur zinc, l'oxydation du fer, la réduction de  $H^+$  sur fer. On se limitera aux valeurs de  $E$  comprises entre  $0$  et  $-1 V$  et de  $\log j$  comprises entre  $0$  et  $-5$ .

8. Deux blocs, l'un de fer et l'autre de cuivre, de même surface et reliés électriquement, sont plongés dans la solution acide précédente. Décrire les phénomènes observés, indiquer quel métal sera corrodé et calculer la densité de courant de corrosion. Conclure.

9. Une canalisation en fer (même état de surface que précédemment) doit être parcourue par une solution aqueuse acide. On doit préserver l'intégrité de cette canalisation pendant une durée assez longue, ce qui nécessite que la corrosion soit réduite au minimum.

On choisit d'investir dans une canalisation revêtue d'une couche d'un métal noble, non attaqué par la solution acide. Que se passera-t-il si un millième de la surface de fer est non recouverte par le métal ? Calculer la densité de courant de corrosion et conclure.

On admettra que la relation  $E = f.(j)$  pour la réduction de  $H^+(aq)$  sur le métal noble est la même que sur le fer et on envisagera que la densité de courant anodique se limite à celle de l'oxydation du fer.

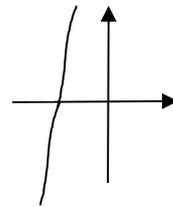
**Correction Centrale PSI , 2003**

**Partie V : Corrosion en phase aqueuse : aspects cinétiques**

**V.A Corrosion uniforme du zinc en milieu acide**

V.A.1 Une réponse correcte à cette question suppose l'évaluation de  $E_{eq}$  pour le couple  $Zn^{2+}/Zn$  puisque la courbe est déterminée à partir de  $E_{eq}$  et non de  $E^\circ$ .

$E_{eq} = E^\circ + 0,06 \log C / C^\circ$  soit avec  $C = 1 \text{ molL}^{-1}$   $E_{eq} = E^\circ$



V.A.2 Le couple  $H^+ / H_2$  est un couple lent , il apparaît donc des surtensions et précisément ces dernières dépendent effectivement du métal .

La courbe intensité potentiel de  $H^+ / H_2$  dépend du métal .....cf exercices !

V.A.3. L'oxydation du zinc obéit à l'équation-bilan :  $Zn + 2 H^+ = Zn^{2+} + H_2$

Pour cette réaction la règle du  $\gamma$  est bien vérifiée :  $E^\circ ( H^+ / H_2 ) > E^\circ ( Zn^{2+} / Zn )$  donc la réaction est thermodynamiquement favorisée .

V.A.4.

Conformément au cours relatif à la prévision de réactions à partir des courbes intensité – potentiel , une réaction ne peut se produire que  $i_a = - i_c$  . Or  $j_a = i_a / S_a$  et  $j_c = i_c / S_c$  , de plus  $S_a = S_c$  donc :  $j_a = - j_c$  .

b. toujours d'après le cours pour que la réaction se produise il faut trouver un potentiel mixte  $E_m$  qui vérifie la condition précédente , ce potentiel mixte doit représenter à la fois le potentiel de l'anode et le potentiel de la cathode .

La valeur commune de potentiel s'identifie au potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et la densité de corrosion  $j_{corr}$  s'identifie à la valeur telle  $j_a = - j_c$

La grandeur  $j_{corr}$  vérifie :  $E_a = E_c$  soit  $0,0774 \log(j_{corr}) - 0,1956 = -0,0780 \log(j_{corr}) - 0,778$  :

$0,1554 \log(j_{corr}) = -0,5824$

On en déduit :  $j_{corr} = 10^{-3,75}$  et alors  $E_{corr} = 0,0774 (- 3,75) - 0,1956 = -0,485V$

**$j_{corr} = 10^{-2,75} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  et  $E_{corr} = -0,485 \text{ V}$**

Compte tenu de l'unité donnée pour la vitesse (  $\mu \text{ m} / \dots$  ) , elle correspond à la variation de **l'épaisseur** de la lame de zinc liée à sa corrosion . Soit  $v_{corr} = de / dt$

A partir de la réaction électrochimique liée au couple du zinc :  $Zn^{2+} + 2 e = Zn$  , on obtient  $dn ( Zn^{2+} ) = dn ( \text{électron} ) / 2$

Or  $dn ( Zn^{2+} ) = d\text{masse} ( Zn ) / M_{Zn}$  et  $d\text{masse} ( Zn ) = \rho_{Zn} d\text{Volume} = \rho_{Zn} S de$  de où  $e$  désigne l'épaisseur

Ainsi  $v_{\text{corr}} = de / dt = \frac{M_{Zn} dn ( Zn )}{\rho_{Zn} S}$

Par ailleurs  $\frac{dn(\text{électron})}{dt} = \frac{1}{F} \frac{dQ}{dt} = \frac{i}{F} = \frac{jS}{F}$

Enfinement  $v_{\text{corr}} = \frac{M_{Zn} j_{\text{corr}}}{2 F \rho_{Zn}}$

Application numérique :

$j = 10^{-3,75} \text{ A cm}^{-2} = 10^{-3,75} * 10^4 \text{ A m}^{-2}$  ;  $r = 7140 \text{ kg m}^{-3} = 7140.10^3 \text{ gm}^{-3}$

$v_{\text{corr}} = 65,4 * 10^{-3,75} * 10^4 / ( 2 * 96490 * 7140.10^3 ) = 8,44 . 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$

soit pour une année  $8,44 . 10^{-11} * (365 * 24 * 3600) = 2,66.10^{-3} \text{ m / an} = 2660 \mu\text{m / an}$

**V.B. Comparaison de la corrosion du zinc et du fer**

**IV.B.1)** En se basant sur des considérations purement thermodynamiques , le métal qui se corrode( ou qui s'oxyde) le plus facilement est celui qui est le plus réducteur , c'est à dire celui associé au potentiel standard le plus faible .

Le zinc se corrode plus facilement que le fer .

V.B.2) En reprenant la méthode de la question V.A.4. , on obtient pour le fer  $0,154 \log ( j_{\text{corr}} ) = -0,4412$

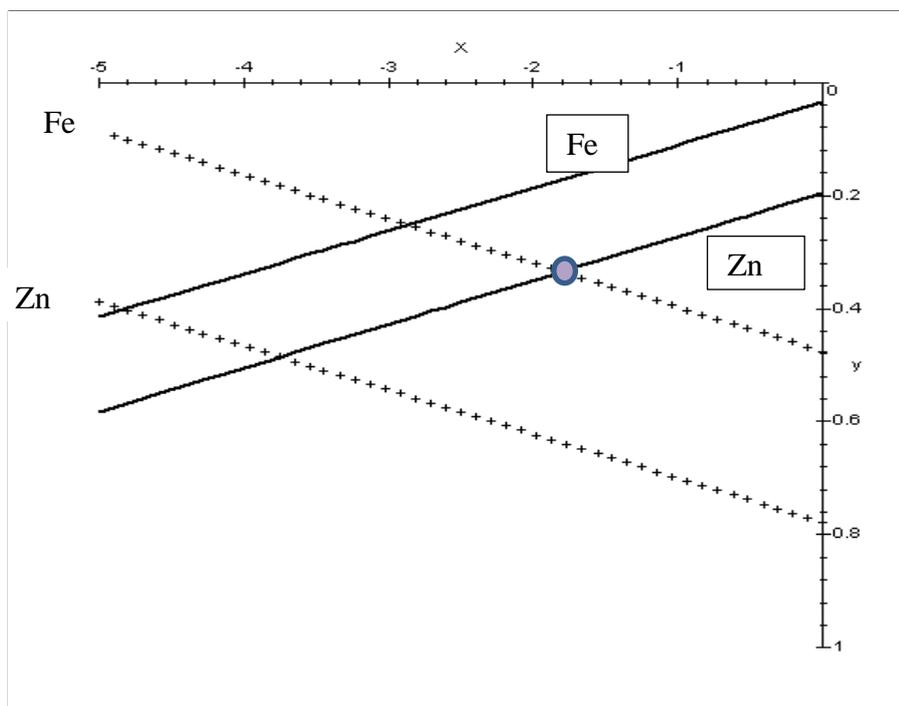
$j_{\text{corr}} = 10^{-2,86} = 1,36 . 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$  et  $E_{\text{corr}} = -$

On constate que la densité de courant de corrosion est plus élevée que celle du zinc : le fer se corrode donc plus rapidement que le zinc .

**V.C. Corrosion du fer en contact électrique avec un autre métal .**

V.C.1 Graphe demandé :

— oxydation du zinc ou du fer      ..... réduction de H<sup>+</sup> sur le fer ou sur le zinc



V.C.2 .Les phénomènes observés doivent correspondre simultanément à une oxydation (qui ne peut concerner qu'un des deux métaux ) et une réduction ( qui ne peut concerner que H<sup>+</sup>) . De plus il faut que  $j_{\text{oxydation}} = - j_{\text{réduction}}$  .

Autrement dit la réaction observée correspond **à l'intersection** d'une ligne en trait plein et d'une ligne en pointillés .

Enfin , les phénomènes effectivement observés correspondront à la valeur de  $j_{\text{corr}}$  la plus élevée , soit encore à la valeur de  $\log(j_{\text{corr}})$  la plus élevée .

A partir du graphe précédent , on constate que le point d'intersection ayant l'abscisse la plus élevée est celui correspondant à l'intersection de la courbe d'oxydation du zinc et de la réduction de H<sup>+</sup> sur cathode de Fer.

Abscisse du point d'intersection :  $0,0774 \log(j) - 0,1956 = -0,0780 \log(j) - 0,476$  ;  $0,1554 \log(j) = -0,2804$

$\log(j) = -1,80$

En conclusion , on observe :

**l'oxydation du zinc et la réduction de H<sup>+</sup> avec une densité de courant de corrosion**  
 **$j = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$**

On peut remarquer que cette densité de courant de diffusion est supérieure à celle calculée précédemment .  
**Par conséquent , la corrosion du zinc est plus rapide en présence de fer**

V.C.3.

Comme précédemment , on peut envisager une réaction si  $i_{\text{oxydation}} = - i_{\text{réduction}}$  . Mais , ici , les surfaces ne sont plus identiques . On a  $S_{\text{oxydation}} = 10^{-3} * S_{\text{réduction}}$  .

On en déduit que la condition s'écrit :  $j_{\text{oxydation}} = - 10^3 j_{\text{réduction}}$  , soit  $j_a = - 10^3 j_c$  ou  $\log(j_a) = \log(j_c) + 3$

On résout alors  $0,0760 ( 3 + \log(j) ) - 0,0348 = -0,0780 \log(j) - 0,476$  , soit  $\log j = -1,35$

$j_{\text{corr}} = 10^{-1,35} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$

**La corrosion du fer se fait donc plus rapidement qu'en l'absence de protection par le métal noble**