

Corrosion – CentraleSupélec PSI (extrait)

V.A - Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

V.A.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 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On expliquera pourquoi la densité de courant est (faiblement) limitée sur l'une des branches et pas sur l'autre.

V.A.2) La courbe intensité-potentiel du couple $H_{(aq)}^+/H_2$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquez succinctement pourquoi.

V.A.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 :

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

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.

V.A.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) :

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

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

Calculer la densité de courant de corrosion uniforme j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} . On utilisera une méthode graphique.

c) La vitesse de corrosion v_{corr} est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de Faraday F , de la masse molaire atomique M_{Zn} du zinc et de sa masse volumique ρ .

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 $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

V.B.1) On donne $E^0 = -0,44V$ pour le couple Fe^{2+}/Fe . A partir de considérations thermodynamiques, peut-on dire que l'un de ces métaux serait plus corrodé par la même solution acide ?

V.B.2) 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.

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

V.C.1) 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 .

V.C.2) Deux blocs, l'un de fer et l'autre de zinc 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.

V.C.3) 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 $E - |j_c|$ 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.