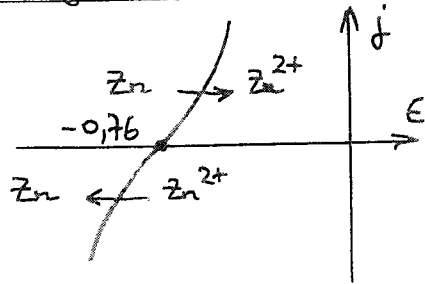


CORROSION EN PHASE AQUEUSE (1)

(Fin de Centrale PSI 03)

V.A. Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

1. Pour un couple redox, la courbe $j-E$ a l'allure ci-contre.



(Pour $j=0$, on a avec la formule de Nernst :

$$E = -0,76 + 0,03 \log [Zn^{2+}]$$

soit $E = -0,76 \text{ V}$

2. La courbe $j-E$ du couple H^+_{aq}/H_2 dépend du métal. Il y a des surtensions variables, selon la cinétique de la formation de H_2 sur les différents métaux.

3. La réaction est $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

comme $E^0(H^+_{aq}/H_2) = 0 \text{ V}$
 et $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$

cette réaction est très favorisée thermodynamiquement

4.a. Si les surfaces sont identiques, on a :

$$j_a = -j_c$$

(un effet, on a forcément $i_a = -i_c$, par conservation de la charge, et $i = j \cdot S$)

4.b. Il s'agit ici de résoudre un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} E_{cor} = 0,0774 \log j_{cor} - 0,1955 \\ E_{cor} = -0,0780 \log j_{cor} - 0,778 \end{cases}$$

On en déduit :

$$\begin{cases} j_{cor} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \\ E_{cor} = -0,486 \text{ V} \end{cases}$$

puis :

4.c. Pour une surface S pendant t , on a la charge :

$$j \cdot S \cdot t$$

A cela correspond le nombre de moles de Zn :
 $m = \frac{j \cdot S \cdot t}{2F}$

D'autre part, le nombre vaut aussi : $\frac{\rho \cdot e \cdot S}{M_{Zn}}$ (e étant l'épaisseur formée)

La vitesse de corrosion est donc :

$$v_{cor} = \frac{e}{t} = \frac{j_{cor} \cdot M_{Zn}}{2 \rho F}$$

4.d. A.N. : Avec les unités voulues, on trouve :

$$v_{cor} = \frac{1,79 \cdot 65,4 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 7140 \cdot 96490} = 8,5 \cdot 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

soit $v_{cor} = 8,5 \cdot 10^{-11} \cdot 10^6 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365,25$

$$v_{cor} = 2,68 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{m/année}$$

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

1. Avec la thermodynamique seul, le fer, moins réducteur que le zinc, devrait moins corroder.

Le zinc devrait être le plus corrodé.

2. Le même calcul qu'à la question 4.b. donne :

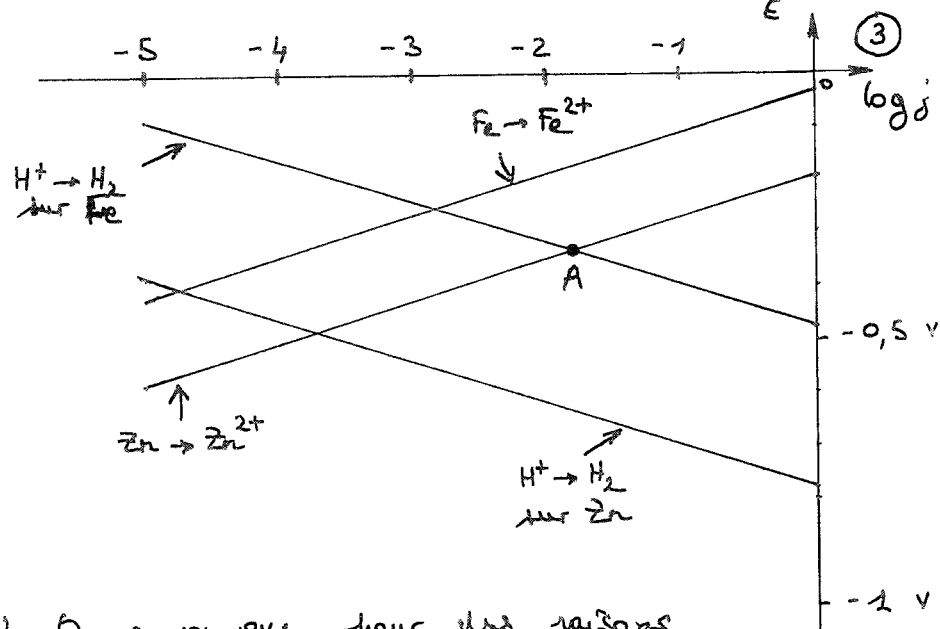
$$j_{cor} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Même si elle n'est favorisée thermodynamiquement, la corrosion du fer est cinétiquement favorisée

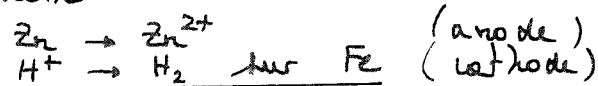
(la corrosion du fer est dix fois plus rapide ici, dans les conditions de l'expérience).

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

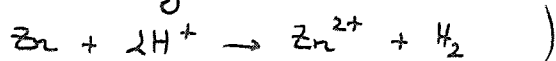
1. Aux quatre droites données correspond la figure :



2. On a vu que, pour des raisons cinétiques, le Zn s'oxyde avant Fe. On aura donc :



(la réaction est globalement :



Comme les courants doivent être égaux à l'anode et à la cathode, le point de fonctionnement est le point A pour lequel :

$$-0,078 \log j - 0,476 = 0,074 \log j - 0,1956$$

$$\log j = -1,9$$

$$j_{\text{cor}} = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ A. cm}^{-2}$$

La corrosion est plus de 100 fois plus rapide que si le Zn était seul.

En constituant une pile avec le zinc, le fer catalyse la réaction.

3. On aura donc : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ sur métal noble.

4. Ici, l'effet cathodique vient de la différence de surface.

Comme $i_a = -i_c$

$$\text{on a : } j_a = -1000 j_c = 1000 |j_c|$$

$$\log j_a = 3 + \log |j_c|$$

Il faut donc résoudre :

$$0,076 (3 + \log |j_c|) - 0,0348 =$$

$$-0,078 \log |j_c| - 0,476$$

$$\text{ce qui donne } \log |j_c| = -4,35$$

$$\log j_a = -1,35$$

$$j_a = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ A. cm}^{-2}$$

C'est l'inconvénient de la protection par un métal peu réducteur.

Si il y a une surface non protégée, la corrosion est accélérée à cet endroit, car il se forme une pile dans laquelle le fer est l'anode.

(la corrosion est ici 30 fois plus rapide que si le fer était seul.)

* * *