

Anode sacrificielle au magnésium

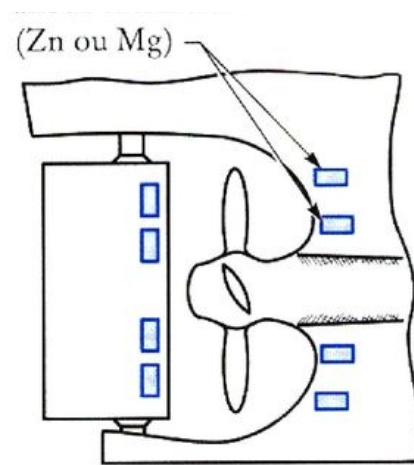
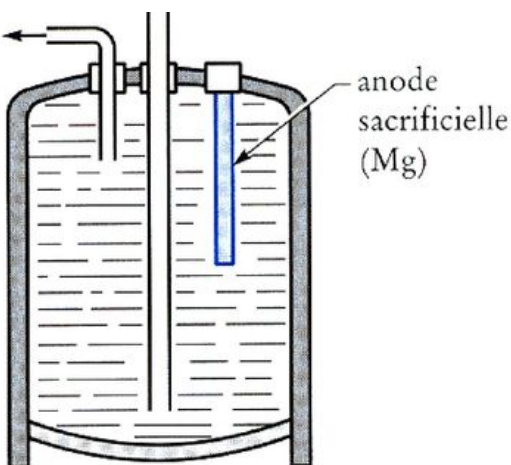
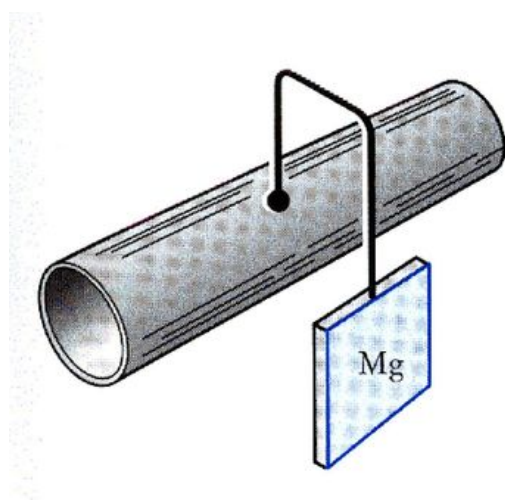
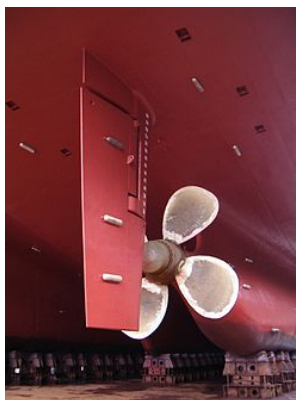
La protection par anode sacrificielle est un moyen de protéger une structure métallique, souvent composée de fer ou d'alliages en comportant comme l'acier ou la fonte, contre la corrosion en utilisant un métal de potentiel électrochimique plus faible que le métal à protéger¹.

Étudions une canalisation en fonte enterrée dans le sol. Le milieu étant humide, pour protéger la canalisation, on relie celle-ci électriquement à une électrode de magnésium. Les ions naturellement présents dans le sol font office de pont salin. On donne le potentiel standard du couple fer / ion ferreux, $E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}) = -0,44 \text{ V}$, et du couple magnésium / ion magnésium $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$

1. Attribuer le rôle d'anode ou de cathode à la canalisation et à l'électrode de magnésium. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction ainsi que l'équation de réaction.
2. Proposer un schéma de la pile équivalente en indiquant le signe de chaque borne. Proposer un sens du courant lorsque les deux bornes sont reliées électriquement.
3. Exprimer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction en fonction des potentiels standards des couples et de la force électromotrice. Quel est l'impact de la liaison par un fil électrique entre les deux électrodes sur la valeur de la force électromotrice? Proposer une borne supérieure à la valeur de la constante d'équilibre.

On suppose que le courant noté I entre les deux électrodes reste constant.

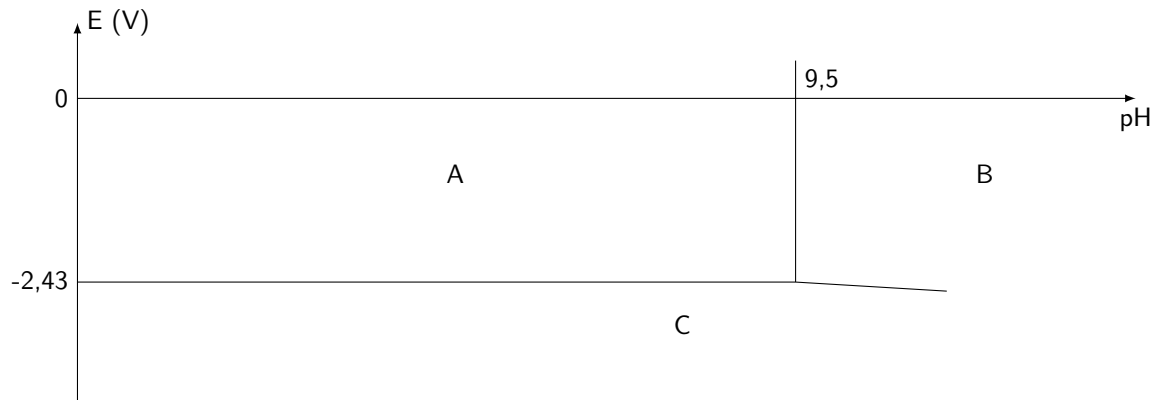
4. Exprimer la vitesse molaire de la réaction en fonction de l'avancement molaire de la réaction ξ et en fonction de la masse restante de magnésium $m(t)$.
5. Relier la valeur du courant d'intensité I avec la masse restante de magnésium.
6. En déduire l'expression de la durée de vie d'une électrode en fonction de sa masse initiale m_0 , de l'intensité I du courant, de la constante de Faraday \mathcal{F} et de la masse molaire du magnésium.



Figures - En haut : anodes sacrificielles (avant et après corrosion à gauche), sur la coque et le safran d'un navire (barres métalliques grises neuves sur la photographie du milieu avec vue sur une barre usagée à droite). En bas et de gauche à droite : schéma d'une canalisation, d'un réservoir d'eau et de la carène d'un bateau.

1. Il existe aussi des méthodes de protections "actives", où un générateur de courant permet d'oxyder le métal de plus haut potentiel, à l'opposé de la protection "passive" que nous étudions ici, où la réaction d'oxydation du métal le plus réducteur est thermodynamiquement favorable.

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de tracé $C_t = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les différents domaines A, B, C correspondent à différentes espèces que forme le magnésium en présence d'eau. On considère dans cet exercice les espèces suivantes : $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mg}_{(\text{s})}$.



7. Déterminer le nombre d'oxydation de chaque espèce puis les placer sur les diagrammes E-pH.
8. Pour chaque frontière, écrire l'équation ou demi-équation de réaction associée.
9. Indiquer si la frontière entre les espèces $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ correspond à une frontière entre domaine de prédominance ou d'existence. Faire de même pour la frontière entre les espèces $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Mg}_{(\text{s})}$.
10. En déduire par ce tracé l'expression du potentiel standard $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$ et du pKs de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.
11. Quel est la pente de la frontière entre les domaines B et C ? Quelle est la valeur du potentiel du couple B/C pour $\text{pH} = 0$?

On appelle domaine d'immunité le domaine de stabilité thermodynamique d'un métal, domaine de corrosion le domaine où le métal est oxydé en une forme soluble dans l'eau et domaine de passivité le domaine où le métal est oxydé en une forme solide recouvrant et protégeant le métal d'une attaque en profondeur.

12. Associer un nom à chaque domaine A, B et C.
13. Superposer à ce diagramme la frontière entre l'eau et le dihydrogène.
14. En prenant une valeur de pH pour l'eau de mer de 8,2 et une concentration en ion magnésium dans l'eau de C_t , en déduire si le magnésium solide est stable dans l'eau de mer.
15. Les réservoirs d'eau potable ont une concentration d'ion magnésium environ 100 fois plus faible que l'eau de mer. En déduire si le magnésium solide est stable dans l'eau potable.