

ELCHIMIE2 - Courbes courant-potentiel et corrosion

Travaux dirigés

Exercice 1: Interprétation d'expériences simples *

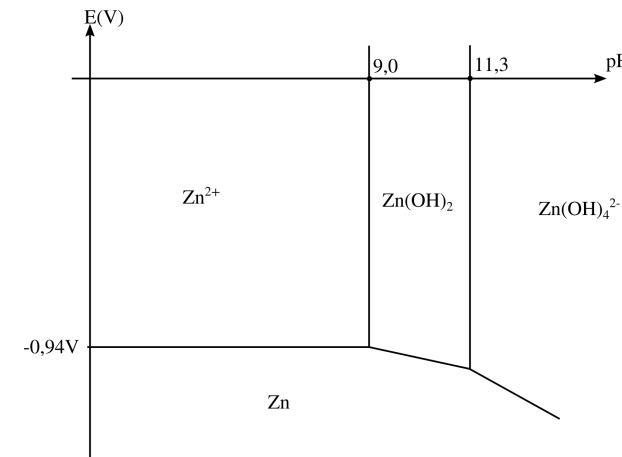
Couple	Al ³⁺ /Al	Zn ²⁺ /Zn	Fe ²⁺ /Fe	Pb ²⁺ /Pb	Cu ²⁺ /Cu	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	NO ₃ ⁻ /NO	O ₂ /H ₂ O	Cl ₂ /Cl ⁻
E° (V/ESH)	- 1,67	- 0,76	- 0,44	- 0,13	0,34	0,77	0,96	1,23	1,36

- Les systèmes proposés sont rapides et on ne tient pas compte des couples de l'eau. Tracer l'allure de la courbe intensité-potentiel dans les deux cas présentés ci-après.
 - une électrode de platine plongeant dans un mélange tel que $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 - une lame de cuivre plongeant dans une solution de Cu^{2+} à la concentration $[Cu^{2+}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel pour rendre compte des résultats expérimentaux suivants :
 - Le fer est oxydé par une solution d'acide chlorhydrique mais pas le cuivre. Par contre, le cuivre est oxydé par une solution d'acide nitrique.
 - L'oxydation du plomb dans l'acide chlorhydrique est très lente.
- L'aluminium très pur n'est pas attaqué par les solutions acides (de pH inférieur à 3). Si on touche la plaque d'aluminium avec un fil de platine, on observe un important dégagement gazeux sur le fil de platine. Interpréter ces résultats expérimentaux.

Exercice 2: Oxydation du zinc *

Une tôle en acier électrozingué est plongée dans une solution aqueuse de $pH = 6$ désaérée par un barbotage de gaz argon afin de chasser au maximum le dioxygène dissous. La concentration en chaque espèce dissoute est supposée approximativement constante et vaut $c_0 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et la pression partielle en H_2 sera prise égale à $p^o = 1 \text{ bar}$.

Le diagramme potentiel pH du zinc est donné dans les conditions de l'expérience est donné ci-dessous.



- Identifier sur ce diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du zinc.
- Écrire les deux demi-équations que l'on peut prévoir à l'anode et à la cathode au vu du diagramme potentiel pH, puis l'équation de la réaction modélisant la transformation.
- Donner les valeurs des potentiels de Nernst des deux couples dans les conditions de l'expérience. Quel serait alors le sens d'évolution spontané prévu thermodynamiquement ?
- En réalité, aucun dégagement gazeux n'est observé. Tracer l'allure des courbes courant-potentiel dans les conditions de l'expérience, conclure.

Exercice 3: Pile Leclanché **

Les piles « bâtons » du commerce sont basées sur un transfert d'électrons entre deux membres de l'un des couples du manganèse découvert par G.Leclanché en 1867. L'un des pôles de la pile est constitué de zinc au contact d'un gel de chlorure de zinc (Zn^{2+} , $2 Cl^-$) et de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-), d'où son nom de pile sèche. L'autre pôle est constitué d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse $MnO_2(s)$ et de carbone en poudre. L'ensemble est imprégné par la solution de chlorure d'ammonium.

Pour simplifier, on adopte une approche modèle en solution aqueuse à $pH = 6,0$, avec les potentiels standard suivants :

$$E^\circ(MnO_2(s)/MnOOH(s)) = 1,16 \text{ V}$$

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$$

Les conditions de fonctionnement sont telles que la concentration en ions zinc (II) est la concentration standard ; la surtension anodique est $\eta_a(Zn^{2+}/Zn(s)) = 0,25 \text{ V}$ et

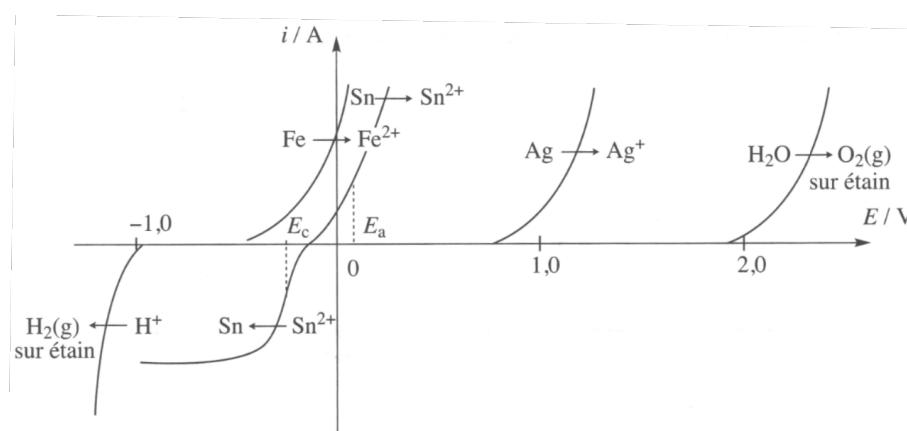
la surtension cathodique sur le graphite est $\eta_c(\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnOOH}(\text{s})) = -0,15 \text{ V}$. La masse molaire du zinc est $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les surfaces anodique et cathodique sont supposées égales.

- En s'appuyant sur les données fournies, tracer les courbes densité de courant-potentiel pertinentes pour décrire le fonctionnement de la pile. Préciser l'équation-bilan modélisant la transformation électrochimique.
- En exploitant l'allure des courbes courant-potentiel, comparer les tensions aux bornes de la pile avec et sans débit de charge.
- Calculer la masse de zinc consommé en 10 minutes pour une densité de courant de $40 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ sur une surface de 10 cm^2 d'électrode.

Exercice 4: Raffinage électrolytique de l'étain **

L'étain brut obtenu après pyrométauxie contient des impuretés telles que l'argent et le fer qu'il convient d'éliminer. Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à $\text{pH} = 0$ contenant du sulfate stannieux (Sn^{2+} , SO_4^{2-}). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de $0,3 \text{ V}$ et la densité de courant de $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

On représente ci-dessous les courbes courant-potentiel relatives aux différents couples en présence. E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode.



Données : $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Sous quelle forme récupère-t-on le fer et l'argent en fin d'électrolyse ? Justifier le terme de *procédé à anode soluble*.
- La pression en gaz est prise égale à 1 bar. Évaluer la surtension cathodique du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?
- Le rendement faradique de l'opération de raffinage étant de 88%, calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension $2 \text{ m} \times 3 \text{ m}$, pendant une durée de 15 minutes.
- Certaines impuretés présentes peuvent former, lors de l'électrolyse, une couche qui adhère à l'anode et la passive. Ceci entraîne l'accroissement de la tension appliquée à la cellule, il est alors nécessaire de brosser régulièrement celle-ci. Expliciter le terme de passivation.

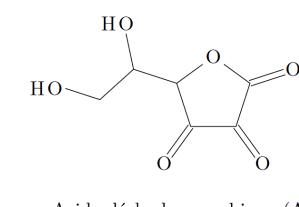
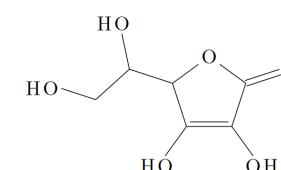
Exercice 5: Corrosion d'une plaque de Zinc **

Une plaque de zinc subit une corrosion uniforme d'un milieu acide. La densité de courant de corrosion est de $j_{\text{cor}} = 0,12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

- Exprimer la vitesse d'usure du zinc définie comme l'épaisseur de métal corrodé par unité de temps, notée v_{max} en fonction de j_{cor} , de la masse molaire du zinc $M(\text{Zn})$, de la masse volumique du zinc $\mu(\text{Zn})$ et de la constante de Faraday \mathcal{F} .
- Calculer v_{max} en μm par an dans ce milieu. On donne $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\mu(\text{Zn}) = 7,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- On vous propose pour la réalisation de la clôture de votre jardin des poteaux en fer recouverts de nickel ou des poteaux en fer recouverts de zinc. Lesquels choisissez-vous ? On justifiera la réponse. On donne : $E_1^\circ = -0,44 \text{ V}$ pour le couple $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s}))$, $E_2^\circ = -0,25 \text{ V}$ pour le couple $(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s}))$ et $E_3^\circ = -0,76 \text{ V}$ pour le couple $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s}))$.

Exercice 6: Courbe courant-potentiel pour la vitamine C **

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d'un virus par une électrode d'or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé commercial. On utilise pour cela une électrode d'or fonctionnalisée à l'aide de chlorhydrate de cystéamine.

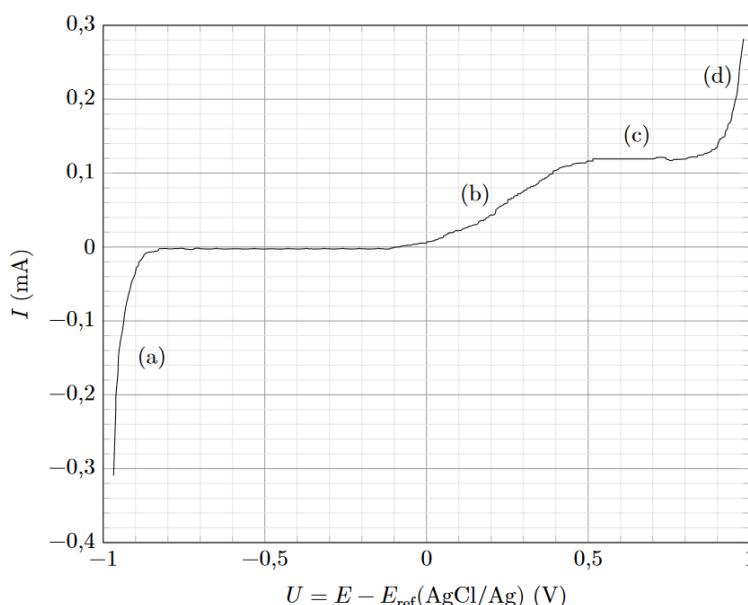


- Justifier que l'acide ascorbique, noté $\text{Asc}(\text{aq})$, et l'acide déshydroascorbutique, noté $\text{AscH}_2(\text{aq})$, appartiennent à un couple oxydant-réducteur. Identifier l'oxydant et le réducteur du couple en justifiant.
- L'acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.

La première étape de ce dosage est de tracer la courbe courant-potentiel complète d'une électrode d'or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l'acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

- Électrode de travail : Fil d'or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine (on n'aura pas besoin de connaître les spécificités de cette espèce)
- Contre-électrode : Acier inoxydable.
- Électrode de référence : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel $E_{\text{ref}} = 0,20 \text{ V}$.
- Électrolyte : $50,0 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique à $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans lesquels ont été dissous $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) et $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous. Une pointe de spatule d'acide ascorbique (AscH_2) est dissoute dans l'électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure ci-dessous.



- Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potentiel complète représentée.
- On admet que le pH de l'électrolyte est 7,2. En déduire la forme majoritaire de l'acide ascorbique une fois dissous.
- Expliquer l'allure de la courbe courant-potentiel en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).
- Estimer la surtension seuil cathodique du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et la surtension seuil anodique du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

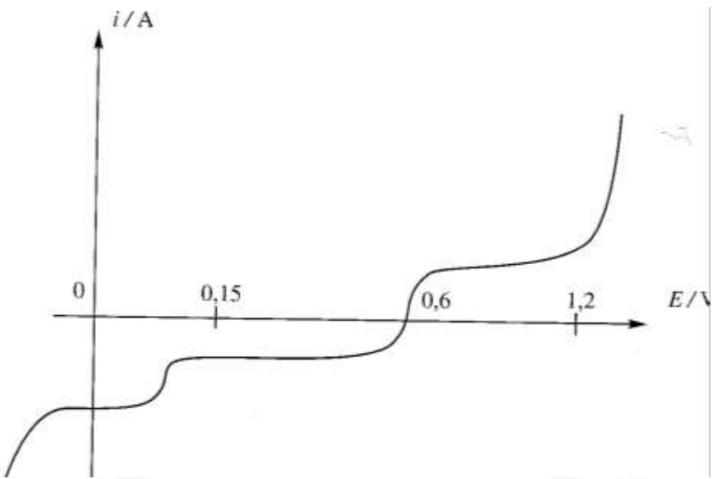
Données : Acide ascorbique AscH_2 : $\text{p}K\text{A}_1 = 4,1$; $\text{p}K\text{A}_2 = 11,8$.

Exercice 7: Titrage des ions Sn (II) par le diiode **

Données à 25 °C :

- Potentiels redox standard : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- Les couples H^+/H_2 et $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ sont des systèmes électrochimiques rapides sur électrode de platine. Les couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont des systèmes électrochimiques lents sur électrode de platine, l'ordre de grandeur des surtensions en valeur absolue est de 0,1 V.

- On souhaite tracer la courbe $i(E)$ pour un couple rédox ; on utilise un montage à trois électrodes. Faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées. L'électrode de travail est ici une électrode de platine.
- Qu'appelle-t-on système électrochimique rapide ? Système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes $i(E)$ correspondantes.
- Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , I_2 , Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe $i(E)$ est donnée ci-dessous. Interpréter l'allure de cette courbe. On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu.



4. Donner l'allure de la courbe $i(E)$ lorsque la solution aqueuse (à pH=0) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , Sn^{2+} , Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} sont comparables).
5. Même question si la solution (à pH=0) contient : H^+ , I^- et Sn^{4+} (les concentrations des espèces I^- et Sn^{4+} sont comparables).

On veut titrer une solution contenant des ions Sn^{2+} par une solution de diiode. On utilise la méthode classique de potentiométrie à intensité nulle, l'électrode de mesure est en platine. Le pH de la solution est maintenu à 0.

6. Lorsqu'on effectue ce titrage expérimentalement, on observe que le potentiel n'est pas stable avant l'équivalence, le relevé des mesures n'est possible qu'après l'équivalence. Expliquer pourquoi en vous servant des courbes $i(E)$ précédentes.
7. Pour améliorer le titrage, on fait passer un courant (très faible et constant), l'électrode de platine jouant le rôle d'anode; les variations de concentration des différentes espèces tiennent essentiellement à la réaction de titrage, la microélectrolyse réalisée ne formant ni ne consommant aucune espèce, car l'intensité choisie est très faible. Expliquer l'intérêt de cette méthode.