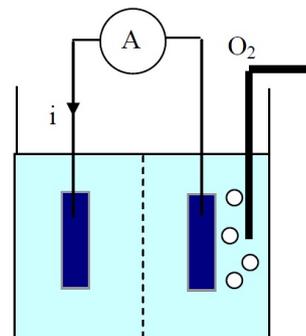


TD Chimie n°6 - Courbes intensité-potentiel - Phénomènes de corrosion

1 Corrosion dans l'eau de mer

1. On souhaite étudier la corrosion d'une coque de bateau en acier par le dioxygène dissous dans l'eau de mer. Pour cela, on réalise la pile ci-contre : deux électrodes de fer plongent dans une solution de chlorure de sodium de $pH = 7$ présente dans les deux compartiments séparés par une paroi poreuse et on envoie un excès de dioxygène dans le compartiment de droite. On constate le passage d'un courant dans le sens indiqué.



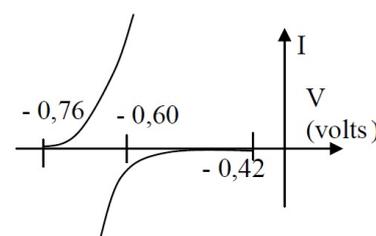
(a) Écrire les équations des réactions électrochimiques qui ont lieu dans chaque compartiment. Le fer est-il corrodé? Dans quel compartiment?

(b) À quel endroit la coque du bateau va-t-elle être attaquée?

(c) Le bateau est-il plus menacé en mer ou en eau douce? Pourquoi?

2. On peut utiliser le zinc pour protéger le fer contre la corrosion selon le principe suivant : deux électrodes court-circuitées, l'une en fer, l'autre en zinc, plongent dans une solution de chlorure de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de fer et l'apparition d'un précipité blanc au niveau de l'électrode de zinc.

(a) Expliquer les phénomènes à l'aide des courbes intensité-potentiel qu'on identifiera. Commenter l'allure des courbes et les valeurs numériques apparues (V est le potentiel de l'électrode de travail).



(b) Estimer le potentiel mixte de la solution.

(c) Conclure quant à l'intérêt du zinc pour protéger le fer de la corrosion. Connaissez-vous d'autres méthodes?

Données : Potentiels standards d'oxydoréduction :

Couple	Fe^{2+}/Fe	Zn^{2+}/Zn	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E^0 (V)	- 0,44	- 0,76	0	1,23

2 Procédé à anode soluble

On a obtenu par pyroméallurgie de l'étain impur (principale impureté Ag) que l'on peut purifier par électrolyse à anode soluble. L'électrolyte est une solution acide (H_3O^+ ; SO_4^{2-}) de $pH = 3$, contenant du sulfate stanneux (Sn^{2+} ; SO_4^{2-}) de concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. En solution aqueuse, les ions sulfate ne sont pas électro-actifs. La cathode est une feuille mince d'étain pur $\text{Sn}_{(s)}$. L'anode est un barreau d'étain brut à purifier (contenant des impuretés Ag).

1. Écrire toutes les équations possibles aux électrodes.

2. Placer les courbes intensité-potentiel en tenant compte du pH, des données rédox et des surpotentiels (ou surtensions) cinétiques. Conclure sur la réaction d'électrolyse. Justifier alors le nom d'électrolyse à anode soluble, et préciser ce que devient l'impureté Ag contenue dans le barreau brut.

Données

Potentiels standards d'oxydoréduction :

Couple	Sn^{2+}/Sn	Ag^+/Ag	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E^0 (V)	- 0,14	0,80	0	1,23

Surpotentiels (ou surtensions) sur étain :

Sn^{2+}/Sn : rapide Ag^+/Ag : rapide

$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$: $\eta_c = -1,0 \text{ V}$ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\eta_a = +1,0 \text{ V}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

3 Électrolyse du sulfate de cobalt

Une solution acide dont le pH est maintenu à 3 contient du sulfate de cobalt (Co^{2+} ; SO_4^{2-}) à la concentration molaire de $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution est totalement désaérée.

On réalise son électrolyse dans une cuve entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Les ions sulfates sont complètement inertes vis à vis de cette électrolyse.

- Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode ? À la cathode ? Préciser pour chacune d'elles l'allure des courbes intensité - potentiel. Il est précisé que le tracé du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ possède une pente beaucoup plus faible que celle des autres couples.
- Quelle tension minimum faut-il appliquer pour débiter l'électrolyse ? Écrire l'équation-bilan du fonctionnement lorsque la tension appliquée est à peine plus élevée.
- L'électrolyse est maintenant réalisée sous une tension de $3,5 \text{ V}$ avec une intensité constante $I = 10 \text{ kA}$.
 - Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse si $\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$ était le seul couple réagissant à la cathode. Masse molaire du cobalt : $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$.
 - La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg . En déduire le rendement faradique, c'est à dire le rapport entre la quantité d'électricité utilisée pour produire du Cobalt pendant Δt et la quantité totale d'électricité utilisée par l'électrolyse pendant Δt . Ce rendement s'identifie également avec le rapport entre la masse de matière effectivement produite et la masse de matière théorique pour une électrolyse.
 - La chute ohmique dans l'électrolyseur s'élève à $1,1 \text{ V}$. Déterminer, en kJ.kg^{-1} , l'énergie nécessaire pour produire un kilogramme de cobalt par électrolyse, sans compter les pertes par effet Joule.

Données électrochimiques :

Potentils standards d'oxydoréduction à 298 K classés par ordre croissant :

Couple	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}_{(s)}$	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$
$E^0 \text{ (V)}$	$-0,29$	0	$1,23$

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

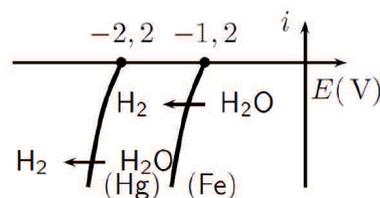
Surpotentiels (ou surtensions) aux électrodes :

$\eta_c(\text{H}_2)$ sur Al : $-0,1 \text{ V}$; $\eta_c(\text{Co}^{2+})$ sur Al : $-0,1 \text{ V}$; $\eta_a(\text{O}_2)$ sur graphite : $0,7 \text{ V}$

4 Surpotentiels (ou surtensions) cathodiques

On donne, à $\text{pH} = 14$, les courbes de réduction cathodique de H_2O en H_2 sur le fer et le mercure. Le potentiel standard du couple H^+/H_2 est $E^0 = 0,00 \text{ V}$.

Déterminer les surpotentiels (ou surtensions) cathodiques de H_2 sur ces deux métaux.



5 Résolution de problème - Étamage d'une boîte de conserve

Certaines boîtes de conserves alimentaires sont en fer-blanc. Le fer-blanc est un matériau constitué d'une feuille d'acier d'environ $0,2\text{mm}$ d'épaisseur recouverte d'une couche d'étain d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette couche d'étain est déposée par électrolyse avec un courant $I = 1\text{ A}$ à partir d'un bloc d'étain.

On donne les potentiels standards et les surpotentiels (ou surtensions) à vide des différents couples :

- ▷ $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{ V}$ rapide sur Fe et Sn
- ▷ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,45\text{ V}$ rapide sur Fe et Sn
- ▷ $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0\text{ V}$, surpotentiel (ou surtension) sur Fe :
 $\eta_c = -0,72\text{ V}$
- ▷ $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$, surpotentiel (ou surtension) sur Sn :
 $\eta_a = +0,62\text{ V}$

On donne également :

- ▷ $M(\text{Sn}) = 118\text{ g/mol}$
- ▷ $\rho(\text{Sn}) = 7280\text{ kg.m}^{-3}$

On prendra toutes les concentrations égales à $c^0 = 1\text{ mol.L}^{-1}$ et toutes les pressions égales à $P^0 = 1\text{ bar}$.

Déterminer la masse d'étain ainsi que le temps d'électrolyse requis pour l'étamage d'une boîte de conserve.

Montrer comment on pourrait également déterminer la puissance nécessaire à l'aide de la donnée précise des courbes intensité-potentiel.

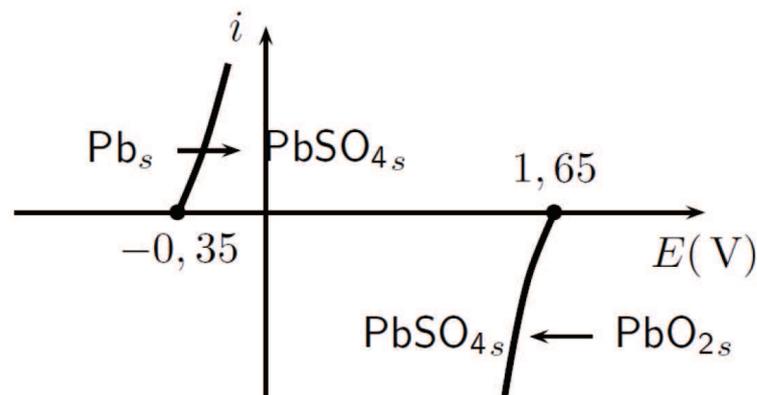


Diverses boîtes de conserves en fer-blanc.

6 Batterie au plomb

On considère une batterie dont l'électrolyte est constitué d'acide sulfurique H_2SO_4 ; l'anode est en plomb et la cathode est composée de plomb et de dioxyde de plomb PbO_2 . On notera que le sulfate de plomb PbSO_4 est peu soluble.

1. On donne les courbes intensité-potentiel pour un fonctionnement générateur ci-dessous.



- (a) Écrire les réactions aux électrodes et en déduire le bilan de la réaction se produisant pendant le fonctionnement en générateur.
 - (b) Quelle est la constante d'équilibre correspondante ?
 - (c) Quelle est la tension à vide de la batterie en mode générateur ?
2. On s'intéresse maintenant au rechargement de la batterie.
 - (a) Retracer les courbes intensité-potentiel utiles dans ce cas. On fera l'hypothèse que les couples du plomb ici représentés sont tous rapides.
 - (b) Quelle tension minimale faut-il appliquer pour pouvoir recharger la batterie.

- (c) On constate expérimentalement qu'il ne faut pas appliquer une différence de potentiel trop grande, sinon on observe un dégagement gazeux sur les électrodes. Interpréter.