

TP C4 : ELECTROCHIMIE – CORROSION

Capacités exigibles :

- Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes intensité-potentiel.
- Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale utilisant des piles.

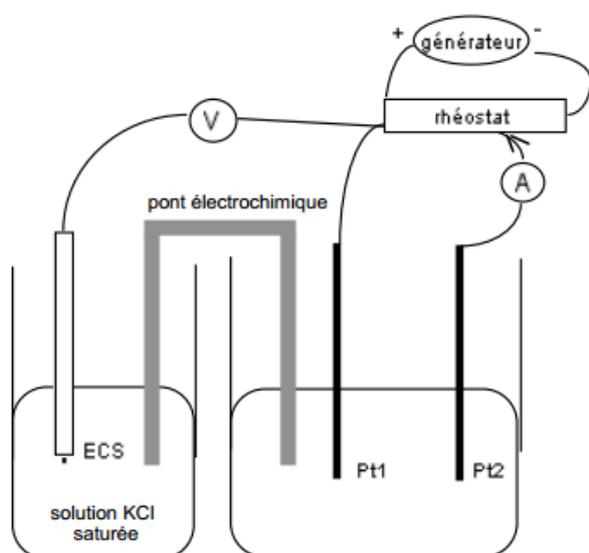
I) Tracé d'une courbe intensité – potentiel : montage à 3 électrodes :

1) Principe :

La cinétique d'un phénomène d'oxydo-réduction sur une électrode est caractérisée par la vitesse d'échange des électrons et mesurée par l'intensité du courant traversant l'électrode.

Il s'agit ici de tracer l'intensité du courant i passant par une électrode en fonction du potentiel imposé à cette électrode.

On trace la courbe $i = f(E)$ grâce au montage à trois électrodes suivant :



Pt1 est une électrode de platine, appelée électrode de travail.

Pt2 est une autre électrode de platine, appelée contre-électrode.

ECS est l'électrode de référence (électrode au calomel saturé dont on rappelle que $E_{ECS} = 0,25$ V).

2) Manipulation :

Dans un bécher de 250 mL, introduire une solution contenant du chlorure de potassium ($K^+ + Cl^-$) à 1 mol.L^{-1} (électrolyte support), des ions fer (II) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions fer (III) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les mesures sont difficiles à réaliser car les valeurs ne sont pas stables. Pour obtenir des courbes correctes, il faut faire des relevés à intervalle de temps régulier (environ 5 secondes après avoir modifié la position du curseur du rhéostat) en faisant la lecture des appareils toujours dans le même ordre (par exemple, commencer par la tension u et ensuite lire, au vol, l'intensité i).

On prend soin ici de séparer physiquement l'ECS de la solution à étudier, les espèces présentes pouvant éventuellement diffuser dans son bouchon poreux et ainsi la dégrader. Il faut également penser à « déboucher » l'ECS afin de placer ses différents constituants à la pression atmosphérique.

Le générateur est un générateur de tension continue.

La connexion à un rhéostat permet de faire varier, par déplacement du curseur, la tension u mesurée par le voltmètre placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

La tension mesurée u vaut $u = E_{Pt1} - E_{ECS} = E - 0,25$ V.

L'ampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant anodique (cas représenté) ou celle du courant cathodique (par intervention des bornes du générateur).

a) Tracé de la courbe anodique :

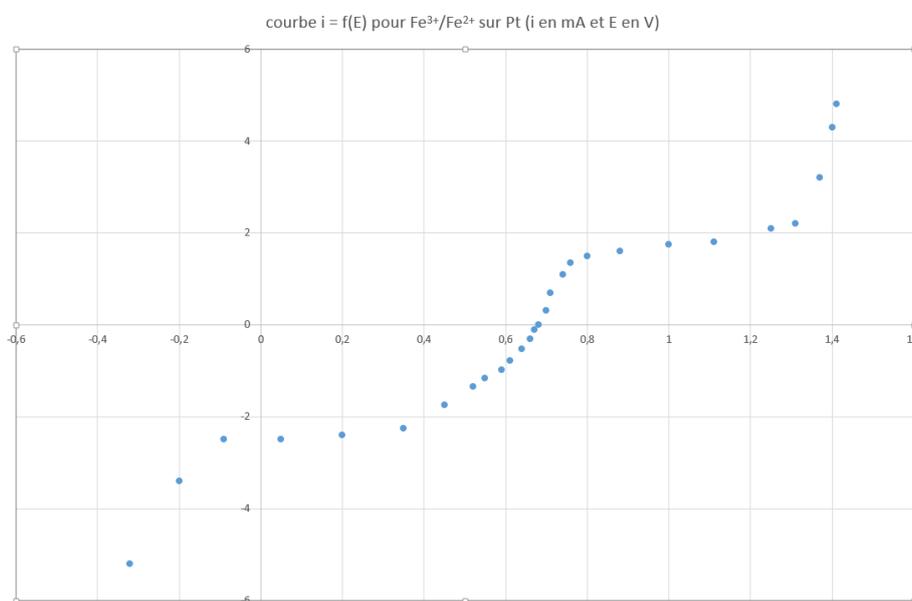
- Réaliser le montage à trois électrodes en prenant bien soin de respecter le positionnement des bornes du générateur (cf montage ci-dessus pour l'étude de la courbe anodique). On effectuera les mesures sous agitation magnétique.
- Le générateur étant éteint, commencer par relever la tension u délivrée par le voltmètre (pour un courant $i = 0$ donc). En déduire le potentiel à l'équilibre $E_{\text{éq}}$ (on rappelle que $u = E - 0,25 \text{ V}$).
- Régler le générateur de tension à une tension telle que quand le courant d'étude traverse la totalité du rhéostat, ce courant à une intensité voisine de 10 mA, soit une tension voisine de $u = 1,2 \text{ V}$ (contrôler grâce à l'ampèremètre et le voltmètre installés dans le montage).
- Déplacer ensuite le curseur du rhéostat à l'autre extrémité pour le positionner de telle sorte que la tension appliquée entre les deux électrodes de platine soit quasi-nulle.
- Relever des mesures de i_a et u en avançant régulièrement le curseur du rhéostat et en notant les valeurs de tension u et d'intensité i comme évoqué plus haut.
- Tracer la courbe $i_a = f(E)$. On rappelle que $u = E - 0,25 \text{ V}$.

Conseil : avancer le curseur du rhéostat par « petits pas », et toujours dans le même sens.

b) Réunion des courbes anodique et cathodique :

On pourrait tracer également la courbe cathodique de la même manière, en intervertissant simplement les bornes du générateur. Faute de temps, ne pas réaliser cette expérience.

En traçant sur un même graphe les courbes anodique et cathodique, on obtient la courbe suivante :



3) Exploitation :

- La courbe $i = f(E)$ correspond au comportement d'un mélange des deux espèces électroactives. Elle coupe l'axe des potentiels en un point d'abscisse $E_{\text{éq}}$ correspondant à $i_a + i_c = 0$, c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique entre Fe^{2+} et Fe^{3+} . Déduire de la mesure de $E_{\text{éq}}$ le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Comparer à la valeur tabulée : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- L'examen de la courbe $i = f(E)$ montre également qu'il suffit d'imposer une très faible surtension par rapport au potentiel d'équilibre $E_{\text{éq}}$ pour observer une intensité de courant notable. Le système est-il rapide ou lent ?
- Pour des surtensions de l'ordre de $\pm 0,2 \text{ V}$, on observe des paliers horizontaux, mettant en évidence la limitation de l'intensité. Quelle en est l'interprétation ?
- On constate que pour des surtensions encore plus grandes, les intensités des courants anodiques et cathodiques croissent à nouveau. Interpréter.

II) Etude de la corrosion du fer :

Dans cette partie, nous allons mettre en évidence la corrosion du fer et quatre phénomènes l'influencent. Nous verrons ensuite deux méthodes employées pour protéger le fer de la corrosion : protection cathodique par anode sacrificielle et protection cathodique par courant imposé.

1) Mise en évidence de la corrosion du fer et facteurs influençant la corrosion :

a) Hétérogénéité de surface : influence du traitement mécanique (défauts, rayures) :

Toute modification de structure (torsion, cassure, rayure, écrouissage local, ...) est un facteur favorisant la corrosion.

- Prendre un fil de fer. A une des deux extrémités du fil, tordre le fil fortement et « dans tous les sens ». Laisser le fil bien droit à l'autre extrémité.
- Placer le fil au fond d'un bécher de 100 mL.
- Verser de l'eau de Javel concentrée dans le bécher.
- Observer la localisation des zones de corrosion et conclure.

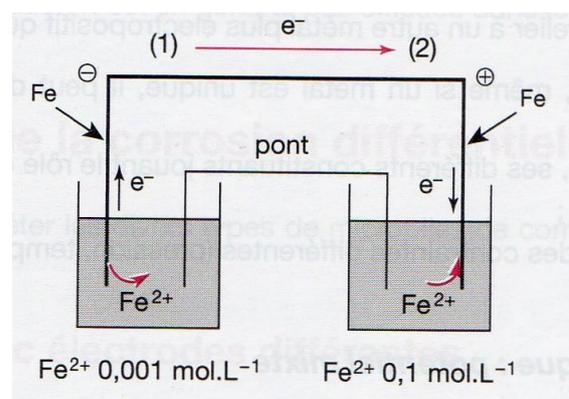
b) Hétérogénéité de composition : contact avec un autre métal : pile avec électrodes différentes :

- Dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 200 g.L^{-1} , plonger deux électrodes (l'une en fer, l'autre en cuivre). Attention, les deux électrodes ne doivent pas se toucher. Relier ces électrodes en insérant un ampèremètre. Déterminer le sens du courant grâce à l'ampèremètre. Ecrire les deux demi-équations électroniques et l'équation-bilan de la réaction. En déduire que le fer sera corrodé.
- Reprendre la manipulation précédente en remplaçant l'électrode de cuivre par une électrode de zinc. Déterminer le sens du courant. Ecrire les deux demi-équations électroniques et l'équation-bilan de la réaction. En déduire que le fer ne sera pas corrodé.
- Interpréter ces expériences grâce aux courbes intensité – potentiel et conclure.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

c) Hétérogénéité de concentration du milieu au contact du fer : dilution différentielle : pile de concentration :

- Dans un bécher, verser une solution contenant des ions Fe^{2+} à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et plonger une électrode de fer.
- Dans un autre bécher, verser une solution contenant des ions Fe^{2+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et plonger une électrode de fer.
- Relier ces électrodes en insérant un ampèremètre, et fermer le circuit électrique par un pont électrochimique (pont salin, gel contenant un électrolyte, type $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$).



- Déterminer le sens du courant grâce à l'ampèremètre. En déduire qu'il y a corrosion du fer dans la solution la plus diluée.
- Interpréter cette expérience grâce aux courbes intensité – potentiel.

d) Hétérogénéité de concentration du milieu au contact du fer : aération différentielle : pile d'Evans :

La répartition non uniforme du dioxygène dissous dans l'électrolyte est une cause de corrosion. Plus précisément, on observe une attaque de la corrosion aux endroits où il y a un défaut de dioxygène. Pour mettre en évidence cet effet, on mesure la f.e.m. d'une pile de corrosion constituée de deux électrodes (fils) de fer identiques :

- Remplir un tube en U avec une solution aqueuse de NaCl à 200 g.L^{-1} .
- Plonger deux fils de fer fixés à des pinces crocodiles dans la solution.
- A l'aide d'un tube de verre, envoyer de l'air à proximité d'une des électrodes de fer, et grâce à un voltmètre, déterminer le signe de la f.e.m. de la pile ainsi constituée.
- Faire de même avec l'autre électrode en observant bien le signe de la tension lue.
- Conclure.
- Interpréter cette expérience grâce aux courbes intensité – potentiel.

2) Protection contre la corrosion :

a) Protection cathodique par anode sacrificielle :

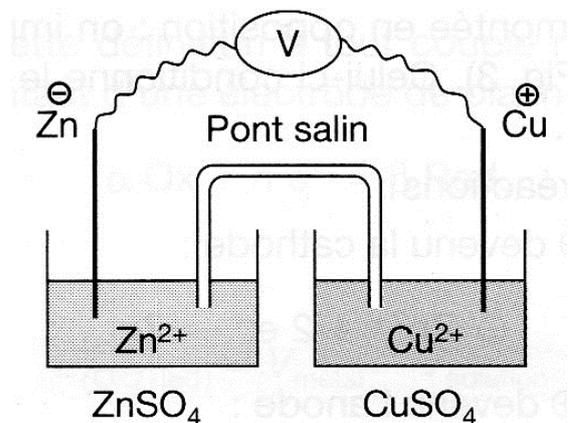
- Enrouler du fil de fer autour de zinc en grenaille. S'assurer du bon contact électrique entre eux, par exemple en écrasant le tout à l'aide d'une pince. Déposer l'ensemble au fond d'un bécher de 100 mL. Verser dans le bécher de l'eau de Javel concentrée de façon à recouvrir l'ensemble zinc-fer. Observer l'absence de corrosion du fer (comparer avec le 1)a)).
- Reprendre l'expérience précédente en remplaçant le zinc par un ruban de magnésium. Observer l'absence de corrosion du fer. On observe également un dégagement gazeux. Quelle en est la nature ?
- Interpréter ces expériences grâce aux courbes intensité – potentiel et conclure.

b) Protection cathodique par courant imposé :

- Placer deux fils de fer identiques dans un tube en U rempli d'eau de Javel concentrée.
- Relier ces deux fils aux bornes d'un générateur continu délivrant une tension de 4,5 V.
- Constaté que le fil relié au pôle négatif est protégé, alors que celui relié au pôle positif est corrodé.
- On observe également un dégagement gazeux au pôle négatif (facilement observable si on remplace l'eau de Javel par une solution de chlorure de sodium NaCl à 200 g.L^{-1}) Quelle en est la nature ?
- Interpréter cette expérience en vous aidant des courbes intensité – potentiel.

III) Etude d'une pile : la pile Daniell :

- Dans un bécher, verser une solution de sulfate de zinc ZnSO_4 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et plonger une électrode de zinc.
- Dans un autre bécher, verser une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et plonger une électrode de cuivre.
- Brancher un voltmètre entre les deux électrodes, et fermer le circuit électrique par un pont électrochimique (pont salin, gel contenant un électrolyte, type $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$). Le voltmètre ayant une très grande résistance d'entrée, le courant débité est donc quasi-nul.



- Mesurer la force électromotrice (fem) de la pile.
- Conclure en vous aidant des courbes intensité – potentiel. On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.