

TRAVAUX PRATIQUES CORROSION ET ACCUMULATEURS

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

LC 02 - Énergie chimique (Lycée) ;

LC 04 - Oxydants et réducteurs (Lycée) ;

LC 25 - Corrosion humide des métaux (CPGE) ;

LC 26 - Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE) ;

LC 28 - Cinétique électrochimique (CPGE).

PROTOCOLES

I- CORROSION

I.A Corrosion humide - Illustration _____ 1

I.B Anode sacrificielle _____ 4

II- PILES

Etude de la pile DANIELL _____ 6

III- ACCUMULATEUR

Accumulateur au plomb _____ 8

I.A- Corrosion humide - Illustration

Références :

- Danielle CACHAU-HERREILLAT. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques.* (540.76/CACH) p. 166, 171
- Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. *L'oxydoréduction : concepts et expériences.* (543.078/SARR) p. 290

Objectifs : Mettre en évidence la corrosion du fer.

Durée : 30 m

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 25 : Corrosion humide de métaux (CPGE)

Matériel: bécher de 150 mL, 5 clous, tube à essai, 4 boîtes de Pétri, tôle de fer, fil de cuivre, ruban de magnésium

Produits: $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 3%, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$ 0.1M, phénolphthaléine (1% dans EtOH), agar-agar, HCl 12M, rouge de phénol.

Mode opératoire :

Remarque
Portez les EPI en manipulant l'HCl 12 M

Solution S : mélanger 100 mL d'une solution à 3% de chlorure de sodium et 1 mL de solution à 0,1 mol L^{-1} d'hexacyanoferrate(III) de potassium. Ajouter 3 g d'agar-agar et chauffer à ébullition sous agitation. Ajouter 3 gouttes de solution de phénolphthaléine (ou rouge de crésol). Un gel se forme au refroidissement.

- Attaque acide : dans un tube à essai introduire 1 mL de solution de ferricyanure et un clou. Observer. Ajouter quelques gouttes d'HCl concentré. Observer et conclure.
- Corrosion humide : dans quatre boîtes de Pétri, disposer un clou, un clou écroui, un clou entouré de cuivre en tournure et un clou entouré de magnésium en ruban, et les recouvrir de la solution S. Observer.
- Expérience dite de « la goutte d'EVANS » : sur une tôle de fer, déposer une goutte de solution S. Observer.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- a) En quoi la corrosion humide se différencie de la corrosion sèche ?
- b) Quel est le rôle du ferricyanure de potassium dans l'expérience ? Quelle réaction est mise en jeu ?
- c) Quel est le rôle de la phénolphthaléine dans l'expérience ?
- d) Ecrire les demi-réactions rédox qui peuvent avoir lieu quand on introduit le clou dans la solution, en présence et en absence d'acide.
- e) Placer les 3 métaux de l'expérience sur une échelle de potentiel.
- f) Identifier anode et cathode de chaque pile galvanique formée.
- g) Dédurre pour chacune des boîtes de Pétri, les différentes réactions électrochimiques ayant eu lieu.
- h) Commenter à l'aide de courbes intensité-potentiel les différentes observations expérimentales.
- i) Expliquer les observations de l'expérience de la goutte d'Evans à l'aide des demi-réactions rédox.
- j) Pourquoi utilise-t-on une solution à 3% de NaCl ?

Autres manipulations possibles :

Piles de Corrosion

Florence PORTEU-DE-BUCHÈRE. L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. (540.73/PORT)
p. 290

I.B- Anode sacrificielle

Objectifs : Réaliser une mesure quantitative de la protection du Fer par du Zinc

Durée : 30 m + 10 min

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 25 : Corrosion humide de métaux (CPGE)
- LC 28 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Partie quantitative : tracé d'un diagramme d'EVANS

Références :

Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.76/CACH) p. 271

Matériel : électrode de référence au calomel saturé, lame de zinc et de fer, bécher de 250mL, agitateur magnétique et barreau aimanté, milliampèremètre de faible résistance, millivoltmètre (*2), résistance variable (0 à 10kOhm si possible), papier indicateur de pH, 1 ordinateur mobile avec regressi, excel et chimigéné, pinces crocodiles, 1 pHmètre

Produits : NaCl solution à 3%, HCl, solution à 6mol/L,

Mode opératoire :

Verser 150mL de la solution à 3% de NaCl dans le becher placé sur agitateur magnétique.

Amener à pH = 3 avec quelques gouttes de HCl.

Intercaler une électrode au calomel entre les 2 lames (fer et zinc)

Relier les 2 lames en intercalant un milliampèremètre et une résistance variable dans le circuit.

Relier l'électrode de référence et chacune des lames à des millivoltmètres.

Diminuer progressivement la valeur de la résistance et relever les valeurs de l'intensité du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (v_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (v_C)

Sur un même graphe, tracer $v_A=f(\ln(i))$ et $v_C=f(\ln(i))$, vérifier la linéarité et déterminer l'intensité du courant de corrosion.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

Pourquoi parle-t-on d'anode sacrificielle ? Quel métal joue la fonction d'anode ?

Dans la pile galvanique formée, qui est l'anode et qui la cathode ? Quel métal s'oxyde ? Quel gaz est dégagé ?

Représenter un schéma de la pile galvanique en écrivant les demi-réactions aux électrodes et en indiquant le sens de déplacement des espèces chimiques, des électrons et du courant électrique.

Interpréter ce phénomène à l'aide des courbes intensité-potentiel.

Proposer d'autres méthodes de protection contre la corrosion.

Partie qualitative : Anode sacrificielle au Zinc

Références :

Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques. (543.078/LEMA) p. 218

Matériel : Paille de fer et plaque de zinc

Produits : HCl, solution à 1 mol/L, HCl, solution à 12 mol/L, NaOH solution à 1 M, solution de ferricyanure de potassium

Mode opératoire :

Décaper la paille de fer à l'aide de la solution de HCl à 12 M

Tremper la paille de fer dans la solution d'acide à 1 M. Observer.

Dans un autre bécher, tremper la lame de zinc dans une solution de HCl à 1 M

Relier la paille de fer et la plaque de zinc par un fil électrique (ou entourer la lame par la paille de tel sorte que les métaux soient en contact.

Tremper les métaux ainsi reliés dans un troisième bécher contenant HCl à 1 M. Observer.

Pour chacun des béchers précédents prélever quelques mL et les verser dans deux tubes à essais. **Sous hotte**, ajouter à l'un des tubes un peu de ferricyanure de potassium et à l'autre de la soude à 1 M.

Questions auxquelles il faut savoir répondre :

- Faire le lien entre les deux manipulations et montrer que le zinc joue bien le rôle d'anode sacrificielle.

Autres manipulations possibles :

Dépôt de nickel sur cuivre

Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 255

Protection cathodique par anode sacrificielle, par courant imposé, par passivation

Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L'oxydoréduction : concepts et expériences. (543.078/SARR) p. 296

Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.76/CACH) p. 174

Florence PORTEU-DE-BUCHÈRE. L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés. (540.73/PORT) p. 291

II.- Étude de la pile DANIELL

Références :

Danielle CACHAU-HERREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques. (540.76/CACH) p. 243

Objectif : Retrouver expérimentalement la loi de Nernst, Etude d'une pile à courant nul et à courant non nul.

Durée : 45 min

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

LC 02 - Énergie chimique (Lycée) ;

LC 04 – Oxydants et réducteurs (Lycée) ;

LC 26 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

Matériels : Plaque de Cu, Plaque de Zn, Ponts salins (*3), Ampèremètre, Voltmètre ; Électrode de référence ECS + garde (*2), résistance variable

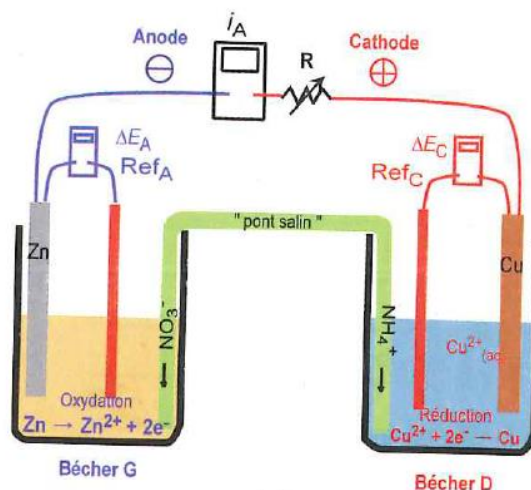
Produits : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution à 1 M, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution à 1 M, KNO_3 1 M

Mode opératoire :

- A partir des solutions de CuSO_4 et ZnSO_4 à 1 M préparer des solutions à 0.1 et 0.01 M pour chacun des métaux.
- A l'aide d'un multimètre mesurer la différence de potentiel entre la demi-pile de cuivre et celle de zinc pour les concentrations suivantes :

$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	1	1	0.1	0.01
$[\text{Zn}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0.01	0.1	1	1	1

- Avec les solutions à 0.1 M préparer le montage suivant :



- Faire varier le courant à l'aide de la résistance variable et tracer $e = f(i)$ (e : tension de la pile)
- En déduire la valeur de la résistance interne de la pile.
- Faire de même en mettant deux et/ou trois ponts salins entre les béchers.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

Proposer une méthode pour déterminer la concentration inconnue d'une solution de Cu^{2+} à partir de la première manipulation ?

Pourquoi peut-on parler de capteur électrochimique dans ce cas ?

Commenter l'évolution des potentiels de chaque demi-pile en fonction du courant ? Pourquoi mesure-t-on ainsi la résistance interne

Quelle est la fonction des ponts ioniques ?

Est-ce que la nature de l'anion dans les solutions d'ions métalliques est importante ?

Et la concentration des solutions ioniques ?

Faut-il tenir compte de la température ?

Autres manipulations possibles :

Montage en étoile :

Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques. (543.078/LEMA) p. 58

III. – Accumulateur au plomb

Références :

- Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. *L'oxydoréduction : concepts et expériences*. (543.078/SARR) p. 281
- Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. (543.078/LEMA) p. 201
- Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées* (543.078/DAUM) p. 271

Objectif : Tracer les courbes de charge et décharge d'un accumulateur au plomb.

Durée : 1 h

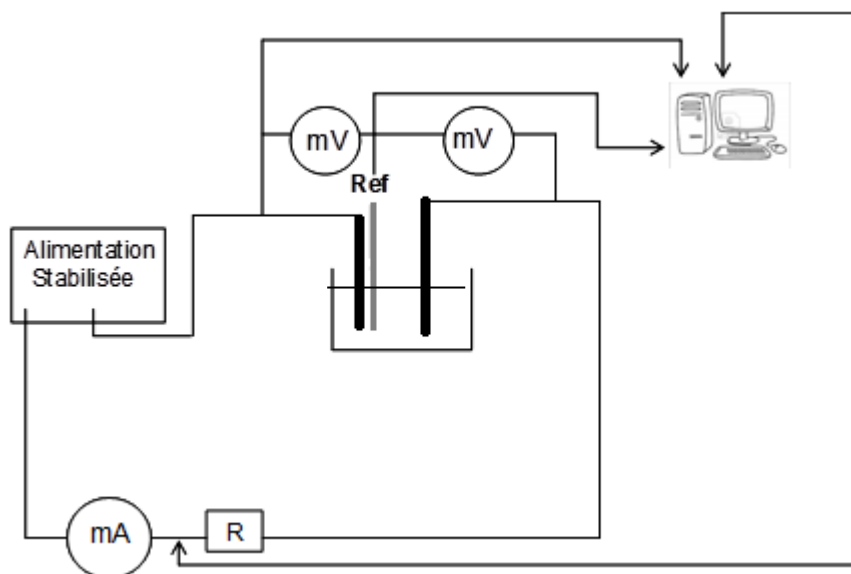
Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 26 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

Matériel et produits: 1 bécher de 100 mL, deux plaques de plomb et un support + pinces, 2 pinces crocodile et fils électriques, électrode au calomel saturée, alimentation stabilisée, 2 milliampèremètres, deux millivoltmètres électroniques, solution d'acide sulfurique 1 mol L⁻¹.

Mode opératoire :

Placer les deux électrodes de plomb dans le bécher parallèlement l'une à l'autre à une distance de l'ordre de 2 cm. Introduire quelques cm de haut d'une solution 1 mol L⁻¹ d'acide sulfurique dans chaque compartiment de l'accumulateur cylindrique. Noter qu'il n'y a pas de ddp entre les deux électrodes. Introduire dans la solution l'extrémité de l'électrode au calomel saturée. Réaliser le montage électrique représenté schématiquement sur la figure ci-dessous.



L'intensité de charge i_c est fixée à une valeur voisine de 70 mA. Charger l'accumulateur pendant 10 minutes environ. Noter ce qui se passe à chaque électrode (coloration, dégagement gazeux...) et noter qu'il y a une ddp aux bornes de plaques de plomb. Changer ensuite le sens de circulation du courant et vérifier la décharge à l'aide du milliampèremètre. Lorsque le potentiel de l'électrode positive commence à diminuer, repasser en charge. Après deux cycles de charge et de décharge, les électrodes sont stabilisées. Effectuer un troisième cycle pendant lequel les tensions $E_A - E_R$ et $E_B - E_R$ et l'intensité de courant sont enregistrées au cours du temps (durée de la charge de l'ordre de 10 minutes). Vous pouvez utiliser l'acquisition informatique à l'aide d'une résistance de charge (10 ohms) et du logiciel synchronie. Tracer les courbes caractéristiques de charge et de décharge pour chaque électrode. Calculer les rendements en courant et en énergie de l'accumulateur au cours du cycle.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit) :

- a) Pourquoi il n'y a pas de ddp entre les deux électrodes au début de l'expérience, et pourquoi on enregistre une ddp après la première charge ?
- b) Identifier les composés solides mis en jeu après la première charge à l'électrode positive et à l'électrode négative et donner leurs nombres d'oxydation.
- c) Ecrire les demi-réactions rédox aux électrodes (en utilisant l'ion hydrogénosulfate).
- d) Identifier anode et cathode pendant les phases de charge et de décharge.
- e) Expliquer le dégagement gazeux qu'on peut observer vers la fin de la phase de charge.
- f) Pourquoi le potentiel de la borne négative reste constant pendant la phase de décharge ?
- g) Expliquer la diminution rapide du potentiel de la borne positive vers la fin de la décharge.
- h) Pourquoi on n'observe pas l'oxydation ni la réduction de l'eau ?
- i) En pratique l'accumulateur au plomb ne conserve pas sa capacité en stockage. Il est sujet à l'autodécharge, c'est-à-dire à la consommation spontanée des matériaux d'électrode laissés au repos après une charge. Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

Autres manipulations possibles :

Tracer la courbe de décharge d'un accumulateur au plomb

Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées (543.078/DAUM) p. 271