

Electrolyse, pile électro-chimique, corrosion des métaux.

Ce travail consiste à :

- construire et tester des modèles d'électrolyseurs, des modèles de piles-sources d'énergie et des piles de corrosion,
- expliquer la propension (thermodynamique et cinétique) d'un métal à se corroder dans des conditions données.

On n'hésitera pas à lancer plusieurs expériences en parallèle pour gagner du temps si le nombre de multimètres électroniques le permet. Venir avec une clé USB.

I. Réactifs et produits chimiques à disposition :

- 2 lames de cuivre (métal rougeâtre) (L_1) et (L_2) de pureté médiocre ;
- 2 lames de zinc (métal gris non rouillé et rigide) ;
- copeaux de cuivre ;
- pièce d'acier préalablement décapée ; plaque de fer, clou ou vis en fer ;
- préparés à l'avance par la technicienne : des clous d'Ewans en boîtes de Pétri contenant une solution jaune dans la gélose (agar-agar) ;
- une petite bouteille de phénolphthaléine,
- une bouteille de solution de chlorure de sodium à 3% ;
- un rouleau de papier-pH,
- une bouteille de sulfate de zinc (II) à 0,5 mol/l ;
- une bouteille de solution de sulfate de cuivre (II) à 0,5 mol/l ;
- une bouteille d'acide nitrique «dilué» (du commerce à $1\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), sous la hotte,

II. Matériel non spécifique à disposition :

- 1 générateur de tension continue ajustable ; 2 multimètres ; 4 paires de pinces crocodiles ;
- des fils électriques ; 3 boîtes de résistances AOIP (*10,*100,*1k Ω) ;
- une balance très précise ; un sèche-cheveux manuel ; une étuve ;
- des éponges gratteuses ; un chronomètre ;
- un support d'agitateur magnétique et son petit barreau plongeur ;
- des grands béchers ;
- un mini-pont salin ; deux petits béchers ;
- du papier Joseph, des paires de gants en latex ou caoutchouc.

L'impédance interne du multimètre utilisé en voltmètre est $R_v = 10\text{ M}\Omega$.

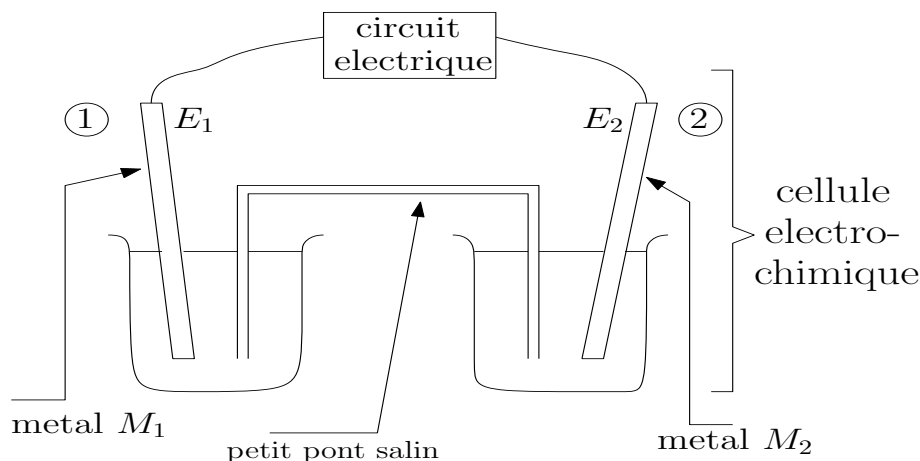


FIGURE 1 – Schéma d'une cellule électro-chimique, placée en parallèle d'un circuit électrique extérieur.

III. Électrolyses :

1. Purification du cuivre par ELECTROLYSE :

i. Matériel spécifique :

- deux lames de cuivre (métal rougeâtre) (L_1) et (L_2) de pureté médiocre ;
- deux copeaux de cuivre ;
- une bouteille de solution de sulfate de cuivre (II) à $200\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

ii. Mise en œuvre (environ 45 minutes) :

Par électrolyse, on souhaite déposer sur la lame (L_1) une couche de cuivre très pur, les atomes formant cette couche étant prélevés sur (L_2).

- **Montage :** Proposer et dessiner un montage qui réalise cette électrolyse.
- **Prévisions :**
 - Écrire les demi-réactions redox pouvant s'exprimer à chacune des électrodes.
 - Tracer un diagramme de courbes i vs E , en tenant compte de tous les phénomènes cités ci-dessus.
 - Prévoir la valeur approximative de la tension U à appliquer.
 - Quelle tension U_{\max} ne doit-on pas atteindre ou dépasser ? **On propose d'imposer une tension U de l'ordre de 0.5 V.**

- **Début de l'expérience :** Peser précisément les lames de cuivre avant de les humidifier et de commencer l'expérience.
- **Pendant l'expérience :** Relever l'intensité i et le temps Δt de passage du courant.
On prendra Δt entre 20 et 30 minutes.

- **Fin d'expérience :** Retirer les lames de cuivre à la fin, les sécher au sèche-cheveux puis les peser. Pourquoi ne peut-on pas, en fin d'expérience, sécher les lames en les frottant avec un papier Joseph ou tout autre textile ?
- **Calculs :** Proposer deux méthodes d'évaluation de la masse Δm de cuivre déposée sur la lame (L_1), une méthode expérimentale et une méthode "théorique".

- Faire valider par le professeur, les protocoles imaginés.

iii. Exploitation, questions :

- Comparer les valeurs de différences de masses ($\Delta m_1, \Delta m_2$) mesurées entre le début et la fin, avec les différences Δm_i calculées théoriquement.
Comment la différence s'explique-t-elle ?
Quelle serait la différence de masse Δm_i obtenue avec une intensité $i' = 400\text{ mA}$ circulant durant $\Delta t' = 30\text{ min}$?

- Question théorique : Quelle est l'ordre de grandeur de la vitesse de croissance $\frac{de}{dt}$ de l'épaisseur de cuivre déposée ?

- Sur un schéma du dispositif, indiquer l'anode, la cathode, le sens du courant électrique dans le circuit extérieur.

- Écrire la réaction-bilan (majoritaire). Pourquoi cette électrolyse est-elle dite « à anode soluble » ?

- La frontière d'équilibre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ se situe à $\text{pH}=5$. Doit-on acidifier la solution de sulfate de cuivre (II) et dans l'affirmative, quel acide choisir ?

2. Protection de l'acier par électrozingage :

On souhaite déposer une couche de zinc par ELECTROLYSE sur une lame (L_1) d'acier, pour la protéger de la corrosion.

i. Matériel spécifique :

- une pièce d'acier préalablement décapée ;
- une lame de zinc (métal gris non rouillé et rigide) ;
- une bouteille de sulfate de zinc à $200\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$;

ii. Mise en œuvre expérimentale (environ 45 minutes) :

- Proposer et dessiner un montage d'électro-zingage d'une plaque d'acier.

- Tracer sur les mêmes axes les demi-courbes i - E des phénomènes électrochimiques s'exprimant aux électrodes.

- Évaluer la tension U à appliquer aux bornes de la cellule d'électrolyse.

- Proposer deux méthodes d'évaluation de la masse ΔM de zinc déposée sur la pièce (L_1) en une durée Δt , une expérimentale et une "théorique".

- Faire valider vos propositions par le professeur.

iii. **Exploitation et questions :**

- Comparer les valeurs de ΔM obtenues par les deux méthodes et commenter.

- Compléter le schéma du dispositif en indiquant l'anode, la cathode, les demi-réactions rédox aux électrodes. Écrire la réaction-bilan (majoritaire).

- Pourquoi est-ce un procédé à «anode soluble»? Pourquoi choisir une anode en zinc?

IV. **Étude de piles :**

1. La pile Daniell, un générateur de puissance électrique :

La pile est $Zn_{(s)} | Zn_{(aq)}^{2+}, SO_4^{2-} || Cu_{(aq)}^{2+}, SO_4^{2-} | Cu_{(s)}$.

Une pile électrochimique en décharge, est équivalente électriquement à un générateur de Thévenin de paramètres (e , r). Quand elle ne débite aucun courant (exemple : le circuit extérieur se réduit un voltmètre de grande impédance interne), la tension e_0 à ses bornes est appelée sa " f.e.m. à vide".

En toute rigueur, la f.e.m. à vide e_0 diminue au cours de la vie de la pile. S'agissant d'une pile commerciale, e_0 reste sensiblement constante sur une grande partie de sa durée de vie, pour chuter de façon drastique à la fin.

i. Matériel spécifique :

- Un plaque de zinc et une de cuivre ;
- Solution de sulfate de cuivre ;
- Solution de sulfate de zinc ;
- Un petit pont salin, deux petits béchers.

ii. Dispositif expérimental :

- La solution (S1) de sulfate de cuivre (II) est placée dans le premier petit bécher (1).
- La solution (S2) de sulfate de zinc (II) est placée dans le second petit bécher (2). On relie les deux béchers par le petit pont salin.
- On place une lame de cuivre (grattée) dans la solution (S1) et une lame de zinc (grattée) dans la solution (S2). La pile est constituée !
- On mesure la fem à vide e_0 de cette pile avec un voltmètre en mode DC.
- Si la pile débite un courant i , on note U la tension à ses bornes, et e sa f.e.m.

iii. Montage : Proposer et dessiner un montage de tracé point par point, en statique, de la caractéristique $i = f(U)$ de la pile.

On utilisera un ampèremètre en mode DC, un voltmètre en mode-DC, une résistance R variable (constituée de deux boîtes AOIP en série), et un générateur de tension «continue» ajustable.

iv. Expérience : Mettre en œuvre cette expérience.

Le calibre de l'ampèremètre est choisi tout petit. Veiller à ne pas fabriquer des gaz aux électrodes (à ne pas faire de la pile une cuve à électrolyse de l'eau) !

v. Exploitation et questions :

- En déduire les valeurs expérimentales de e_0 (en V) et r (en Ω).

- La capacité prédictive de la thermodynamique est-elle complétée par celle de la cinétique ? Commenter les figures 2 et 3.

Tracer sur un unique système d'axes, un diagramme de courbes i vs E adapté à la pile étudiée, et permettant de prévoir la réaction-bilan de la pile et une valeur approchée de la fem à vide e_0 .

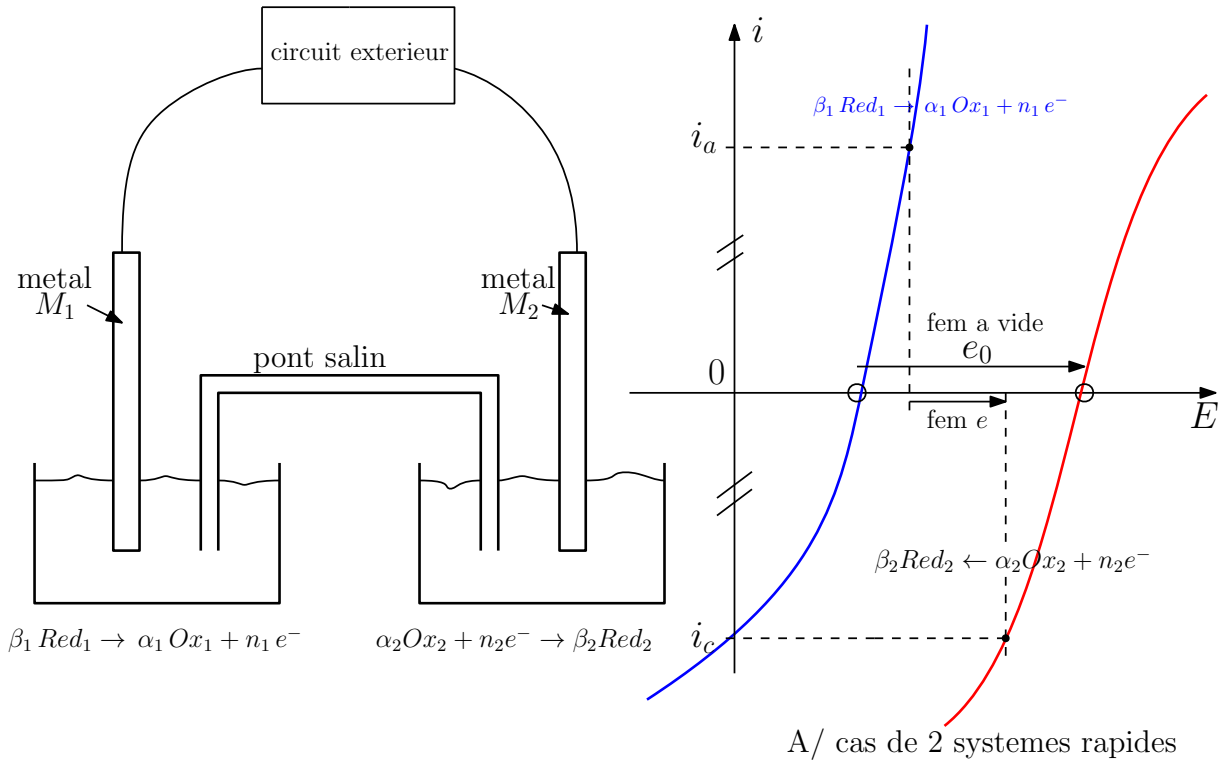


FIGURE 2 – Schéma de la pile et diagramme des courbes i_E dans le cas de 2 phénomènes redox rapides.

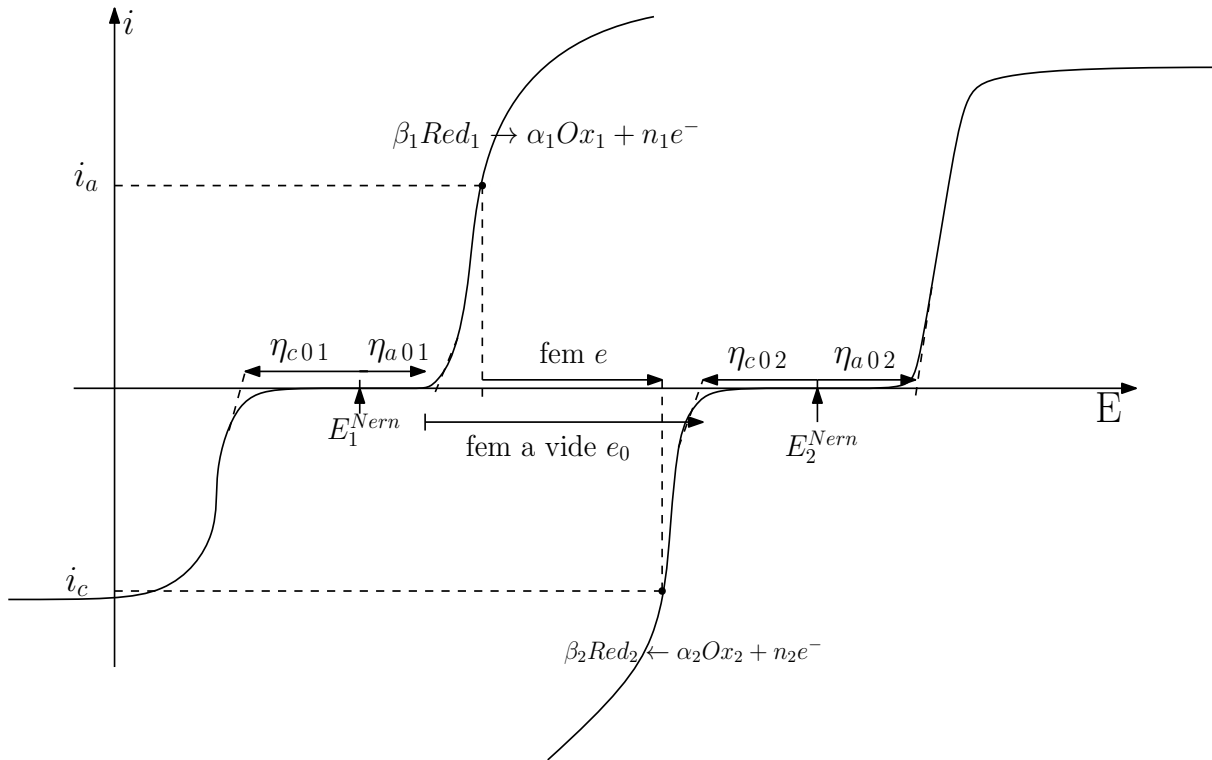


FIGURE 3 – Diagramme des courbes i_E d'une pile, dans le cas de 2 phénomènes redox lents.

— **Question théorique :**

La résistance électrique R d'un tronçon parallélépipédique de milieu conducteur de conductivité σ , de longueur L (dans le sens des lignes de courant) et de section S s'écrit $R = \frac{L}{\sigma S}$.

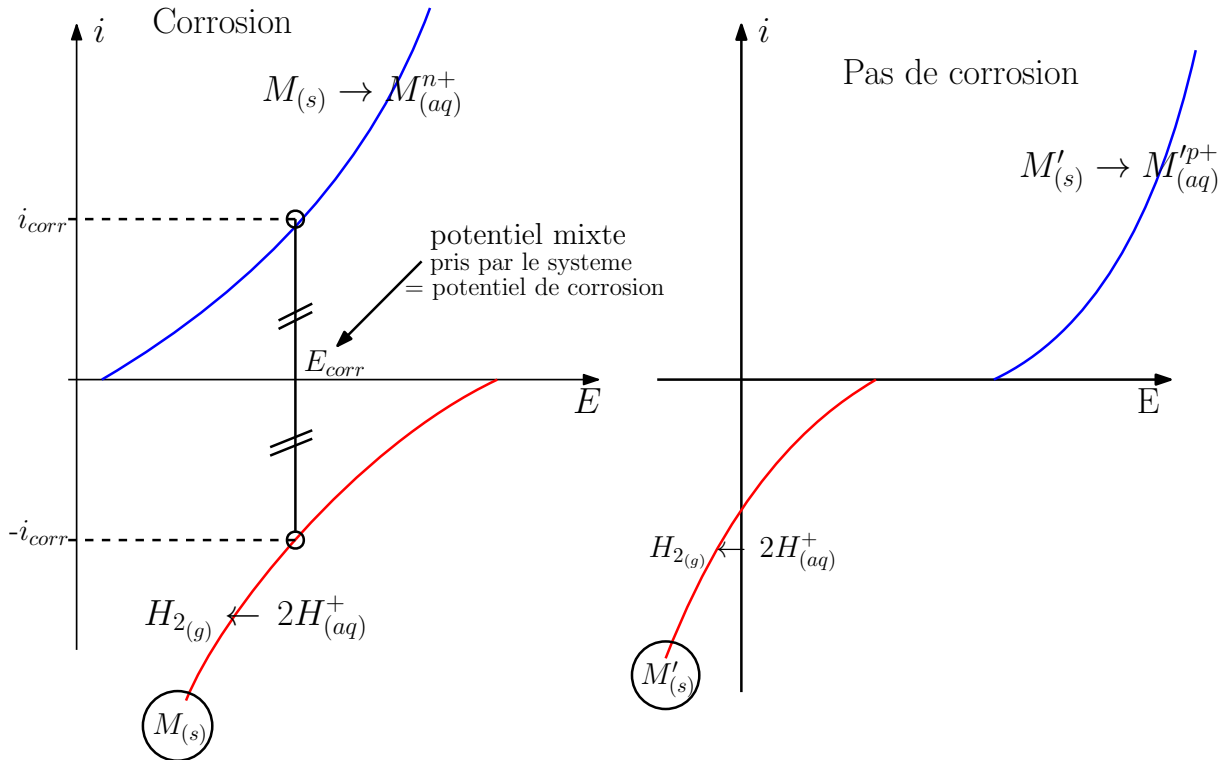
La loi de Kohlrausch donne la conductivité σ d'une solution aqueuse diluée, contenant des ions dissous X_i , de conductivité équivalente molaire λ_i^o , de concentration molaire volumique $[X_i]$:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \lambda_i^o [X_i].$$

Exprimer puis évaluer numériquement la résistance R_{sol} de la portion de solution traversée par les lignes de courant de la pile Daniell, en négligeant celle du pont salin. La comparer à r et conclure.



2. La pile de corrosion accélère la corrosion d'une pièce métallique :



i. Généralités :

Un métal M immergé dans une atmosphère ou une solution contenant un ou plusieurs oxydants, peut :

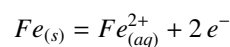
- rester en totale immunité s'il est noble ;
- être corrodé continuellement, c'est à dire oxydé par un oxydant et transformé en :
 - un (ou plusieurs) ion(s) dissous (en cas d'immersion dans une solution)
 - ou un solide (à l'air libre) mélangeant des oxydes/hydroxydes à base de l'élément M .

C'est le cas du fer en immersion dans une solution et aussi à l'air libre, car la couche solide (d'oxydes et d'hydroxydes, appelée rouille) qui se forme alors sur lui ne le protège pas.

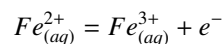
- être passivé à l'air libre par une couche solide d'oxyde(s) et/ou d'hydroxyde(s), voire de carbonate(s) qui le protège des attaques ultérieures. C'est le cas de Al , Zn , Pb , ... C'est le cas du cuivre Cu sous certaines conditions de pression, température, hygrométrie, et absence de chocs.

La rouille est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer (III) plus ou moins hydratés. Sa formation découle :

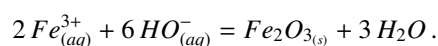
- d'un processus électrochimique en surface du métal :



- d'un processus purement chimique et redox, ayant lieu dans le dépôt chimique de surface :



- de réactions de précipitation parmi lesquelles :



C'est le processus électrochimique qui est cinétiquement limitant. Les facteurs d'hétérogénéité du métal et du milieu corrosif, la mise en contact de plusieurs métaux, créent des piles de corrosion qui accélèrent le phénomène.

ii. **Corrosion accélérée par mise en contact de deux métaux :**

A. **Pile fer/cuivre de corrosion :**

- Dans un bécher rempli d'une solution de chlorure de sodium à 3%, on immerge une plaque de fer et une plaque de cuivre.
- On pince chaque plaque à l'aide d'une pince crocodile, afin de les relier toutes deux aux bornes d'un milli-ampèremètre.
- Constater le passage d'un courant i , et noter son sens.

- Interpréter ce courant en écrivant des demi-réactions redox se produisant aux électrodes. Tracer un diagramme de courbes i vs E , et y construire un point de fonctionnement théorique.

- Quelle sont l'anode et la cathode ? Quel est l'équation-bilan de la réaction de la pile ?

B. **Pile fer/zinc de corrosion faite au laboratoire :**

Mêmes investigations que précédemment. Quel avantage présente le zinc ?

C. **Clous d'Ewans :**

La technicienne a préparé en amont des expériences appelées « clous d'Ewans ».

Pour cela, elle d'abord a fabriqué (au bain Marie) une solution aqueuse (S) contenant :

- de la poudre d'agar-agar,
- du chlorure de sodium,
- de la phénolphthaléine (indicateur coloré acido-basique virant au rose dès que $pH > 10$),
- et un indicateur que nous appellerons Y et qui forme avec les ions Fe^{2+} , un précipité bleu marine.

Dans chaque boîte de pétri, elle a disposé un clou en fer, soit seul, soit entouré d'un serpent d'un autre métal M' (zinc, cuivre, ...).

Enfin, elle a versé de la solution (S) de façon à recouvrir le clou. Chaque boîte a été laissée à refroidir pendant plus de douze heures. L'agar-agar donne une solution liquide à chaud, qui devient une gelée solide par refroidissement.

Interpréter chaque clou d'Ewans.

iii. **Passivation du fer à faire IMPÉRATIVEMENT sous la HOTTE [évidemment avec gants-lunettes] :**

Cette manipulation ne sera faite que si la salle est équipée de hottes aspirantes et s'il reste du temps !

- Plonger un clou en fer parfaitement décapé dans de l'acide nitrique «dilué» (du commerce à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).
Que constate-t-on ? Quelle réaction a lieu à la surface du métal ?

- **Le professeur** plonge le clou dans l'acide nitrique fumant (pratiquement pur). Cet acide est **très dangereux**.
Il dégage des vapeurs de $\text{NO}_{(\text{g})}$ incolores et de $\text{NO}_{2(\text{g})}$ rousses **très toxiques**.
Que constate-t-on ?

C'est le phénomène de passivation.

- **Le professeur** plonge alors le clou passivé dans de l'acide nitrique dilué ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Constatation ?

- **Dépassivation :**

le clou passivé est toujours plongé dans l'acide dilué.

Le professeur le met en contact avec une lame de cuivre ou en gratte une petite zone pour écailler la couche d'oxyde. Que constate-t-on ? Interpréter en termes de piles locales.

$M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	
$\rho(\text{Cu}) = 8.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho(\text{Zn}) = 7.134 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$			

Données à 25°C :

couple	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Al}_{(\text{s})}$
E° à 25°C	0.34V	-0.44V	-0.76 V	1.23V	-1.66

espèce	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HO}_{(\text{aq})}^-$	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
λ° ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	10.7	10.6	[13 ; 16.0]	19.8	7.63

espèce	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	$\text{K}_{(\text{aq})}^+$	$\frac{1}{3}\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Br}_{(\text{aq})}^-$
λ° ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	34.965	7.35	6.1	5.01	7.81

fiolle jaugée de 2 litres ($\pm 0.60 \text{ ml}$)	balance précise à 0.001 g ($\pm 0.01 \text{ g}$)	fiolle jaugée de 1 litre ($\pm 0.40 \text{ ml}$)	pipette jaugée de 10 ml ($\pm 0.10 \text{ ml}$)
--	---	---	--

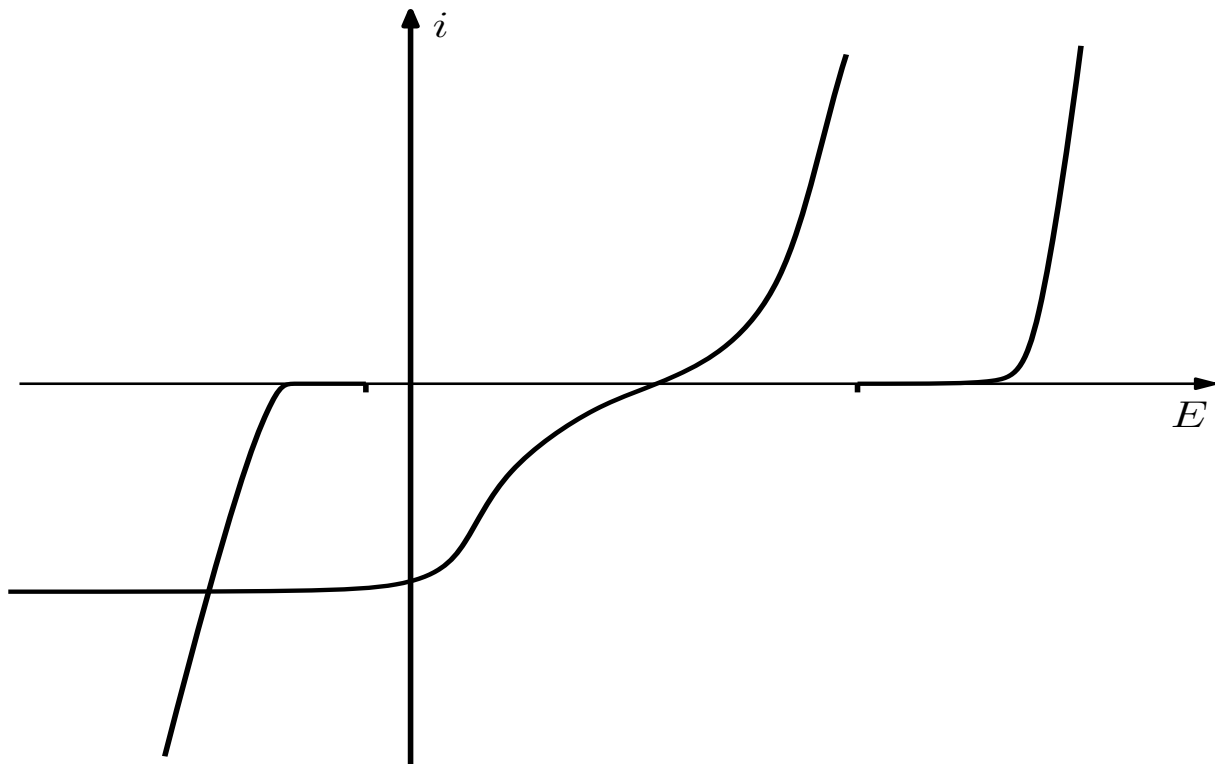


FIGURE 4 – Demi-courbes i_E muettes de phénomènes redox

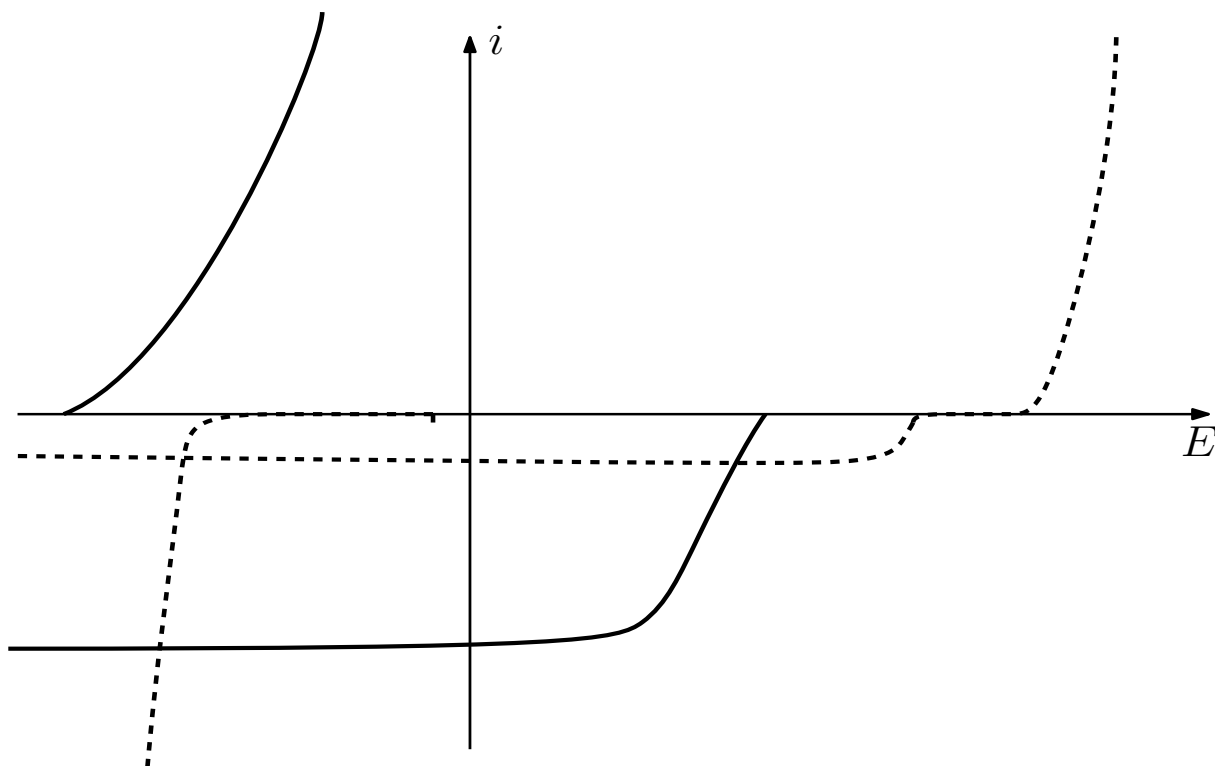


FIGURE 5 – Demi-courbes i_E muettes de phénomènes redox.

métal/couple $H^+/H_{2(g)}$:	$ \eta_c (\text{V})$	métal/couple $O_{2(g)}/H_2O$	$\eta_a(\text{V})$
Pt poli :	-0.09	Pt poli :	0.5
Pt platiné :	-0.01	Ti :	1.5
Fe :	-0.40	Fe :	0.5
Zn :	-0.80	Zn :	0.5
$Hg_{(l)}$	-1.40		