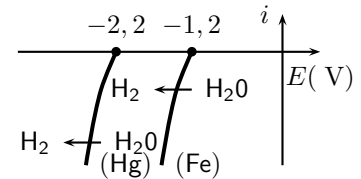


Exercices : 29 - Corrosion

A. Lecture des courbes intensité - potentiel

1. Surtensions cathodiques

On donne à $pH = 14$, 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 $E^\circ = 0,00$ V. Déterminer les surtensions cathodiques de H_2 sur ces deux métaux.



2. Principe d'une batterie au plomb

L'électrolyte est constitué par de l'acide sulfurique H_2SO_4 , l'anode est en plomb et la cathode est composée de plomb Pb et de dioxyde de plomb PbO_2 . On rappelle que le sulfate de plomb $PbSO_4$ est peu soluble. On donne les courbes intensité-potentiel sur la figure 1.

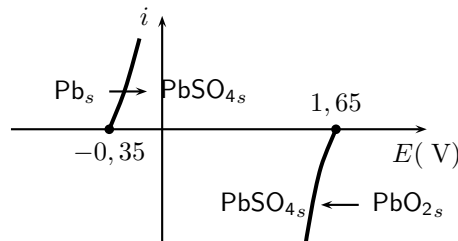


FIG. 1 – Accumulateur au plomb

1. Écrire les réactions aux électrodes et en déduire le bilan de la réaction se produisant pendant le fonctionnement en accumulateur, puis pendant le fonctionnement en générateur.
2. Calculer la tension à vide de l'accumulateur.
3. Est-ce que du dihydrogène peut apparaître à la borne négative ? Quel est le paramètre qui gouverne cette réaction de décharge spontanée ?

Réponses : anode $Pb_s + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_{4s} + 2e^-$, cathode $PbO_{2s} + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4s} + 2H_2O$, $Pb_s + PbO_{2s} + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_{4s} + 2H_2O$ générateur \rightarrow accumulateur \leftarrow , $U_0 = 2,0$ V, oui, cinétique (surtension cathodique).

3. Influence de la complexation

On se propose d'étudier l'oxydation du cuivre (c'est-à-dire sa corrosion) dans une eau aérée et acidifiée et de voir l'influence de la complexation des ions Cu^{2+} par l'ammoniaque en solution aqueuse NH_3 . Pour cela, on donne $E_1^\circ = 0,34$ V pour le couple Cu^{2+}/Cu , $E_2^\circ = 1,23$ V pour le couple O_2/H_2O . La constante de formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$ est $\log \beta_4 = 12,7$. On donne aussi sur la figure 2 le diagramme intensité-potentiel dans le cas de la solution aqueuse aérée et acidifiée.

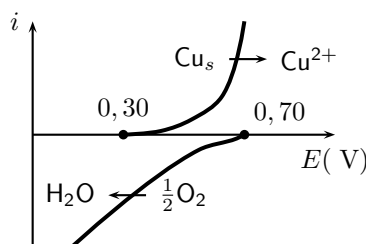


FIG. 2 – Corrosion du cuivre

1. Écrire la réaction pouvant s'effectuer entre le cuivre et l'oxygène dissous dans la solution aérée. Calculer sa constante d'équilibre K .
2. En fait cette corrosion du cuivre est très lente. Interpréter cette faible vitesse. Quelle en est la cause ?
3. En présence d'ammoniaque NH_3 , les ions Cu^{2+} se complexent. Calculer le potentiel standard apparent du couple du cuivre dans ces conditions. Ce potentiel apparent sera défini comme celui du couple $Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu_s$.
4. Dans ces conditions, l'oxydation est beaucoup plus rapide. Interpréter ce résultat grâce aux courbes $i = f(E)$ que l'on tracera qualitativement.

B. Oxydoréduction générale

4. Électrolyse de NaCl aqueux

On se propose de réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. On donne les potentiels standard suivants : $E_1^\circ = 1,40 \text{ V}$ pour le couple $\text{Cl}_{2(aq)}/\text{Cl}^-$, $E_2^\circ = -2,71 \text{ V}$ pour le couple Na^+/Na , $E_3^\circ = 1,23 \text{ V}$ pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Sur les électrodes utilisées, il existe des surtensions :

Surtensions anodiques sur le titane : $\eta_{a1} = 0,10 \text{ V}$ pour le couple $\text{Cl}_{2(aq)}/\text{Cl}^-$ et $\eta_{a2} = 1,40 \text{ V}$ pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Surtensions cathodiques sur le mercure : $\eta_{c1} = -1,60 \text{ V}$ pour le couple H^+/H_2 et $\eta_{c2} = 0,00 \text{ V}$ pour le couple $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$.

On donne : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Préciser les deux réactions en compétition à l'anode et les deux réactions en compétition à la cathode. Quel est le bilan de l'électrolyse ? Estimer la tension minimale d'électrolyse, en supposant le bain maintenu en tampon acide ($pH = 4$ pour éviter la dismutation du dichlore), du seul point de vue thermodynamique.
2. Le procédé dit « au mercure » utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné à 1%, ce qui permet d'extraire les dépôts cathodiques (cathode dite circulante, le mercure extrait étant ensuite recyclé). D'après les surtensions cinétiques sur le titane, tracer les courbes intensité - potentiel à l'anode et en déduire la réaction anodique.
3. Sachant que le mercure forme un amalgame de sodium ce qui ramène le potentiel standard du couple Na^+/Na devenant désormais $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$ à $-1,70 \text{ V}$ et d'après les surtensions cinétiques sur mercure, tracer les courbes intensité - potentiel à la cathode et en déduire la réaction cathodique.
4. Écrire l'équation bilan de l'électrolyse et montrer graphiquement comment on peut estimer la tension d'électrolyse pour un courant d'intensité i fixée. En donner un ordre de grandeur.
5. L'industriel applique en fait une tension de $3,9 \text{ V}$ pour une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pourquoi cet excès de tension ? Calculer la masse de sodium amalgamé en 1 heure par nappe de mercure de section $S = 200 \text{ cm}^2$.

5. Corrosion de l'aluminium

1. On plonge une lame d'aluminium fraîchement décapée dans une solution de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe un faible dégagement gazeux à la surface de l'aluminium. Expliquer cette observation en proposant un tracé des courbes intensité-potentiel des couples concernés et écrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue.
2. On touche la lame d'aluminium avec un clou en fer. On observe alors un fort dégagement gazeux sur le fer et la disparition rapide de la lame d'aluminium. Mêmes questions que précédemment.
3. On plonge un fil d'aluminium décapé dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe un fort dégagement gazeux à la surface de l'aluminium et la disparition de l'aluminium est rapide. Expliquer l'observation à l'aide du diagramme potentiel-pH joint toujours en proposant l'allure des courbes intensité-potentiel. Écrire l'équation de la réaction chimique correspondante.

Données :

Potentiels standard : $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$, $E^\circ(\text{AlO}_2^-/\text{Al}) = -2,35 \text{ V}$.

Diagramme potentiel-pH de l'aluminium :

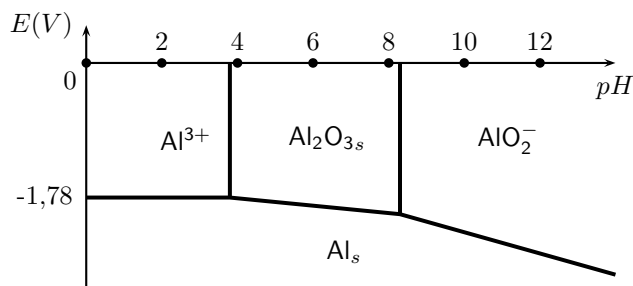


FIG. 3 – Diagramme Potentiel - pH de l'aluminium

Réponses : $2\text{Al}_s + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2$, forte surtension cathodique de H^+ sur Al, faible surtension cathodique de H^+ sur Fe, AlO_2^- soluble l'oxydation se poursuit en profondeur aux pH élevés.