

Chapitre 4

■ Électrolyse et corrosion ■

Les ordres de grandeur utiles

| | |
|--|--|
| Densités de courant nécessaires pour la protection cathodique | Acier dans le sol : 10 à $20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ Acier dans la mer : 20 à $150 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ |
| Potentiels de protection nécessaires pour la protection cathodique | <i>Pb</i> dans le sol : $-0,5$ à $-0,7 \text{ V}$ <i>Acier</i> dans le sol : $-0,8$ à $-1,0 \text{ V}$ <i>Zn</i> dans le sol : $-1,1$ à $-1,2 \text{ V}$ <i>Pb</i> dans la mer : $-0,8$ à $-0,9 \text{ V}$ <i>Al</i> dans la mer : $-0,9$ à $-1,0 \text{ V}$ |

Table 1 : Protection des métaux

| | |
|----------------------|-----------|
| Métal le plus noble | Or |
| | Platine |
| | Palladium |
| | Argent |
| | Mercure |
| | Cuivre |
| | Étain |
| | Plomb |
| | Nickel |
| | Fer |
| | Chrome |
| | Zinc |
| | Aluminium |
| Métal le moins noble | Magnésium |

Table 2 : Échelle galvanique

Le cours d'abord

Électrolyse

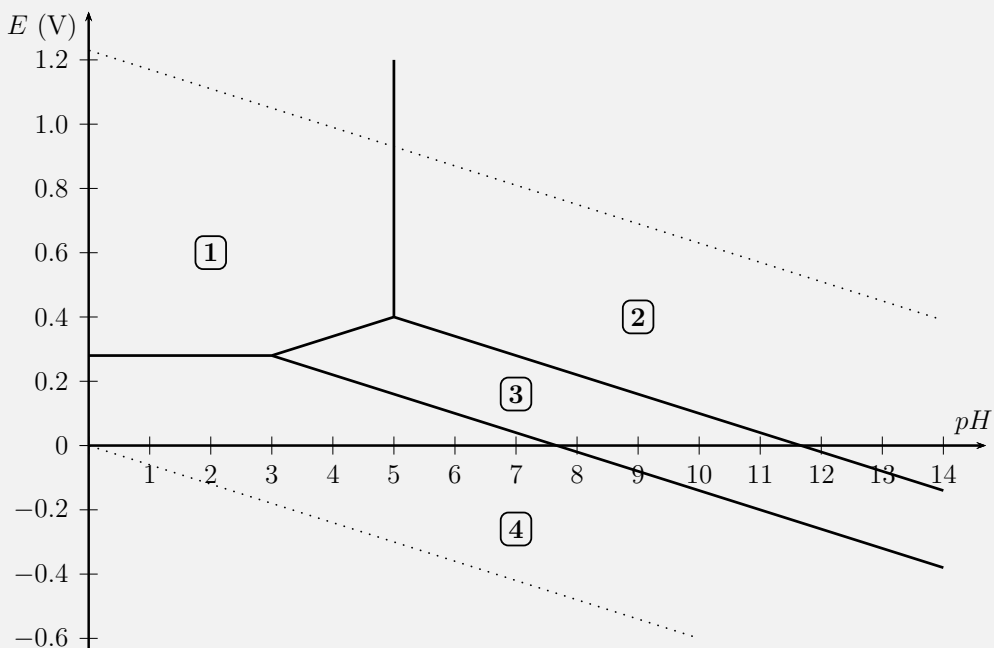
Question 1 Indiquer l'allure des courbes $j - E$ mises en jeu lors d'une électrolyse et montrer graphiquement comment on peut estimer la tension d'électrolyse pour une densité de courant j fixée. Dans le cas de réactions compétitives à l'anode ou à la cathode, quelle est la réaction majoritaire ?

Question 2 Justifier la loi de Faraday liant la masse m de substance formée (masse molaire \mathcal{M}) à une électrode lors d'une électrolyse, à j la densité de courant, S la surface de l'électrode et Δt la durée de l'électrolyse.

Corrosion humide

Question 3 — Diagramme $E - pH$ du cuivre

Le diagramme $E - pH$ du cuivre est tracé pour une concentration des espèces dissoutes égale à $c_T = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en tenant compte des espèces $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ , Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_{(s)}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.



1) Attribuer à chaque espèce un domaine de stabilité. Commenter.

- 2) Définir les termes immunité, corrosion, passivation.
- 3) À quelles conditions la formation d'un oxyde assure-t-elle une « passivation efficace » ?

Question 4 Qu'est ce qu'une pile de corrosion ? Illustrer le principe d'une pile de corrosion galvanique et d'une pile de corrosion par aération différentielle (dite pile d'Évans).

Question 5 Citer deux méthodes de protection cathodique d'un métal contre la corrosion. Proposer d'autres méthodes.

Conseils à suivre – Erreurs à éviter

- Lors d'une électrolyse, la réaction anodique majoritaire est celle qui se produit pour le plus petit potentiel et la réaction cathodique majoritaire est celle qui se produit pour le plus grand potentiel. Finalement, la réaction d'électrolyse est celle qui nécessite la plus petite ddp à imposer.
- Les jonctions électrolytiques (pont salins, verre poreux) permettant d'assurer un contact électrique sans pour autant permettre le mélange de deux compartiments (le transfert électronique a lieu *via* le circuit électrique et non directement entre espèces rédox) sont inutiles lors des électrolyses puisque les réactions ne sont pas spontanées.
- Dans la formule de Faraday encadrée ci-dessous, le n se rapporte au nombre d'électrons échangé dans la demi-équation concernée par le métal dont la masse est à déterminer. Il ne faut pas considérer l'équation bilan de la réaction d'électrolyse. Par exemple l'électrolyse d'une solution de $NaCl$ peut s'écrire de la façon suivante : $2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na_{(s)} + Cl_{2(g)}$ mais il ne faut que $n = 1$ électron pour réduire le sodium.

$$m_{Métal} = \frac{i_{corr} t \mathcal{M}_{Métal}}{n \mathcal{F}}$$

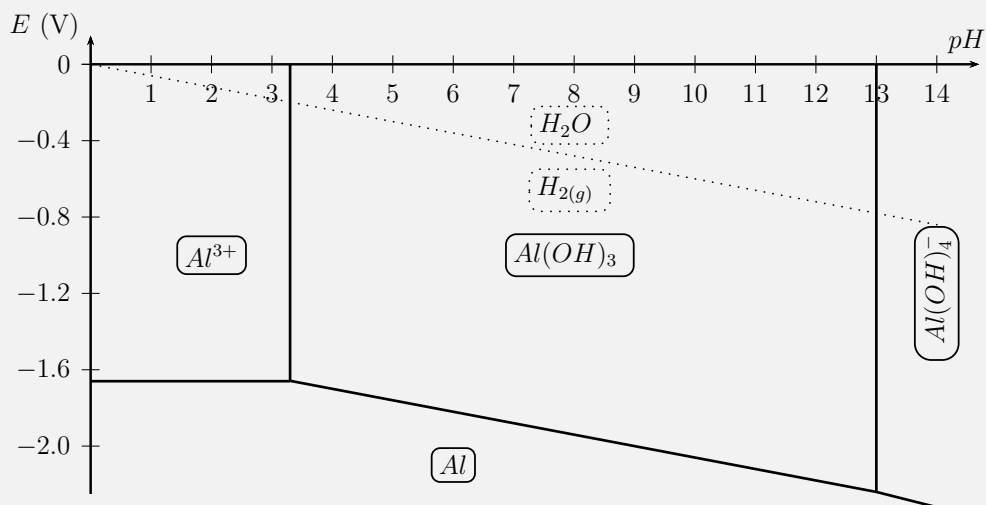
Applications directes du cours

Corrosion

Question 6 Interpréter les quatre observations suivantes, à partir du diagramme $E - pH$ de l'aluminium et en donnant l'allure des courbes $i - E$.

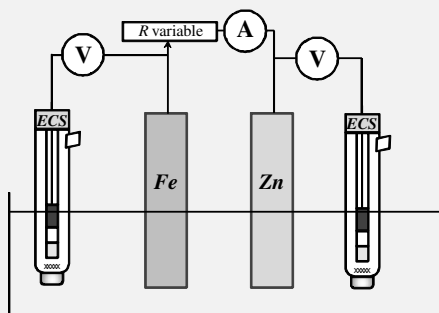
- ① Aucune réaction apparente ne se manifeste sur un fil d'aluminium non décapé plongé dans une eau désaérée.

- ② Ce fil décapé est plongé dans une solution HCl à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, un faible dégagement gazeux se produit.
- ③ En touchant dans la solution acide le fil par un clou en fer, le dégagement gazeux s'intensifie sur le clou avec disparition progressive du fil d'aluminium ; le fer lui n'est pas attaqué. $E^\ominus(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$.
- ④ Lorsque le fil d'aluminium est plongé dans de la soude concentrée, il se forme un abondant dégagement gazeux.



Rq $Al(OH)_3$ se déshydrate selon $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$, l'alumine Al_2O_3 est un isolant électrique, on parle de passivation.

Question 7 La vitesse de corrosion du zinc peut être déterminée par le montage suivant. Les courbes $i - E$ sont tracées en faisant débiter la pile de corrosion dans une résistance, les ddp V sont mesurées par rapport à deux électrodes de référence identiques (ECS). Construire le diagramme courant-potentiel permettant de déterminer le courant de corrosion et le potentiel de corrosion. En déduire la masse de zinc corrodé en une journée ($\mathcal{M}(Zn) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).



| | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $ i $ (μA) | 4 | 14 | 39 | 61 | 120 | 150 |
| V_{Fe} (V) | -0,800 | -0,850 | -0,910 | -0,940 | -0,990 | -1,000 |
| V_{Zn} (V) | -1,07 | -1,04 | -1,01 | -1,00 | -0,990 | -0,989 |

Électrolyse

Question 8 Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites. Un compte rendu d'expérience indique :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 mn
- Masse finale : 32,051 g

Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ? $\mathcal{M}_{Ni} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\rho_{Ni} = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Question 9 — Raffinage électrolytique du cuivre par le procédé à anode soluble

Une électrode de cuivre métallurgique impur (impuretés argent et nickel) constituant l'anode et la cathode en cuivre pur plongent dans une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4 à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et d'acide sulfurique ($pH = 0$). La tension d'électrolyse doit rester faible aux bornes de la cuve. Les ions sulfate sont électroinactifs. Expliquer le principe de cet électroaffinage.

Calculer l'énergie (en kWh) consommée par tonne de métal raffiné pour une tension d'électrolyse de 0,3 V. $\mathcal{M}_{Cu} = 63,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

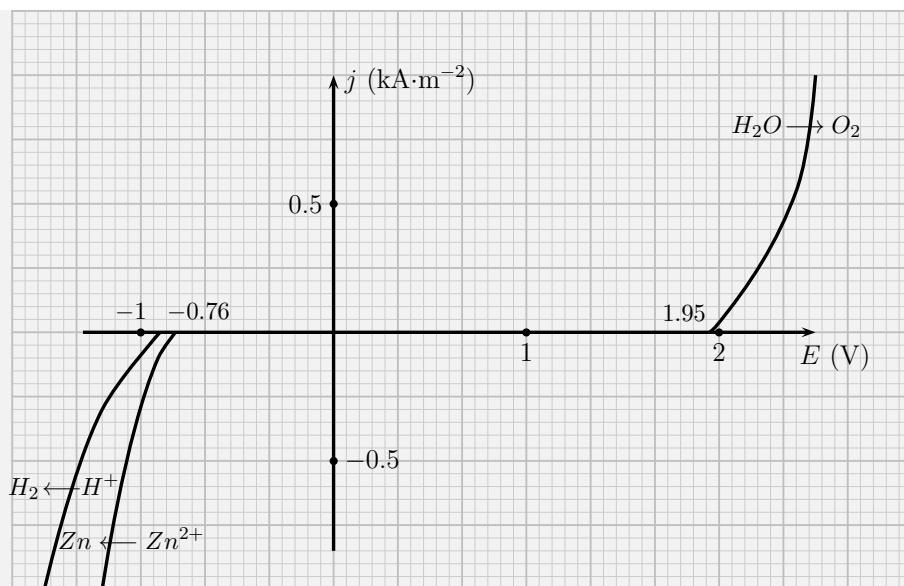
$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

Question 10 — Hydrométallurgie du zinc : électrolyse

Une solution de sulfate de zinc à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est acidifiée par de l'acide sulfurique ($pH \approx 0$) dans une cuve en ciment revêtue de PVC, puis elle est électrolysée entre une cathode en aluminium et une anode en plomb. Les ions sulfate SO_4^{2-} sont supposés électroinactifs. Quelle est la réaction attendue d'un point de vue thermodynamique ?

En exploitant la courbe $j - E$ donnée, écrire la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu. Quelle doit être la ddp appliquée pour avoir une densité de courant $j = 500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$? En réalité cette ddp est voisine de 3,5 V. Expliquer la différence. Justifier la nécessité de purifier l'électrolyte avant électrolyse.

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$



Questions de réflexion – Chimie pratique

Question 11 Analyser le fonctionnement thermodynamique d'une électrolyse. En déduire que les surtensions sont liées à l'irréversibilité du processus.

Question 12 Une canalisation en acier enterrée passant d'un sol sablonneux à un sol argileux se corrompt. Où et pourquoi ?

Question 13 Qu'est-ce que la corrosion cavernuse ?

Question 14 La coque d'un bateau est généralement en acier alors que son hélice est en bronze. Pourquoi de la corrosion peut-elle apparaître ? À quel endroit ?

Question 15 Montrer que, lorsqu'il se forme une pile de corrosion galvanique, la vitesse de corrosion est d'autant plus grande que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Comment doit-on choisir un alliage de soudure de l'acier ?

Question 16 Les boîtes de conserve sont en fer blanc (tôle de fer protégée d'une couche mince d'étain). Quel est le rôle de l'étain ? À quoi est dû le phénomène de « gonflement des boîtes ». Pourquoi la durée de vie des boîtes en fer blanc est-elle néanmoins excellente ? $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$

Question 17 La Statue de la Liberté est faite en bronze (alliage cuivre-étain) et sa patine verte est due à la formation de brochantite $Cu_4(OH)_6(SO_4)$, solide qui assure un film protecteur. Une autre phase non protectrice nommée antlérite (constituée des mêmes ions et de composition atomique : 18,75 % en Cu ; 6,25 % en S ; 25 % en H) a été mise en évidence. Expliquer alors la corrosion de la statue (présence de traînées vertes à la base). Quelle peut en être la cause ?

Question 18 L'anodisation de l'aluminium permet de recouvrir l'aluminium d'une couche protectrice d'alumine $Al_2O_{3(s)}$ par électrolyse d'une solution sulfurique entre une anode d'aluminium et une cathode de graphite. Écrire le bilan de l'électrolyse. La couche d'alumine obtenue a une structure poreuse et le vieillissement de l'alumine conduit à l'alumine hydratée $[Al_2O_3, 3H_2O]_{(s)}$. Expliquer alors comment obtenir l'aluminium coloré utilisé pour la fabrication des huisseries métalliques.

$$\mu(Al_2O_{3(s)}) = 3,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^3 ; \mu([Al_2O_3, 3H_2O]_{(s)}) = 2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^3 ; M_{Al_2O_3} = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Question 19 Qu'est ce que la rouille ? le vert de gris ?

Question 20 Qu'est ce que l'acier inoxydable, dit inox ?

Question 21 Déterminer le nombre d'anodes de protection nécessaires pour protéger pendant au moins 10 ans un tuyau en fer enterré de longueur 45,7 m, de diamètre 0,115 m et dont seulement 5 % de la surface est en contact direct avec le sol. On dispose d'anodes de magnésium de 3,6 kg qui peuvent libérer 1000 A·h par 0,90 kg de métal. Le fer demande $j = 11 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ pour être protégé contre la corrosion dans un sol de résistivité $1000 \Omega\cdot\text{cm}$.

Question 22 La résistance mécanique du béton (ciment + sable + granulats) est accrue en insérant des armatures en fer avant la prise (béton armé). Expliquer pourquoi la corrosion de ces armatures se développe au cours du temps.

Question 23 Pourquoi les toits de Paris sont-ils gris ?

Question 24 Qu'est-ce que la parkérisation ?

Question 25 Pourquoi la corrosion est elle plus intense en milieu marin qu'en eau douce ?

Question 26 Pourquoi est-il préférable de laver son véhicule après un séjour au ski ?

Question 27 Lorsqu'on dépose une goutte d'eau sur une plaque de fer préalablement décapée, un dépôt de rouille se forme à la périphérie de la goutte et la plaque est altérée au centre de la goutte. Interpréter ce phénomène en distinguant les réactions électrochimiques des réactions chimiques.

Question 28 Le comportement d'un film d'oxyde par rapport au substrat métallique se caractérise à l'aide d'un coefficient Δ appelé rapport de Pilling-Bedworth, défini comme le rapport du volume molaire de l'oxyde formé à celui du métal consommé. Ce rapport Δ doit être supérieur à 1 et le plus proche possible de 1 pour que l'oxyde offre une protection convenable au métal. Commenter ce résultat et indiquer le métal le mieux protégé par son oxyde parmi le magnésium, le nickel et le niobium.

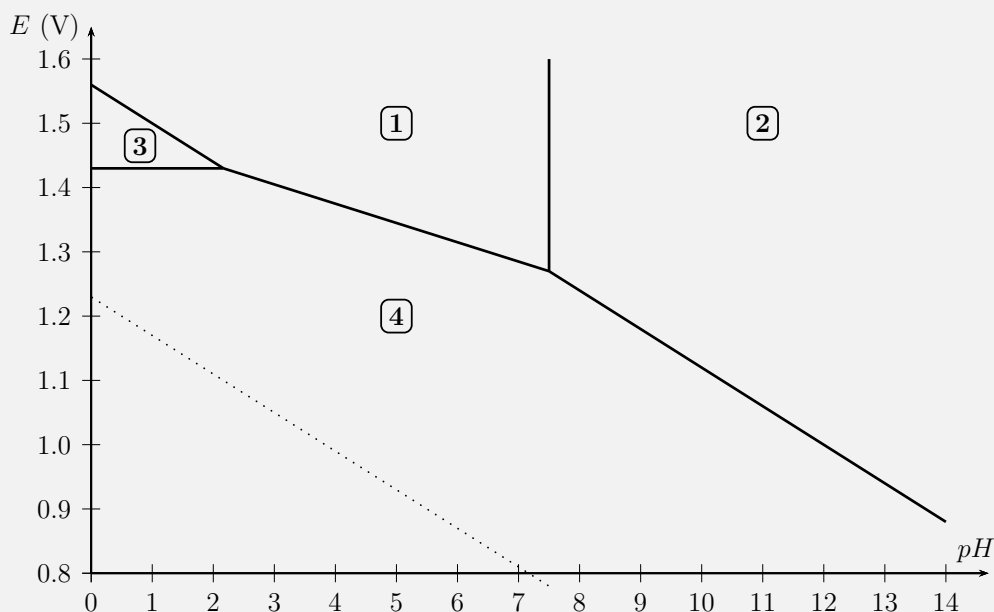
Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O : 16,0 ; Mg : 24,3 ; Ni : 58,7 ; Nb : 92,9

Masses volumiques ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) : $Mg_{(s)}$: 1740 ; $Ni_{(s)}$: 8900 ; $Nb_{(s)}$: 8570 ; $MgO_{(s)}$: 3580 ; $NiO_{(s)}$: 6670 ; $Nb_2O_5_{(s)}$: 4470

Exercices

Question 29 — Préparation du dichlore par le procédé à cathode de mercure

Le diagramme $E - pH$ du chlore est tracé, à 298 K, pour une concentration de chaque espèce dissoute égale à $c_T = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en se limitant aux espèces Cl^- , $Cl_{2(aq)}$, $ClOH$ et ClO^- .



- 1) Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Commenter.
- 2) À partir du diagramme déterminer $pK_A(ClOH/ClO^-)$.
- 3) Déterminer la frontière **3**/**4**.