

Courbes I = f(V) (corrigé)

1. Lorsque $j = 0$, le système est à l'équilibre, le potentiel d'équilibre est calculable par la formule de Nernst :

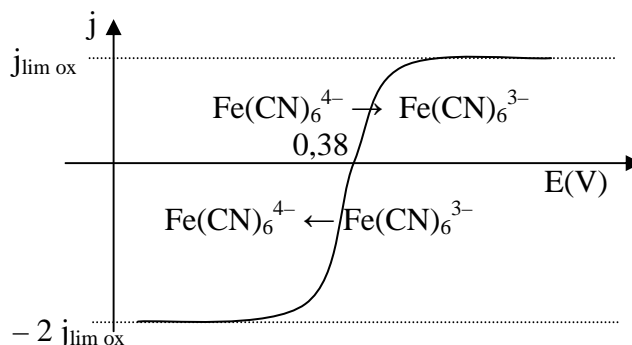
$$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e^- = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$$

$$E_{\text{éq}} = 0,36 + 0,061 \log[\text{Fe(CN)}_6^{3-}]/[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]$$

$$= 0,36 + 0,06 \log 2 = 0,38 \text{ V.}$$

La vague d'oxydation est limitée par la diffusion du réducteur, $j_{\text{lim ox}} = k[\text{Fe(CN)}_6^{4-}]$, la vague de réduction est limitée par celle de l'oxydant :

$$j_{\text{lim red}} = -k[\text{Fe(CN)}_6^{3-}] = -2 j_{\text{lim ox}}$$



Courbe intensité-potential du système
 $\text{Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-}$

Rq : $j = i / S$ donc on retrouve la même allure de courbe que pour $i = f(V)$

Rq : $k_{\text{red}} = k_{\text{ox}}$ revient à dire que $D_{\text{red}} = D_{\text{ox}}$

2. La réaction d'oxydation d'un métal par un acide a pour équation-bilan : $M + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons M^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$.

Pour qu'elle soit thermodynamiquement possible il faut que : $E(M^{2+}/M) < E(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}))$.

Assimilons $E(M^{2+}/M) \approx E^\circ(M^{2+}/M)$ et à $\text{pH} = 0$, $E(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = -0,06 \text{ pH} = 0$. Le platine ne sera pas attaqué. Les autres métaux peuvent l'être sans préjuger de la vitesse de la réaction.

Pour que la réaction soit cinétiquement favorisée, il faut que : $E(M^{2+}/M) < E(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) + \eta_{\text{c0}}$.
Seul le fer remplit cette condition.

3. Mesure d'un courant de corrosion par les méthodes de Tafel

a) Corrosion du fer

La solution est désaérée donc l'espèce responsable de la corrosion du fer est le proton (ou l'eau).

La réaction d'oxydation du Fer en cation Fe^{2+} s'écrit : $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$

La réaction de réduction du proton s'écrit : $2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

Le potentiel thermodynamique du couple Fe^{2+}/Fe s'écrit : $E_{\text{th}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]$
soit, en prenant arbitrairement une concentration en Fe^{2+} égale à $10^{-6} \text{ mole L}^{-1}$ (convention de Pourbaix) : $E_{\text{th}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,62 \text{ V/ENH}$

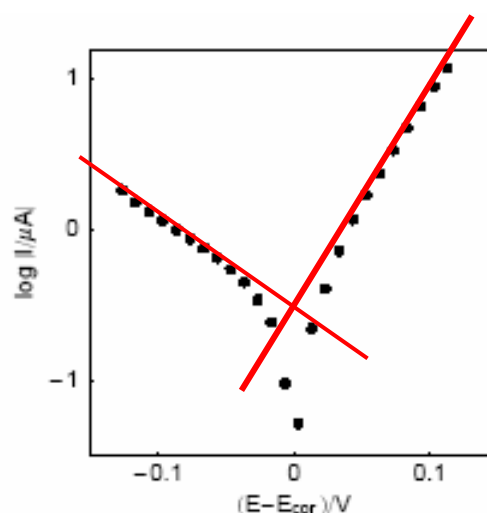
Le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 est donné, lorsque $P(\text{H}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$, et $\text{pH} = 1$, par :
 $E_{\text{th}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06 \log[\text{H}^+]$
 $= E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} = -0,059 \text{ V/ENH}$

$E_{\text{th}}(\text{H}^+/\text{H}_2) > E_{\text{th}}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ donc l'électrode de fer est corrodée par le proton (règle du gamma) selon la réaction bilan : $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ sans préjuger de la vitesse de la réaction.

b) Méthode de Stern

La relation de Stern est écrite :

$$I = I_{\text{cor}} \left[\exp(E - E_{\text{cor}})/b_a - \exp-(E - E_{\text{cor}})/b_c \right] \quad (1)$$



On peut linéariser par partie ce que fait le graphe de droite en traçant logI.

Le courant de corrosion se détermine (en posant $I_{ox} = -I_{red}$ comme dans le cours) ou ici à l'intersection des deux droites de Tafel dans la représentation semi-logarithmique de la figure.

On trouve : $I_{cor} = 0,31 \mu A$ et $j_{cor} = I_{cor}/S = 40 \mu A cm^{-2}$

Les pentes des droites de Tafel ont pour expressions : $p_a = 1 / \ln(10) b_a$, $p_c = -1 / \ln(10) b_c$

On trouve à l'aide de la figure : $p_a = 13,3 V^{-1}$, $p_c = -6,31 V^{-1}$

d'où l'on déduit : $b_a = 0,033 V$, $b_c = 0,069 V$

Les relations qui existent entre b_a et β_a , ainsi qu'entre b_c et β_c s'écrivent : $\beta_a = \ln(10)b_a$, $\beta_c = \ln(10)b_c$

On trouve donc : $\beta_a = 0,076 V$, $\beta_c = 0,16 V$

c) Épaisseur de métal corrodé

L'épaisseur de métal consommé par heure d'immersion de l'électrode dans la solution considérée, en supposant la corrosion uniforme et constante dans le temps, est donnée par :

$$e = j_{cor} M(Fe) t / 2 F \rho(Fe) \approx 5,7 \cdot 10^{-6} cm = 0,057 \mu m$$

Le nombre de moles de protons consommés par heure d'immersion est donné par :

$$n(H^+) = I_{cor} t / F = 0,31 \cdot 10^{-6} \times 3600 / 96485 = 1,4 \cdot 10^{-8} mole$$

ce qui correspond à une variation de concentration dans la solution de :

$$\Delta(H^+) = n(H^+) / V = 1,4 \cdot 10^{-7} mol.L^{-1}$$

Cette valeur est bien trop faible pour provoquer une variation de pH mesurable, compte tenu du pH initial (pH = 1) de la solution.

4. Attaque acide d'un fil d'aluminium

La valeur très négative du potentiel standard de l'aluminium montre que, tant à pH = 7 qu'à pH = 1, ce métal doit réduire l'eau avec dégagement d'hydrogène :

$Al + 3 H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3/2 H_2$. Cette étude thermodynamique ne préjuge pas de la vitesse de la réaction.

Observation :

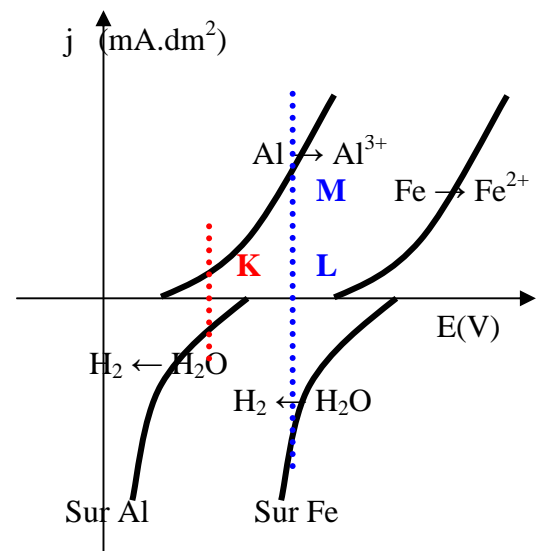
à pH = 7 et à pH = 1, l'aluminium présente un fort retard cinétique pour son oxydation. Le couple Al^{3+} / Al est lent, ce qui s'explique structurellement par la formation d'un film superficiel et solide d'alumine, isolant qui bloque les échanges. L'aluminium ne réduit l'eau que lorsque, par attaque acide ou basique, cette couche d'oxyde a disparu.

L'aluminium est donc un métal fortement passivé.

Quand cette passivation est insuffisante, on procède à une suroxydation, d'où le terme d'aluminium anodisé.

Il faut simplement pour réussir la manipulation que l'eau soit bien désaérée, par exemple par barbotage d'azote ; sinon le rôle oxydant de l'oxygène de l'air apparaît, comme on le verra plus loin.

Sur les courbes les conditions de fonctionnement correspondent à la verticale au point K : l'attaque est faible, imperceptible.



La surtension de dégagement du dihydrogène sur le fer est particulièrement faible, et la courbe correspondante est moins déplacée vers les potentiels négatifs que dans le cas de l'aluminium. Les conditions de fonctionnement correspondent donc à la verticale construite au point L.

L'eau y est nettement réduite, les bulles d'hydrogène apparaissent sur le fer, et non sur l'aluminium. L'aluminium métallique est oxydé : le courant d'oxydation se lit sur le segment LM.

Mais le fer n'est pas du tout attaqué. En L, le courant anodique correspondant à l'oxydation du fer est nul.

On retrouve ici les procédés de lutte contre la corrosion associant à un métal un métal plus réducteur, comme l'aluminium ou le zinc : électrodes de zinc des navires, zinc galvanisé des fils et ustensiles.

5. À partir des valeurs des potentiels standard redox des couples :

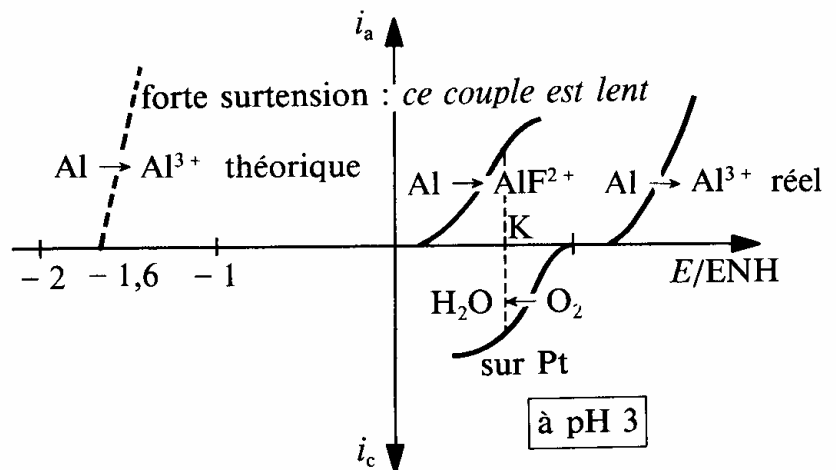
$\text{Al}^{3+} / \text{Al} : -1,66 \text{ V} ; \text{H}^+ / \text{H}_2 : 0 \text{ V}$ et $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : 1,23 \text{ V}$,

on pourrait s'attendre à de fortes oxydations de l'aluminium, par l'eau et par le dioxygène dissous. On sait que la couche d'alumine empêche ces réactions ce qui renvoie la courbe Al^{3+}/Al vers des potentiels très supérieurs au potentiel standard : la surtension de l'aluminium est considérable.

L'introduction d'ions F^- entraîne la complexation de l'aluminium : $\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}^{2+} \quad K = 10^6$
ce qui a deux effets :

- thermodynamiquement le potentiel standard du couple $\text{AlF}^{2+}/\text{Al}$ est déplacé vers les potentiels encore plus négatifs, donc vers la gauche sur les courbes ;

- cinétiquement la complexation facilite l'attaque du film d'oxyde, et fait cesser la passivation. Les deux effets se conjuguent pour renvoyer la courbe d'oxydation de l'aluminium loin vers les potentiels faibles.



De ce fait la réaction d'oxydation est possible. Comme elle cesse dès que le barbotage d'azote élimine l'oxygène, c'est lui le véritable oxydant, ce qui permet de positionner l'ensemble des courbes sur la figure.

La réaction s'écrit : $2 \text{Al} + 3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{F}^- \rightleftharpoons 2 \text{AlF}^{2+} + 9 \text{H}_2\text{O}$.

6.

a) On voit d'après les potentiels standard fournis que Pb peut s'oxyder en Pb^{2+} ; c'est l'oxydation la plus "facile" car le potentiel standard est le plus petit. L'oxydant peut être soit par H^+ soit par O_2 puisque l'électrolyte n'est pas déaéré. Le choix du plomb semble donc peu judicieux.

b) Commentaire de la courbe a) :

Lorsque l'électrode fonctionne en cathode, le courant est négatif, on reconnaît la réduction de l'eau en dihydrogène avec le mur du solvant.

Puis lorsque le potentiel augmente, on voit un courant d'oxydation positif vers $E = 0,6 \text{ V}$. On en déduit que Pb s'oxyde en PbO_2 . PbO_2 est un oxyde solide qui se dépose à la surface de l'électrode. Lorsque l'électrode est entièrement recouverte, l'oxydation s'arrête et le courant devient nul. Il y a passivation. Ce phénomène de passivation confirme que l'oxydation $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$ se fait et pas $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$; on peut supposer que l'oxydation en ion plomb présente une très forte surtension.

Enfin lorsque $E > 2 \text{ V}$, on voit l'oxydation de l'eau sur l'électrode.

La passivation de l'électrode permet son emploi dans les électrolyses.

c) Commentaire de la courbe b) :

En présence de sel, on voit que l'oxydation du plomb se fait vers $-0,2 \text{ V}$ ce qui correspond à $\text{Pb} \rightarrow \text{PbCl}_2$. On observe une passivation qui n'est pas efficace puisque pour $E > 1,5 \text{ V}$ on observe $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$. Au

final l'électrode en plomb est consommée. Il faut donc éliminer les ions chlorure lors d'une électrolyse utilisant une anode en plomb.

7. Electrolyse de ZnSO_4

densité de courant $j = 700 \text{ A.m}^{-2}$ et rendement faradique de 90%.

- a) Choix de la cathode : si on utilise du platine, la réduction de l'eau se produit plus vite que celle des ions zinc donc pas de dépôt ou dépôt de qualité moindre (spongieux). Le choix d'une cathode en zinc ralentit la réduction de l'eau (surtension cathodique de $-1,0 \text{ V}$).
- b) Les impuretés non gênantes sont les ions manganèse dont la courbe de réduction est en dehors du domaine électrolytique de l'eau.
Les impuretés gênantes sont les ions cuivre et cadmium car ils se réduisent plus vite que les ions zinc.
- c) On va réaliser la cémentation des ions cuivre et cobalt c'est à dire introduire un métal plus réducteur pour les réduire de telle sorte que $\text{Cu}^{2+} + \text{M} = \text{Cu} + \text{M}^{2+}$ ou $\text{Cd}^{2+} + \text{M} = \text{Cd} + \text{M}^{2+}$.
Le choix de $\text{M} = \text{Zn}$ est astucieux car il génère des ions Zn^{2+} donc pas d'impuretés nouvelles.
- d) Masse de zinc déposée en 1 jour : $m_{\text{th}} = \frac{M \cdot q}{2F} = \frac{M I \Delta t}{2F} = \frac{M j S \Delta t}{2F}$
En tenant compte du rendement : $m_{\text{exp}} = \rho m_{\text{th}} = \rho \frac{M j S \Delta t}{2F} = 18,4 \text{ kg}$.