

TD CHIMIE N°2 - Courbes courant-tension

EXERCICE 1 : Attaque oxydante de l'aluminium

On réalise les expériences suivantes :

- Une plaque d'aluminium non décapée est plongée dans de l'acide chlorhydrique faiblement concentré : on n'observe pas de réaction.
- Une plaque d'aluminium non décapée est plongée dans de l'acide chlorhydrique concentré : on observe un dégagement gazeux assez faible après un temps assez long.
- Une plaque d'aluminium décapée est plongée dans de l'acide chlorhydrique concentré : on observe un dégagement gazeux.
- Une plaque d'aluminium décapée est plongée dans une solution de soude concentrée : on observe un abondant dégagement gazeux.

Interpréter ces trois expériences à l'aide des diagrammes ci-dessous :

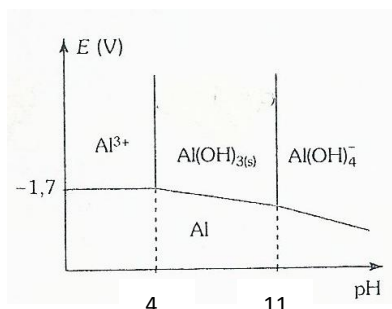
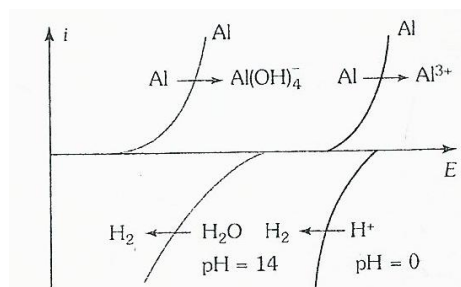


Diagramme E(pH) de l'Al



Couple H⁺/H₂ sur Al

EXERCICE 2 : Préparation de l'électrolyse du zinc (Mines-Ponts extrait)

12- Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potential relative au couple Zn^{2+}/Zn peut avoir des allures différentes (figure 4). Comment s'appelle le segment AB ? Expliquer sa présence (vous pourrez vous aider d'un schéma).

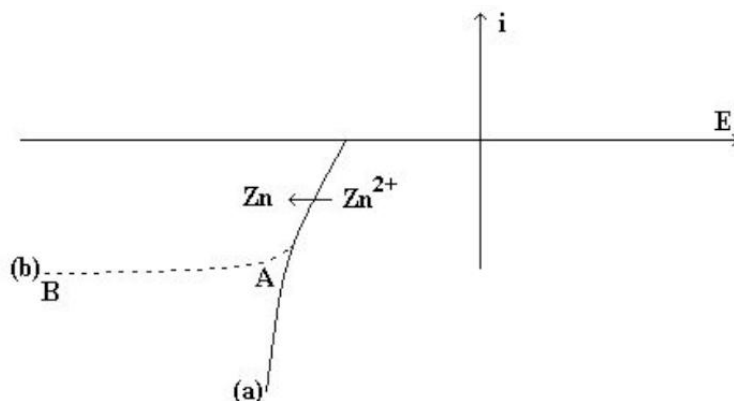


Figure 4 : courbes intensité-potential du zinc

- a) Zn^{2+} concentré
b) Zn^{2+} dilué

Compléter la courbe (b) pour une diminution du potentiel appliqué à l'électrode.

Données :

$$E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

$$E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

Après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.

13- Ecrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

14- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène. Justifier que l'on puisse facilement éliminer l'élément fer par ce procédé.

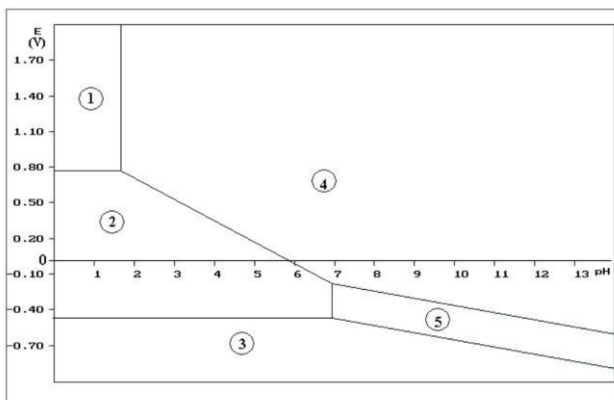


Figure 3 : diagramme potentiel-pH simplifié du fer

1 = Fe^{3+} ; 2 = Fe^{2+} ; 3 = Fe ; 4 = $Fe(OH)_{3(s)}$; 5 = $Fe(OH)_{2(s)}$

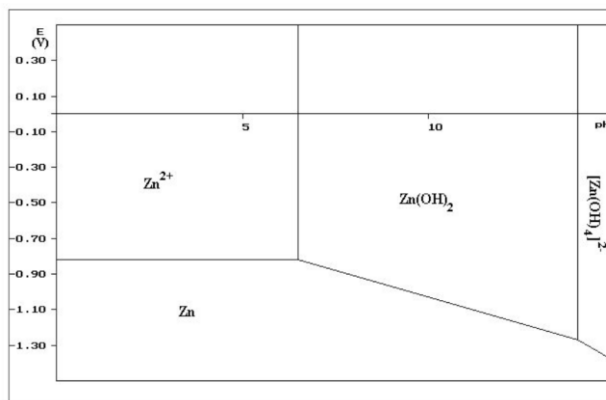


Figure 2 : diagramme potentiel-pH du zinc

Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes : Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

15- A l'aide de la figure 5, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

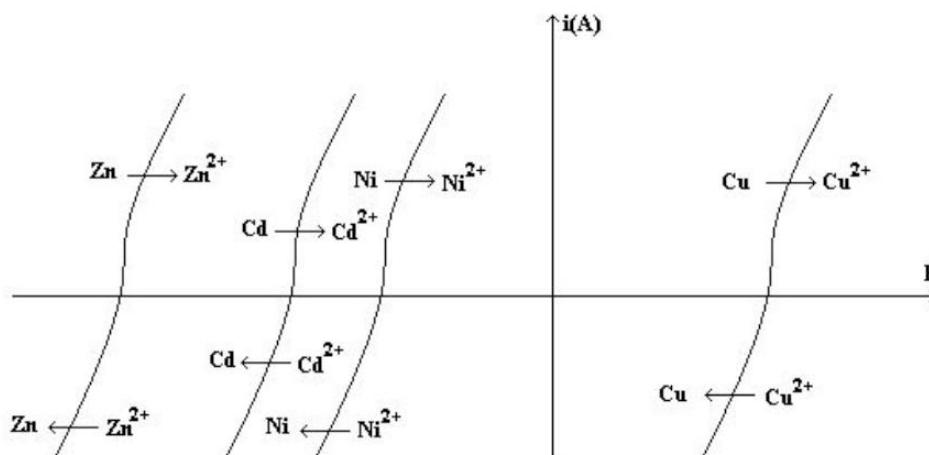
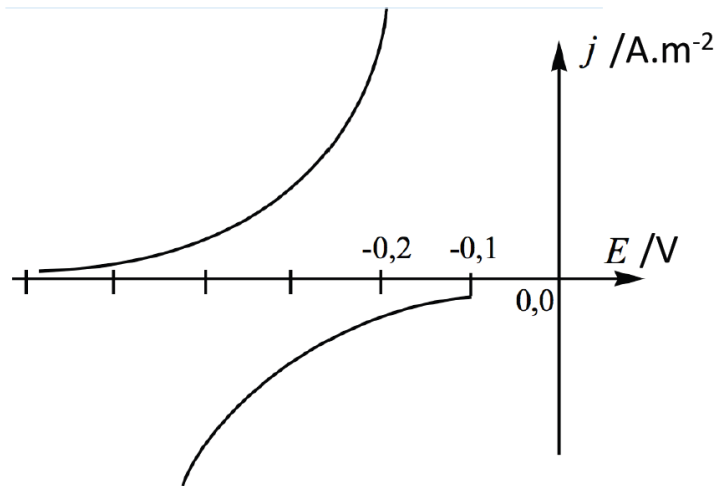


Figure 5 : courbes intensité-potential pour différents métaux

EXERCICE 3 : Corrosion d'un béton armé (Mines-Ponts PSI 2016)

La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potential. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



19- Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{cor} et de la densité de courant de corrosion j_{cor} .

Indiquer si ces courbes présentent un pallier de diffusion et pourquoi ?

Les valeurs de potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l'approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potentiel sont alors généralement des exponentielles et on a la relation $E = a + b \log|j|$.

On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en $A.m^{-2}$), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l'armature.

E / V	- 0,7	- 0,6	- 0,5	- 0,2	- 0,1	0,0
$\log j $	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

20- A partir d'une construction à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

La corrosion de l'armature d'un béton armé carbonaté se traduit par une réduction de l'épaisseur ou de la section transversale de l'armature dans le temps.

21- Exprimer la vitesse de réduction de l'épaisseur e (donnée par de/dt) en fonction de : la densité surfacique du courant de corrosion j_{cor} , la masse molaire M du fer, la masse volumique ρ du fer et la constante de Faraday F .

22- Application numérique: pour une densité du courant de corrosion égale à $1,0 \mu A/cm^2$, calculer la vitesse de réduction de l'épaisseur de l'armature en $\mu m/an$.

On donne :

- $M_{Fe} = 55 \text{ g/mol}$
- $\rho_{Fe} = 8000 \text{ kg/m}^3$
- $F = 96500 \text{ C}$