

# Electrochimie

Des expériences simples et faciles à faire, nullement dangereuses, montrent clairement le processus de la corrosion.

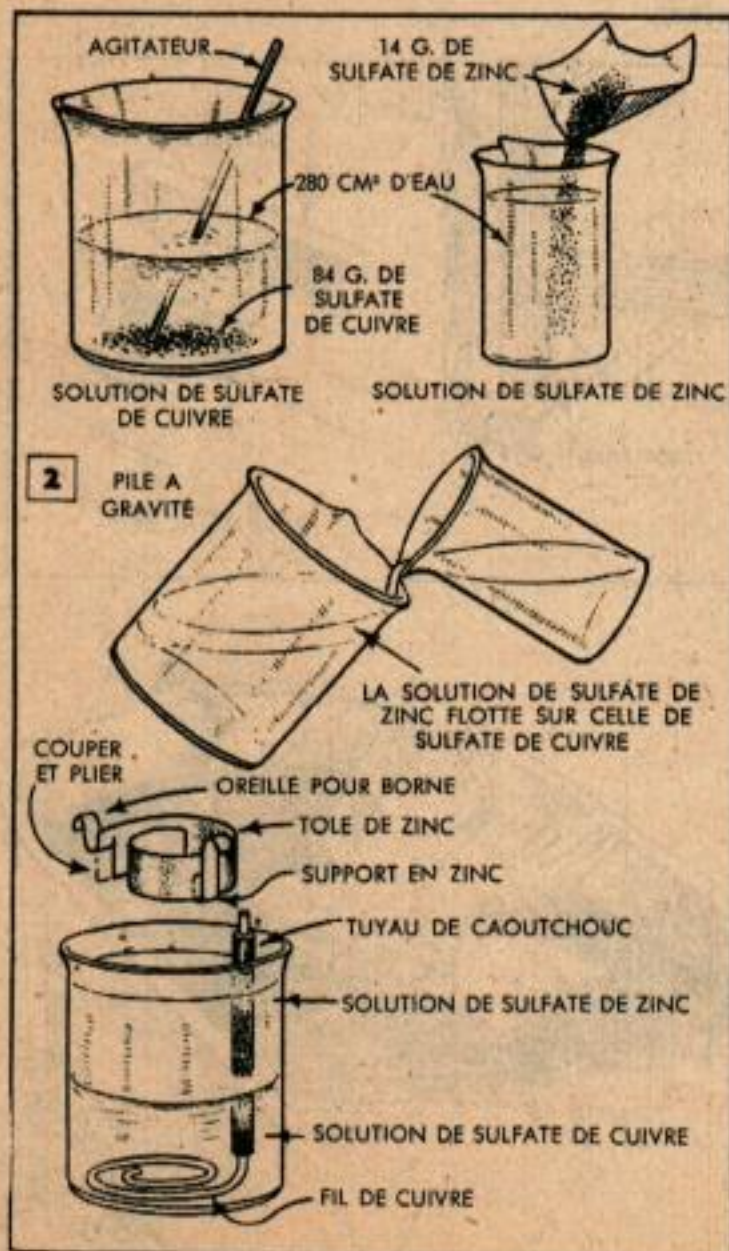


TABLEAU ①

Métaux dans l'ordre d'activité décroissante:

SODIUM  
MAGNÉSIUM  
ZINC  
FER  
NICKEL  
ÉTAIN  
PLOMB  
CUIVRE  
ARGENT

Ci-dessous, exemple d'une pile à gravité très simple. On la prépare en faisant dissoudre du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre dans un béccher contenant de l'eau et en plaçant des électrodes de cuivre et de zinc.



**B** IEN qu'ils ne présentent aucun caractère spectaculaire, les phénomènes électrochimiques jouent un rôle très important dans notre existence. Les applications sont en effet très nombreuses: lampes de poche, batteries d'automobiles, galvanoplastie, raffinage des métaux et enfin revêtements protecteurs ou décoratifs des métaux. Mais l'électrochimie explique aussi pourquoi les métaux se corrodent. On peut agir sur ces phénomènes et s'en servir pour lutter contre la corrosion.

Une pile électrique consiste en deux métaux quelconques plongés dans une solution conductrice. Les combinaisons de métaux pouvant donner lieu à des effets utilisables pratiquement, sont en nombre relativement petit, si l'on veut avoir des effets appréciables. Une pile à gravité peut être construite avec du cuivre et du zinc. La fig. 2 montre comment on la construit. On dissout 85 g de sulfate de cuivre dans un béccher contenant 250 cm<sup>3</sup> d'eau. Sur cette solution, on fait flotter une solution de 14 g de sulfate de zinc dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau. On fait l'opération en inclinant le béccher et en versant le sulfate de zinc très lentement, afin de ne pas mélanger les deux liquides. On obtient ainsi deux couches superposées. L'électrode positive est faite avec un fort fil de cuivre rouge roulé en spirale comme sur la fig. 2 et reposant sur le fond du récipient. Un morceau de tuyau de caoutchouc isole le cuivre dans sa traversée de la solution de sulfate de zinc.

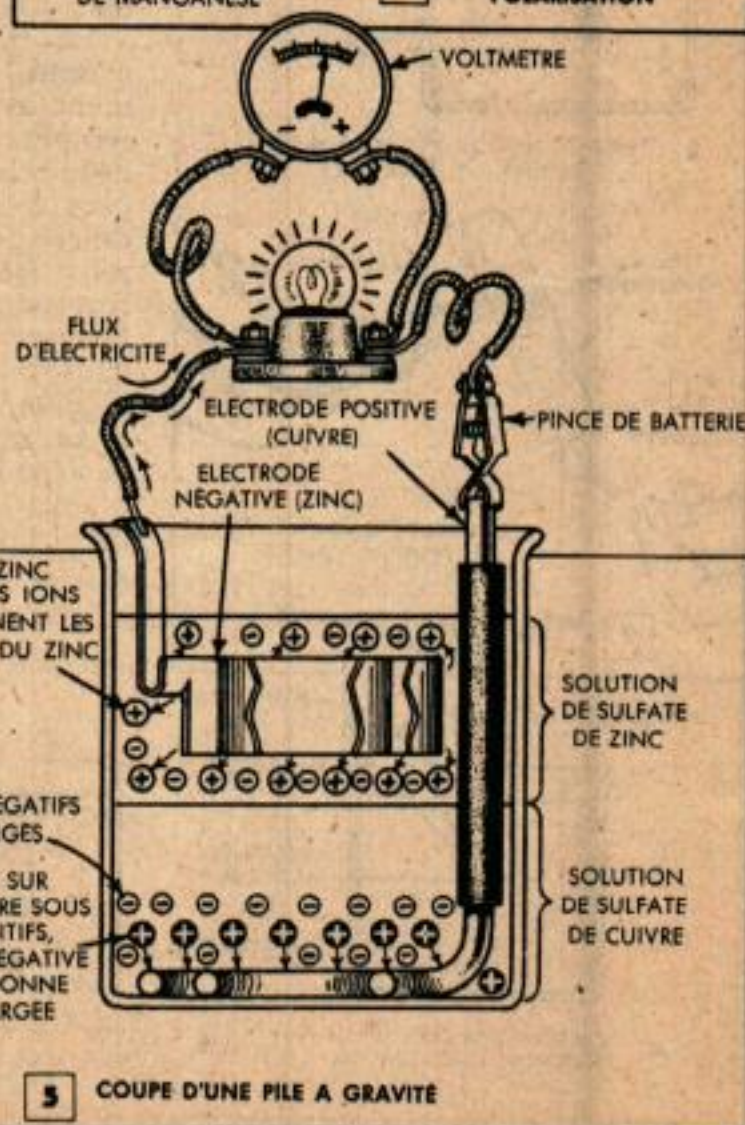
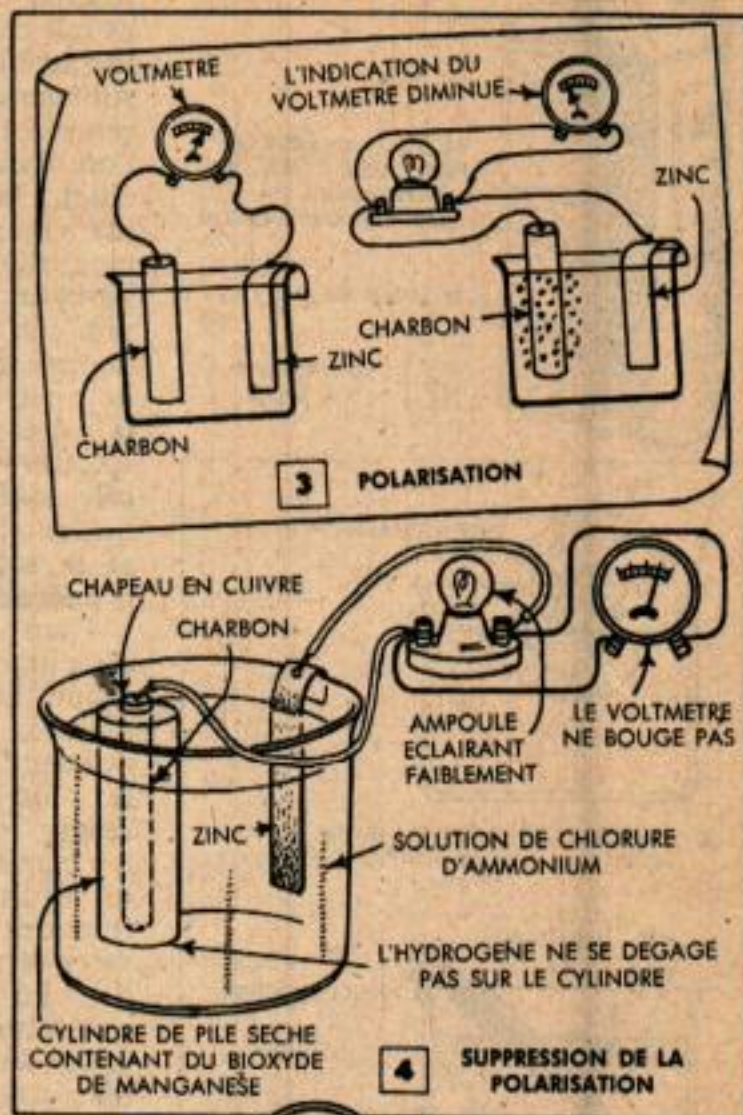
L'électrode négative est faite avec une spirale en tôle de zinc que l'on maintient suspendue, au milieu de la solution de sulfate de zinc, par des petits crochets de

# et Corrosion des Métaux

zinc, de verre ou de matière plastique. Le fil qui va au zinc sera soudé sur une petite oreille faite à l'extrémité de la spirale. Cet élément de pile a une tension propre de 1 V environ, par conséquent, si on relie une ampoule de la lampe de poche (fig. 5) elle s'allumera, mais ne donnera qu'une faible lumière rougeâtre. Un voltmètre indiquera une tension de 1 V.

Les piles à gravité sont les meilleures pour les applications dans lesquelles un courant uniforme est nécessaire, car le zinc se dissout continuellement et régulièrement. Lorsque la pile ne sert pas, il faut retirer le zinc. Si cela n'est pas possible, il faut installer, entre les bornes de la pile, une résistance en dérivation qui empêche dans une certaine mesure l'usure trop rapide du zinc. Lorsque la pile fonctionne (comme dans le cas de la fig. 5), le zinc de l'électrode négative se dissout lentement dans la solution, laissant un excès d'électrons négatifs sur l'électrode qui se trouve ainsi à un potentiel électrique différent de celui de l'électrode de cuivre. Les ions zinc dans la solution sont chargés positivement par suite de la disparition des électrons négatifs du zinc. Le cuivre se déplace dans la solution en allant vers l'électrode de cuivre, il prend les électrons de l'électrode, ce qui donne à cette dernière une charge positive. Lorsque les deux électrodes sont reliées à une ampoule à incandescence, le courant d'électrons passe dans le fil par suite de la différence de potentiel entre les deux pôles de la pile. C'est ce flux d'électrons qui constitue le courant électrique. Ce flux supprime le déséquilibre électrique entre les deux électrodes, ce qui permet à la réaction de continuer et de fournir les électrons nécessaires au maintien du courant. Lorsque la lampe est débranchée, ces actions s'arrêtent automatiquement, par suite du déséquilibre électrique qui s'établit entre les électrodes.

Beaucoup d'électrodes ne donnent pas grand chose, parce que les réactions chimiques s'arrêtent d'elles-mêmes. Cet arrêt s'appelle la polarisation. Par exemple, dans la fig. 3, on voit une pile constituée par une lame de zinc et un charbon provenant d'une pile sèche placés dans une solution de chlorure d'ammonium (60 g dans 500 cm<sup>3</sup>). Un voltmètre placé entre les bornes des électrodes indique pendant quelques instants une tension de 1,5 V, une ampoule électrique brille de moins en moins à mesure, d'ailleurs, que le voltmètre donne des indications plus faibles. En même temps, on voit de



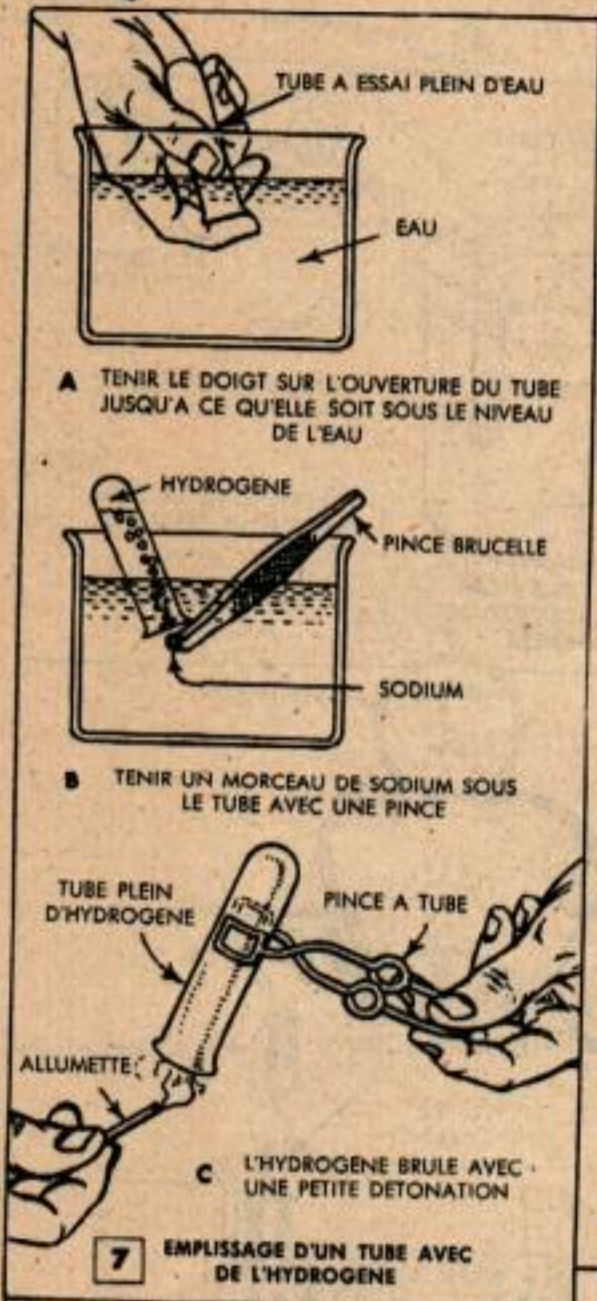


finies bulles d'hydrogène se former sur le charbon. Cet hydrogène, un des produits des réactions chimiques qui ont lieu dans la pile, recouvre le charbon et fait cesser le fonctionnement de la pile, On évite cet inconvénient en entourant le charbon de certaines substances oxydantes dites «dépolarisantes». Si l'on remplace le charbon nu par tout le dispositif que l'on trouve dans une pile sèche (dont on enlève le zinc), la pile continue à fonctionner (fig. 4). Le manchon qui se trouve à l'intérieur du cylindre de zinc des piles sèches est formé d'un mélange de bioxyde de manganèse et de charbon et, dans la pile, le bioxyde de manganèse oxyde l'hydrogène et donne de l'eau. L'hydrogène ne se dégage pas et ne peut donc empêcher le passage du courant, la polarisation ne se produit pas et la force électromotrice de la pile ne baisse pas. Dans la pile sèche (fig. 6), le zinc a la forme d'un cylindre dans lequel est placé le manchon positif et la solution conductrice se présente sous la forme d'une gelée.

Dans toutes les piles, le métal actif, celui qui se dissout, est le métal du pôle négatif. La table indique l'ordre décroissant des activités relatives des métaux usuels. Les expériences des fig. 7 et 8 donnent une idée concrète de ces activités. Le métal le plus actif, le sodium, se dissout très vite et réagit très vigoureusement avec l'eau. On ne doit le manier qu'avec précaution. Ne pas en prendre un morceau plus gros qu'un petit pois et le tenir toujours avec des pinces. Le gaz qui se dégage dans cette réaction est de l'hydrogène et on peut le recueillir dans un tube à essai (fig. 7). On l'enflamme ensuite avec une allumette que l'on présente à l'ouverture du tube. Le sodium est tellement actif qu'on ne peut l'utiliser dans une pile.

La fig. 8 montre que les métaux moins actifs, comme le magnésium, ne réagissent que très lentement avec l'eau et il faut un temps énorme pour remplir le tube à essai même en opérant avec de l'eau chaude. Le zinc, encore moins actif, ne réagit plus avec l'eau, mais seulement avec de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique (esprit de sel). Le cuivre et l'argent encore plus inactifs, ne réagissent pas avec l'acide chlorhydrique dilué. Comme l'électrode négative est celle qui se dissout dans la pile, il est facile de voir pourquoi le métal le plus actif de la pile, avec sa plus grande facilité à se dissoudre, constitue toujours le pôle négatif de la pile.

Plus les deux métaux sont éloignés dans la liste donnée par la fig. 1, plus grande est leur activité et plus grande est la tension de l'élément



pile. En utilisant différents couples de métaux et différentes compositions de solution, on obtient des piles qui diffèrent par leur tension, leur résistance, etc. Par exemple, le fer ou le magnésium peuvent être mis à la place du zinc dans la pile au zinc et au charbon entouré de bioxyde de manganèse. Le fer donne une tension plus faible et le magnésium une plus forte. Mais ce dernier métal ne s'emploie pas, car il a le défaut de se dissoudre trop rapidement, lorsque la pile ne sert pas, ce qui fait que cette dernière n'a que trop peu de durée.

Les couverts en argent ternis peuvent être rénovés par un traitement très simple qui est une application des actions électrochimiques. Les couverts sont placés dans un récipient en aluminium contenant une solution bouillante de carbonate de sodium (cristaux, dans le langage des ménagères). Les taches sombres sur l'argent ne sont que du sulfure d'argent. Le sulfure d'argent se transforme en argent, lorsque tout le sulfure est ainsi décomposé, l'hydrogène commence à se dégager sur la surface des objets. Ainsi, il n'y a pas de perte d'argent, comme cela se produit nécessairement au cours d'un polissage et il n'y a pas de rayures à craindre. L'aluminium du récipient se dissout un peu, mais comme le traitement ne dure que quelques minutes, la corrosion du récipient n'est pas à craindre. Il faut qu'il y ait contact entre l'argent et l'aluminium pour que le courant passe de l'un à l'autre des métaux.

Dans de nombreux cas, les attaques des pièces métalliques sont dues à des effets de piles se formant par suite d'actions électrochimiques. Toutes les fois que deux métaux différents sont en contact dans un endroit humide, une pile électrique se produit. La tension de cette pile est plus ou moins élevée selon la nature des métaux en contact et celle de la solution qui est de l'eau plus ou moins acide (jus de fruits) ou saline (sel de cuisine). Comme dans toute pile, le métal le plus actif se dissout ou se corrode. Le tuyau d'acier de la fig. 9 se corrode, car il est plus actif que le cuivre du robinet. On notera que les bulles de gaz se dégagent sur le cuivre et que le courant va du tuyau vers le robinet.

Il est important de savoir quel est le métal qui se corrode. Par exemple, lorsqu'un plat de fer blanc ou étamé s'abîme (fig. 10), l'acier se corrode. L'étain est un excellent protecteur contre la corrosion de l'acier, mais s'il vient à s'user, l'acier est attaqué et à une vitesse qui va croissant, car il constitue une pile avec l'étain. Un autre revêtement, le zinc, exerce une action protectrice, même s'il est perforé accidentellement. La fig. 11 montre pourquoi le zinc, qui est plus électronégatif ou actif, que le fer se dissout, tandis que le fer de l'acier reste intact. C'est là l'explication de l'emploi universel du zinc dans la « galvanisation » des pièces d'acier.

