

Réf: L'oxydo-réduction
Jean Savazin, Michel Verdaguer
Ellipses, p 236

1.5. PASSIVATION ANODIQUE

L'enregistrement de la branche anodique de la courbe intensité-potentiel de métaux passivables permet de montrer la passivation de ceux-ci.

■ EXPERIENCE 4.1/7

Passivation du fer et du chrome

Produits et matériel

- solution $1,2 \text{ mol.l}^{-1}$ en nitrate de potassium, ajustée à $\text{pH} = 2,5$ à 3 à l'aide d'acide nitrique ; acide sulfurique 2 mol.l^{-1} .
- cellule d'électroanalyse ou équivalent ; électrode auxiliaire de platine ; électrodes de travail en fer (clous : cf. figure E4.9) et en chrome métallique ; électrode au calomel saturé.

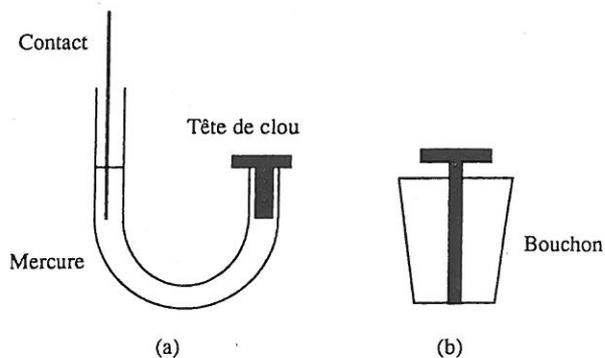


Figure E4.9

- appareil d'électroanalyse potentiostatique de type polarographe avec enregistreur ; à défaut, alimentation continue réglable, milliampèremètre possédant une gamme $100 \mu\text{A}$, voltmètre électronique, lame de zinc.

Mode opératoire

– *Passivation du fer* : placer la solution nitrique dans la cellule, y introduire les électrodes ; l'électrode de travail est en fer. Fixer la valeur initiale du potentiel imposé à l'électrode de fer vers $-0,8\text{V/ECS}$. Faire défiler vers les potentiels positifs (5 mVs^{-1}).

– *Passivation du chrome* : opérer de même en utilisant du chrome comme électrode de travail et la solution d'acide sulfurique comme électrolyte.

– *En l'absence de générateur potentiostatique, réaliser le montage électrique de la figure E4.10. La cathode est une lame de zinc, l'anode est la pointe limée d'un clou en fer. La surface de l'électrode de fer doit être très petite par rapport à celle de l'électrode de zinc. Augmenter progressivement la tension aux bornes du générateur et enregistrer les variations de l'intensité en fonction de la différence de potentiel entre l'électrode de fer et l'ECS.*

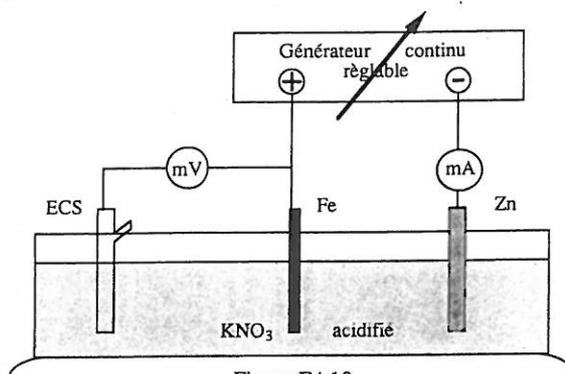


Figure E4.10

□ DISCUSSION

L'examen du diagramme potentiel-pH du fer (cf. chapitre 2) permet de prévoir, dans les conditions de pH de l'expérience, l'oxydation du fer en Fe^{2+} lorsque l'on augmente le potentiel, puis l'obtention de fer(III) à l'état de précipité.

La courbe intensité-potentiel (figure E4.11) présente une première partie d'intensité croissante, correspondant à l'obtention de Fe^{2+} . L'intensité tombe brusquement presque à zéro au delà d'une certaine valeur du potentiel dite potentiel de Flade : le fer est alors recouvert d'un film qui empêche son oxydation ultérieure ; il est passivé. Au delà, l'intensité croît à nouveau car il y a oxydation de l'eau en oxygène à la surface du film passivant.

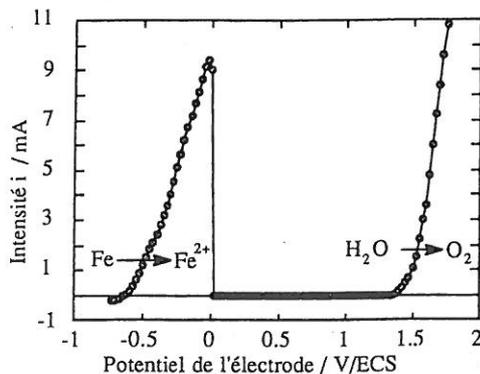


Figure E4.11 : potentiel de Flade

Le tracé de la courbe de polarisation sans potentiostat nécessite l'utilisation d'une contre-électrode dont le potentiel soit bien défini à courant nul, et peu sensible à l'intensité qui la traverse. Le choix du zinc comme matériau répond à la

première condition à cause de l'existence d'un potentiel mixte zinc / eau ; la seconde condition est remplie si l'on utilise une lame de zinc de surface très grande comparativement à celle de l'électrode de fer. Cependant, le potentiel de la contre électrode varie lorsque l'intensité passe de la valeur maximale à pratiquement zéro, au potentiel de Flade pour l'électrode de fer ; il en résulte qu'un domaine de potentiel au dessus du potentiel de Flade n'est pas accessible à l'expérience dans ces conditions. En effet (cf. figure E4.12), en augmentant progressivement la tension d'alimentation U , on arrive à un régime de fonctionnement représenté pour l'anode par le point A, pour la cathode par le point C. Une légère augmentation de U , δU , fait alors chuter l'intensité. Le point de fonctionnement de la cathode devient C' et celui de l'anode A'.

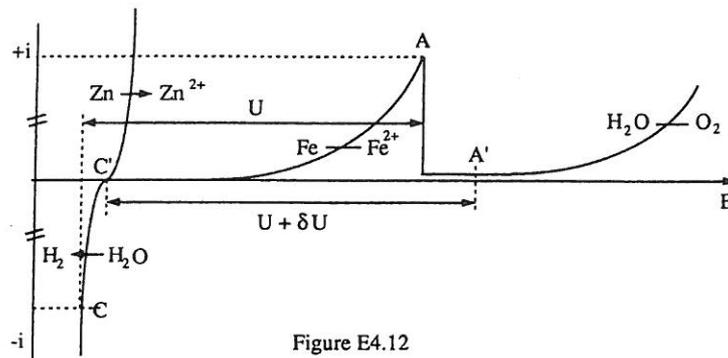


Figure E4.12

Dans le cas du chrome, le potentiel de Flade a une valeur de l'ordre de $-0,2V/ENH$, plus faible que dans le cas du fer. Cette valeur est également celle pour laquelle on observe la passivation des alliages fer-chrome contenant au moins 18% de chrome, ce qui explique l'utilisation de tels alliages comme aciers inoxydables.