

Exercices : 20 – Électrochimie

— Solutions —

A. Thermodynamique de l'oxydo-réduction

1. Pile à combustible

Réponses : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r G^\circ = -4\mathcal{F}E^\circ = -474 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 4\mathcal{F} \frac{\partial E^\circ}{\partial T} = -324 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = -571 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la tension de la pile est $U = 256 \times 0,7 = 179,2 \text{ V}$, l'intensité est $I = \frac{P}{U} = 111,6 \text{ A}$, 500 mol de dihydrogène correspond à $n_e = 1000 \text{ mol}$ d'électrons puisque $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, la charge correspondante est $Q = n_e \mathcal{N}_A e = 9,65 \times 10^7 \text{ C}$, la durée pour oxyder tout le dihydrogène est $\Delta t = \frac{Q}{I} = 8,65 \times 10^5 \text{ s}$, cela fait 240 h ou bien encore 10 jours pour 100 km, la vitesse est donc de l'ordre de $0,4 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$, le prototype n'est pas utilisable dans une voiture, il faudrait une intensité beaucoup plus forte.

2. Pile de Clark

Réponses : les demi-équations électroniques en jeu sont les suivantes (écrites ici dans le sens pour le fonctionnement en pile) : $\text{Zn}_s \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ et $\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{liq} + \text{SO}_4^{2-}$. On obtient les potentiels d'oxydoréduction standard attendus par : $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s}^\circ = \frac{\Delta_f G_{\text{Zn}^{2+}}^\circ}{2\mathcal{F}} = -0,76 \text{ V}$ et $E_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}/\text{Hg}_{liq}}^\circ = \frac{\Delta_f G_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ - \Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}}^\circ}{2\mathcal{F}} = 0,62 \text{ V}$. L'équation-bilan (EB) de la pile est $\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s} + \text{Zn}_s \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Hg}_{liq} + \text{SO}_4^{2-}$. La force électromotrice e est exprimable en exploitant la formule de NERNST pour chaque couple : $e = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}/\text{Hg}_{liq}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{e^{\circ 2}}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Zn}^{2+}]}$. Par loi de HESS avec les enthalpies standard de réaction, il vient, relativement à l'équation-bilan (EB) précédente, $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + \Delta_f H_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \Delta_f H_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}}^\circ = -320 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est donc exothermique. De plus, en passant par les entropies molaires, l'entropie standard de réaction est $\Delta_r S^\circ = S_{m,\text{SO}_4^{2-}}^\circ + S_{m,\text{Zn}^{2+}}^\circ + 2 S_{m,\text{Hg}_{liq}}^\circ - S_{m,\text{Zn}_s}^\circ - S_{m,\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}}^\circ$ soit $\Delta_r S^\circ = 183 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cela signifie qu'il y a une diminution du désordre (ce qui n'est pas évident avec l'équation-bilan électrochimique). On admet que les résultats précédents déterminés pour une température de 25°C dépendent de façon négligeable de la température (approximation d'ELLINGHAM). Alors, l'enthalpie libre standard de réaction respecte la loi suivante $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -320.10^3 + 183 T$ dans les unités de base du système international (température en K, $\Delta_r G^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). On en déduit la f.é.m. standard à $T_0 = 25^\circ\text{C}$, $e^\circ(25^\circ\text{C}) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T_0)}{2\mathcal{F}} = 1,38 \text{ V}$. On peut aussi déterminer cette f.é.m. standard en calculant d'abord l'enthalpie libre standard de réaction par loi de HESS $\Delta_r G^\circ(T_0) = \Delta_f G_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ + \Delta_f G_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}}^\circ$ soit $\Delta_r G^\circ(T_0) = -266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et cela redonne la même application numérique finale pour $e^\circ(25^\circ\text{C})$. Enfin, on peut aussi retrouver cette f.é.m. standard par différence des potentiels standard déterminés dans la première question : $e^\circ(25^\circ\text{C}) = E_{\text{Hg}_2\text{SO}_{4,s}/\text{Hg}_{liq}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_s}^\circ = 1,38 \text{ V}$. Si l'on trace la loi $e(T)$ de dépendance de la f.é.m. avec la température, on se rend compte que les points sont plutôt bien alignés. Par régression linéaire, il vient $e(T) = 1,75 - 1,12.10^{-3} T$ où T est en K et e est en V. Or, vu les concentrations choisies, on note que $e(T) = e^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2\mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{2\mathcal{F}} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{2\mathcal{F}} T$. On se place encore en approximation d'ELLINGHAM et on déduit, par identification appuyée sur la loi linéaire expérimentale précédente, $\Delta_r H^\circ = -338 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -216 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B. Diagrammes $E - pH$

3. Diagramme de l'élément Cadmium

Réponses : $E_1^\circ = -0,40 \text{ V}$, $K_s = 10^{-13,8}$, $K' = \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{HO}^-]} = 5$, $s = \frac{K_s h^2}{K_e^2} + \frac{K' K_e}{h}$, $ps_1 = 2pH - 14,2$ et $ps_2 = 13,3 - pH$, $s' = (\frac{K_s}{4})^{1/3} c^\circ = 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, oxydation très lente car passivation.

4. Diagramme de l'élément Chlore

Réponses : (2) $1,60 - 0,06pH$, $A(pH = 3,3; E = 1,40)$, (3) $1,50 - 0,03pH$, $B(pH = 7,50; E = 1,28)$, (4) $1,73 - 0,06pH$, dismutation selon $2\text{Cl}_2 + 4\text{HO}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- + 2\text{ClO}^-$ jusqu'à $pH = 7,50$ avec $x = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ puis $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{HClO}$ jusqu'à $pH = 3,3$ avec $x' = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, enfin le dichlore ne se dismute plus en dessous de $pH = 3,3$.

5. Acide formique

Réponses : le degré d'oxydation est 4 pour le carbone dans $\text{CO}_{2,gaz}$ et 2 pour HCOOH et HCOO^- , on a $A = \text{CO}_{2,gaz}$, l'acide formique est prédominant à pH faible donc $B = \text{HCOOH}$ et donc $C = \text{HCOO}^-$, à la frontière verticale on a autant d'acide que de base conjuguée d'où $pH = pK_a = 3,8$ par lecture sur le graphique, par un tableau d'avancement on a $K_a = \frac{\alpha^2 c^\circ}{(1-\alpha)c^\circ}$, on résout l'équation au second degré pour trouver $\alpha = 0,30$,

c'est un acide faible dissocié à 30%, pour la pente entre A et B la demi-équation de transfert électronique est $\text{CO}_{2\text{gaz}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}$, en appliquant la loi de NERNST, on voit facilement que la pente est $-0,06 \text{ V}/pH$, pour la frontière entre A et C , on a $\text{CO}_{2\text{gaz}} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^-$, la pente est $-0,03 \text{ V}/pH$, les droites en pointillés sont celle du diagramme de l'eau, comme l'acide formique HCOOH ne partage pas de domaine commun avec l'eau liquide située entre les deux droites en pointillés, l'acide formique n'est pas stable en solution aqueuse, si on en possède malgré tout, c'est sans doute que la cinétique d'oxydation par l'eau est très lente.

6. Diagramme du glucose

Réponses : le couple acide-base est géré par la réaction (a) $\text{GICOOH} \rightleftharpoons \text{GICOO}^- + \text{H}^+$ avec $K_a = \frac{[\text{GICOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{GICOOH}]_{c^\circ}} = \frac{[\text{GICOO}^-]_h}{[\text{GICOOH}]}$. À la frontière qui est nécessairement verticale puisque ce n'est pas un couple rédox mais un couple acide-base, on a $[\text{GICOOH}] = [\text{GICOO}^-] = c/2$ d'où $K_a c^\circ = [\text{H}^+]$. On en déduit qu'à cette frontière, on a $pH = pK_a = 4$. On considère le couple de demi-équation électronique (b) $\text{GICOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{GICOH} + \text{H}_2\text{O}$ de potentiel $E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{GICOOH}]_h^2}{[\text{GICOH}]} = E_1^\circ - 0,06pH$. On peut lire le potentiel standard en $pH = 0$ d'où $E_1^\circ = 0,08 \text{ V}$. Pour le second couple rédox, on a (c) $\text{GICOO}^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{GICOH} + \text{H}_2\text{O}$ de potentiel $E_2 = E_2^\circ - 0,09pH$. On peut obtenir le potentiel standard de la réaction en utilisant la continuité du potentiel en $pH = 4$ ou bien en prolongeant la droite jusqu'en $pH = 0$. On trouve $E_2^\circ = 0,20 \text{ V}$. On peut aussi utiliser la combinaison linéaire entre la demi-équation rédox du premier couple et l'équation d'acido-basicité selon (c) = (b) - (a) et donc $\Delta_r G_{(c)}^\circ = \Delta_r G_{(b)}^\circ - \Delta_r G_{(a)}^\circ$. Cette relation conduit à $-2FE_2^\circ = -2FE_1^\circ + RT \ln K_a$. On peut conclure en utilisant la relation habituelle $\frac{RT}{F} \ln() = 0,06 \log()$. On obtient finalement $E_2^\circ = E_1^\circ + 0,03pK_a = 0,20 \text{ V}$.

C. Construction

7. Diagramme du Mercure

Réponses : $E_1 = 0,74 \text{ V}$, $E_2 = 0,85 \text{ V}$ jusqu'à $pH = 2$ ensuite $\text{Hg}(\text{OH})_2$ intervient et $E_2 = 1,09 - 0,12pH$ jusqu'à l'intersection avec $E_1 = 0,74 \text{ V}$ à $pH = 2,9$, enfin $E_3 = 0,91 - 0,06pH$.

8. Diagramme simplifié de l'Azote

Réponses : $E_1 = 0,99 - 0,06pH$, $E_2 = 0,96 - 0,08pH$, $E_3 = 0,94 - 0,09pH$, $E_1 > E_3$ dismutation ; $E_2 = 0,96 - 0,08pH$; $E_5^\circ = E_1^\circ + 0,06pK_A = 1,19 \text{ V}$, $E_5 = 1,19 - 0,12pH$, $E_6 = 0,85 - 0,06pH$; $pH = 5,8$ intersection de E_2 , E_5 , E_6 ; « fourche ».

9. Diagramme de l'uranium

Réponses : VI , $E_{6-4} = 0,33 - 0,12pH$ jusqu'à $pH = 1,75$ puis $E_{6-4} = 0,12 \text{ V}$ jusqu'à $pH = 2$ et $E_{6-4} = 0,24 - 0,06pH$, $E_{4-3} = -0,61 \text{ V}$ jusqu'à $pH = 1,75$ puis $E_{4-3} = -0,19 - 0,24pH$ intersection avec $E_{3-0} = -1,80 \text{ V}$ à $pH = 6,70$: au-delà de ce pH U^{3+} se dismute, $E^\circ = \frac{-0,61 - 3 \times 1,80}{4} = -1,50 \text{ V}$, $E_{4-0} = -1,40 - 0,06pH$, l'eau oxyde l'uranium.

D. Courbes intensité-potentiel

10. Surtensions cathodiques

Réponses : $E = 0,00 - 0,06pH$, $\eta_{\text{Fe}} = -0,36 \text{ V}$, $\eta_{\text{Hg}} = -1,36 \text{ V}$.

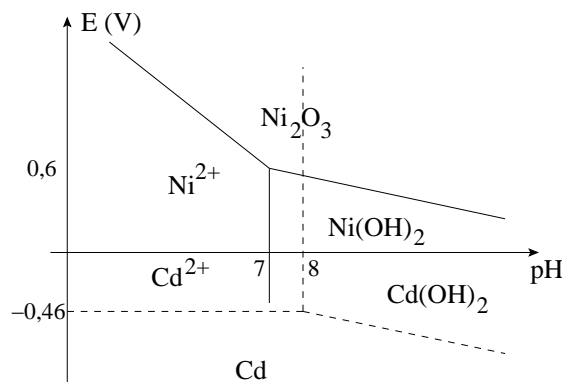
11. Principe d'une batterie au plomb

Réponses : anode $\text{Pb}_s + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4s} + 2\text{e}^-$, cathode $\text{PbO}_{2s} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4s} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}_s + \text{PbO}_{2s} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_{4s} + 2\text{H}_2\text{O}$ générateur \rightarrow accumulateur \leftarrow , $U_0 = 2,0 \text{ V}$, non H_2 provient d'une réduction qui ne peut avoir lieu qu'à la cathode qui est la borne positive, cinétique (surtension cathodique).

12. Accumulateur cadmium-nickel

Réponses : le pH de précipitation s'obtient, après simple calcul, par $pH_1 = pK_e + \frac{1}{2} \left(-\log \frac{[\text{Cd}^{2+}]_0}{c^\circ} - pK_{s1} \right) = 8,0$. On procède comme d'habitude pour les diagrammes potentiel-pH et on tire $E_1 = -0,46 \text{ V}$ pour $pH \leq 8$ et $E'_1(\text{V}) = 0,02 - 0,06pH$ pour $pH \geq 8$. On en déduit le tracé de la figure 1.

Le pH de précipitation s'obtient, après simple calcul, par $pH_2 = pK_e + \frac{1}{2} \left(-\log \frac{[\text{Ni}^{2+}]_0}{c^\circ} - pK_{s2} \right) = 7,0$. On procède comme d'habitude pour les diagrammes potentiel-pH et on tire $E_2(\text{V}) = 1,86 - 0,18pH$ pour $pH \leq 7$ et $E'_2(\text{V}) = 1,02 - 0,06pH$ pour $pH \geq 7$. Pour tout pH , $E_2 > E_1$. La borne positive de l'accumulateur est donc l'électrode recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (réduction cathodique). Sur l'électrode 2, pôle positif

FIGURE 1 – Diagramme $E - pH$

(cathode), on a $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$. Sur l'électrode 1, pôle négatif (anode), on a $\text{Cd}_s + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{e}^- + \text{Cd}(\text{OH})_2$. L'équation-bilan de l'accumulateur lorsqu'il débite est $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}_s = 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$. Dans une solution aqueuse de potasse concentrée, $pH > 8$ et la f.é.m. est $\mathcal{E} = E_2 - E_1 = 1,00\text{ V}$. Elle est bien indépendante du pH , donc de la concentration de $(\text{K}^+; \text{OH}^-)$ (tant que $pH > 8$). Même en l'absence de résistance interne, la tension de fonctionnement est toujours inférieure à la f.é.m. à cause des surtensions (retards cinétiques). η_a augmente V_1 (potentiel mesuré à l'électrode 1) tandis que η_c diminue V_2 . Pour recharger l'accumulateur, on le relie, par un montage en opposition, à un générateur de tension continue dont la f.é.m. est supérieure à celle de l'accumulateur. On effectue ainsi une électrolyse, inverse de la réaction de fonctionnement de la pile. L'électrode 2 est reliée au pôle (+) du chargeur : il y a oxydation (anode), $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$. L'électrode 1 est reliée au pôle (-) du chargeur : il y a réduction (cathode), $2\text{e}^- + \text{Cd}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cd}_s + 2\text{OH}^-$. L'équation-bilan de l'accumulateur en charge est $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{Ni}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}_s$. Le graphique des courbes intensité-potential est fourni à la figure 2.

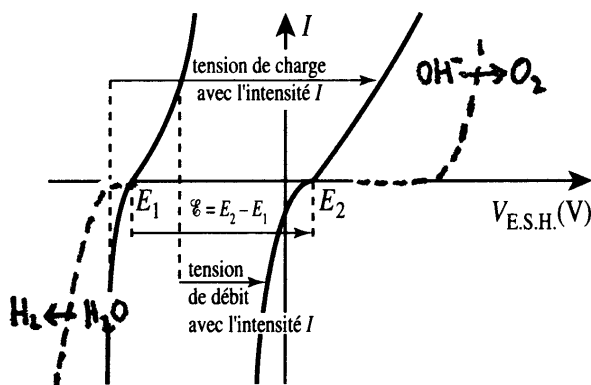


FIGURE 2 – Courbes intensité-potential

η_a augmente V_2 tandis que η_c diminue V_1 : la tension de charge est toujours supérieure à la f.é.m. de l'accumulateur que l'on charge. Si la tension de charge est trop forte, on peut provoquer l'électrolyse de l'eau : à l'électrode 2, $2\text{OH}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{gaz}} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ et à l'électrode 1, $2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{gaz}} + 2\text{OH}^-$. Le bilan est dans ce cas (électrolyse de l'eau) $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{2\text{gaz}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{gaz}}$. L'accumulateur étant scellé, les gaz formés à l'intérieur peuvent entraîner une surpression dans celui-ci, ce qui est dangereux (d'autant plus que H_2 est inflammable). En théorie thermodynamique, sans tenir compte des surtensions, il y a électrolyse de l'eau si $V_2 - V_1 > 1,23\text{ V}$. Avec les surtensions, $V_2 - V_1 > 1,8\text{ V}$ environ. Pour recharger rapidement l'accumulateur, le choix $V_2 - V_1 \simeq 1,6\text{ V}$ est convenable.

13. Solution aérée ou désaérée

Réponses : à $pH = 5,0$, on a $E_1^{\text{NERNST}} = -0,30\text{ V}$ et donc $E_1 = -0,50\text{ V}$. En dessous de ce potentiel, il y a réduction de H_2O en $\text{H}_{2\text{gaz}}$, on a $E_2^{\text{NERNST}} = 0,93\text{ V}$ et donc $E_2 = 1,43\text{ V}$, à partir de cette tension, il y a oxydation de H_2O en $\text{O}_{2\text{gaz}}$; à $E'_2 = 0,93 - 0,10 = 0,83\text{ V}$ et en-dessous il y a réduction de O_2 en H_2O avec un palier qui rejoint ensuite la courbe de réduction de l'eau en $\text{H}_{2\text{gaz}}$.

14. Corrosion uniforme et corrosion différentielle

Réponses : Dans l'acide, il s'agit d'une corrosion uniforme car toute la surface du fer est attaquée par les ions H^+ de l'acide. Dans le cas de la goutte, il s'agit de corrosion différentielle car la surface du fer n'est attaquée qu'au centre de la goutte et pas sur la périphérie. $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2gaz}$ et $Fe_s \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$, la réaction est $Fe_s + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_{2gaz}$, les courbes intensité-potential sont celles de la figure 3 à gauche. Au centre, on a oxydation du fer selon $Fe_s \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ et à la périphérie de la goutte il y a de l'oxygène $O_{2gaz} + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4HO^-$, le bilan est $2Fe_s + O_{2gaz} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 4HO^-$, ensuite l'hydroxyde ferreux et oxydé par le dioxygène pour former l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ qui est de couleur rouille, les courbes intensités potentielles sont celles de la figure 3 à droite.

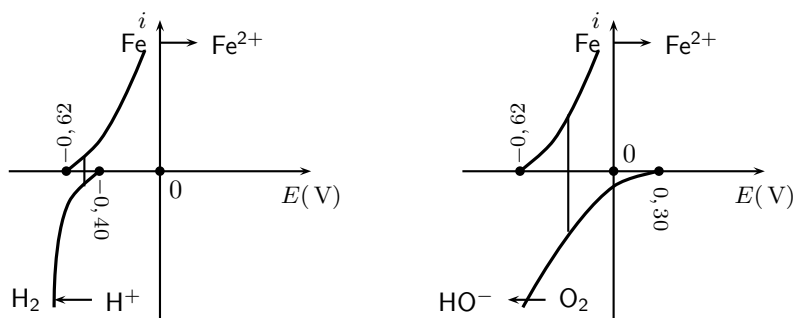


FIGURE 3 – Corrosion uniforme et corrosion différentielle

15. Corrosion d'une tôle en acier zingué

Réponses : On a $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2gaz}$ et $Zn_s \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$, l'hydroxyde ne se forme pas car $Q = \frac{[Zn^{2+}][HO^-]^2}{c^{03}} = 10^{-22} \ll K_s$, pour le bilan $\Delta_r G^\circ = -2\mathcal{F}(E_{H^+/H_{2gaz}}^\circ - E_{Zn^{2+}/Zn_s}^\circ) < 0$ la constante d'équilibre est donc $K \gg 1$, la réaction est thermodynamiquement possible, il y a un blocage cinétique en effet $E = E_{NERNST} + \eta_{c1} = -0,36 - 0,75 = -1,11$ V pour le couple H^+/H_2 alors que pour Zn^{2+}/Zn_s , on a $E = E_{NERNST} = -0,94$ V, le point de fonctionnement possède donc un courant nul et le potentiel se situe entre $-0,94$ et $-1,11$ V. Il peut y avoir oxydation du zinc mais aussi oxydation du fer, la réduction sera toujours celle de H^+ . Comme la surtension est plus petite sur le fer, on a $E = E_{NERNST} + \eta_{c2} = -0,36 - 0,25 = -0,61$ V pour le couple H^+/H_2 comme pour le zinc rien n'est changé $E = E_{NERNST} = -0,94$ V on aura toujours un courant possible et même élevé entre $i_a = -i_c$. Il y a maintenant deux oxydants H^+ et O_2 , le second est thermodynamiquement favorisé car situé plus haut sur l'échelle des potentiels rédox, comme aucune surtension cinétique n'est précisée, on retient qu'il n'y a pas de blocage cinétique, le fer apparent sert de cathode pour la réduction de O_{2gaz} qui consomme des ions H^+ selon $O_{2gaz} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, le pH va donc augmenter et il peut se former de l'hydroxyde de zinc.

16. Passivation du métal aluminium

Réponses : l'oxyde d'aluminium (III) est l'alumine Al_2O_3 , formée par la réaction électrochimique $2Al_s + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$. L'épaisseur e de la couche d'alumine formée est $e = \frac{j \Delta t}{6 \mathcal{F}} \frac{M_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} = 3,3 \mu m$. Lors de l'opération d'électrolyse, l'anode est l'électrode d'aluminium (pôle +). L'épaisseur théorique attendue est $e' = 4,5e = 15 \mu m > e_{réel}$. Une partie du courant est consommée par la réaction concurrente d'oxydation de l'eau selon $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$.

17. Anode sacrificielle

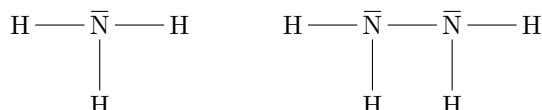
Réponses : la réaction d'oxydation du cuivre est $\frac{1}{2} O_{2gaz} + Cu_s + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2O$ de constante d'équilibre $K_{12}^\circ = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,03}} \simeq 10^{30}$. Pour le fer, on a $\frac{1}{2} O_{2gaz} + Fe_s + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$ de constante d'équilibre $K_{13}^\circ = 10^{\frac{E_1^\circ - E_3^\circ}{0,03}} \simeq 10^{56}$. Avec la même stœchiométrie, $K_{13}^\circ \gg K_{12}^\circ$, l'oxydation du fer est donc favorisée. On suppose que la couche de fer sera peu épaisse pour raisonner sur une section de transfert électronique $S = 2\pi rL$ et donc une intensité $i = j_{cor} 2\pi rL$. On en déduit que $i\Delta t = j_{cor} 2\pi rL\Delta t = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} 2\mathcal{N}_A e$, on trouve $m_{Fe} = 288$ kg. Si l'épaisseur de la couche de fer est faible devant r , on peut écrire que $m_{Fe} = \rho_{Fe} 2\pi r e L$. On en déduit $e = 0,6$ mm. On a bien $e \ll r$, le modèle de la couche fine était justifié.

18. Nickelage de pièces métalliques

Réponses : $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}_s \rightleftharpoons \text{Ni}_s + \text{Fe}^{2+}$, $K^\circ = 10^{\frac{-0,25+0,44}{0,03}} = 2 \times 10^6 \gg 1$. Comme le potentiel standard du nickel est supérieur à celui des ions hypophosphite, on a aussi la réaction quantitative $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}_s + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$. La réaction ne s'observe pas pour des raisons cinétiques. En plaçant la lame de fer, on abaisse selon toute vraisemblance la surtension cathodique pour les ions nickel. À la cathode, on pourra observer $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}_s$ et aussi la production de dihydrogène par réduction des ions H^+ selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2\text{gaz}}$. La surtension est définie par $\eta_{\text{Ni}} = E_{\text{cath}} - E_{\text{NERNST}, \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_s}$. On trouve que pour $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$ alors $j_{\text{Ni}} = 4,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. On devait trouver $5,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, on a 80%, le reste de la densité de courant sert à fabriquer du dihydrogène. On a $v_d = \frac{j_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}}}{2F \rho_{\text{Ni}}}$, on trouve $v_d = 0,8 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$.

19. Utilisation de l'hydrazine pour lutter contre la corrosion

Réponses : Les formules de LEWIS attendues sont les suivantes :



Les nombres d'oxydation respectifs de l'azote sont $-III$ et $-II$ dans ces molécules. On en déduit que NH_3 est un réducteur tandis que N_2H_4 est un ampholyte redox (l'azote existant au degré d'oxydation 0 notamment dans le diazote). La méthode habituelle de tracé des diagrammes potentiel-pH conduit simplement aux résultats et tracé suivants : $pH \leq 0,3$ $E^* = -0,195 - 0,09 pH$, $pH \in [0,3; 7,9]$ $E^* = -0,20 - 0,075 pH$ et $pH \geq 7,9$ $E^* = -0,32 - 0,06 pH$. Le diagramme $E - pH$ est représenté à la figure 4.

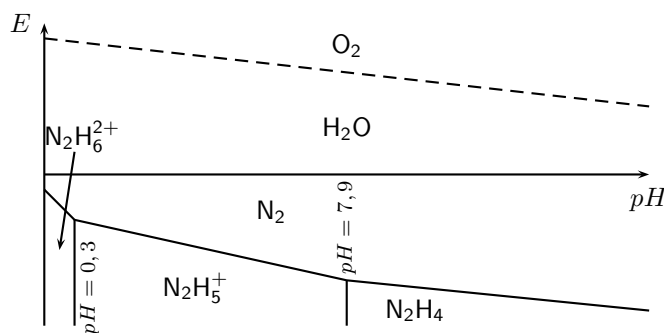


FIGURE 4 – Diagramme $E - pH$ de l'hydrazine

À tout pH , l'hydrazine et ses formes ioniques acides associées ont des domaines disjoints de celui du dioxygène (voir le diagramme superposé de l'eau) et ils peuvent donc réduire O_2 en eau. En éliminant le dioxygène dissous, on supprime une cause essentielle de corrosion. Dans l'air, $p_{\text{O}_2} \simeq p_{\text{atm}}/5$ donc $x_{\text{O}_2} = 4,67 \cdot 10^{-6}$. Or, $x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + \dots} \simeq \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{O}_2}}$. Pour 100 L, on tire $m_{\text{O}_2} = 0,83 \text{ g}$. L'équation-bilan de la réaction est $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ donc $n_{\text{N}_2\text{H}_4} = n_{\text{O}_2}$ et $V_{\text{N}_2\text{H}_4} = x_{\text{O}_2} \frac{M_{\text{N}_2\text{H}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{N}_2\text{H}_4}}$ soit $V_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,82 \text{ cm}^3$.