

DM 18

pour le jeudi 21 mars 2024

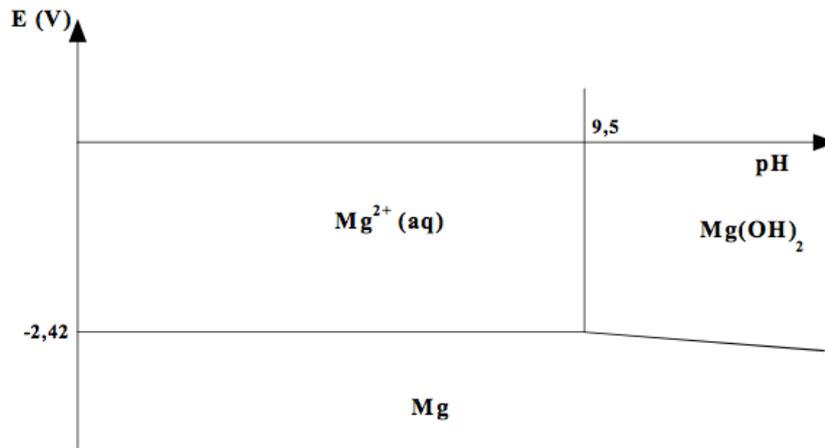
Magnésium et Nickel

* * *

Magnésium en solution aqueuse

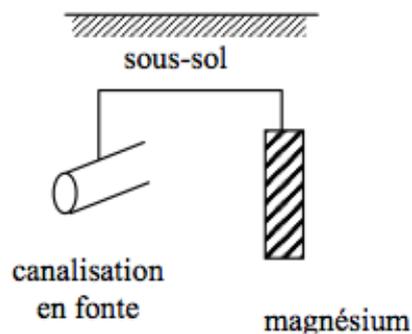
* * *

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $c_{tr} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.



1. Définir les termes corrosion, immunité, passivation. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes ?
2. Déterminer le potentiel standard du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.
3. Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 .

Une canalisation en fonte (alliage à base de fer) est enterrée dans le sol. Pour la protéger de la corrosion on la relie à une électrode de magnésium elle aussi enterrée.



4. La canalisation en fonte est-elle ainsi protégée de la corrosion et, si oui, comment s'appelle ce mode de protection ? On donne $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.
5. Quel rôle joue l'électrode de magnésium : est-elle anode ou cathode ? Pourquoi ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante.
6. Exprimer la durée de vie t d'une électrode en fonction de sa masse m , de l'intensité du courant de protection I , de la constante de Faraday \mathcal{F} et de la masse molaire du magnésium.

* * *
Nickelage
* * *

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates ; il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste Axel Frederik Cronstedt.

Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire... L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.



Pièce nickelée

On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à 1 mol l^{-1} et de $\text{pH} = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m. e .

1. Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m. e . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
3. D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
4. En pratique, pour un courant de 1.8 A , il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à $0,6 \text{ V}$ et $-0,1 \text{ V}$ en plus d'une surtension notée $U_r = 0.15 \text{ V}$.
 - (a) A quoi peut correspondre la surtension U_r ?
 - (b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100% , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1.8 A ?
6. En réalité, la masse déposée est de $1,75 \text{ g}$. Quelle est la raison de la différence observée ?
7. La figure 1 donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.

Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox. Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

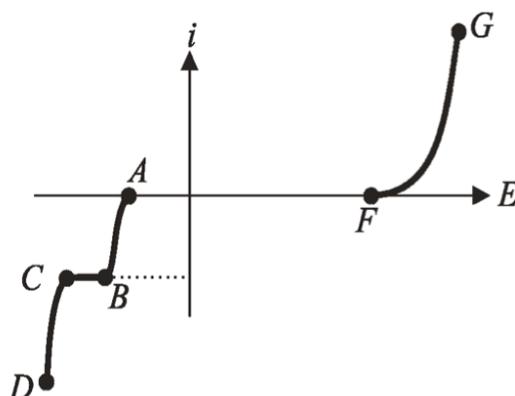


FIGURE 1 – Allure des courbes intensité-potentiel.

*Données***Constantes physiques universelles**

- Nombre d'Avogadro : $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1} = N.e$ (e = charge élémentaire d'un proton).

Potentiers d'oxydo-réduction

$E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V/ESH}$; $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,23 \text{ V/ESH}$.
 On assimilera $\frac{RT}{F} \ln(x)$ à $0,06 \log(x)$.

Grandeurs associées à quelques corps

- Masse molaire du nickel : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.