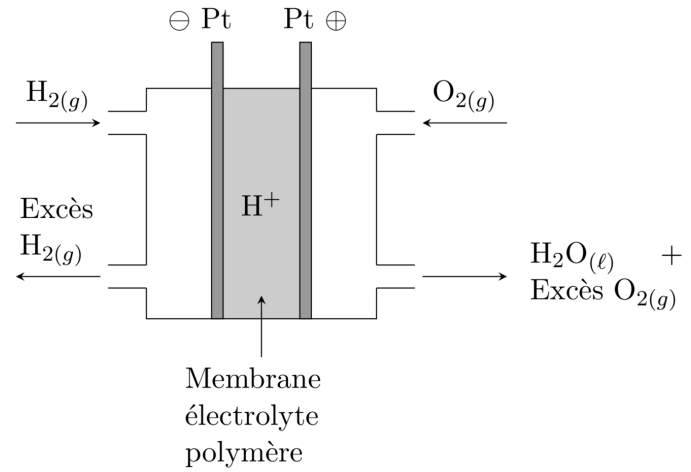


DM 7 *Électrochimie*

Exercice 1 : Pile à combustible

Une pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platine poreuses séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons H^+ . L'une des électrodes est en contact avec un courant d'hydrogène gazeux $\text{H}_2(\text{g})$ à la pression $P^0 = 1$ bar tandis que l'autre électrode est en contact avec un courant de dioxygène gazeux $\text{O}_2(\text{g})$ à la même pression P^0 .



Données : constante de faraday $\mathcal{F} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 25°C :

	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	0	-285,3
S_m^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	205,0	130,6	69,9

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

- Q.1** Écrire l'équation globale de fonctionnement de la pile lorsque celle-ci débite du courant (comportement générateur) en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour H_2O .
- Q.2** Déterminer son enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.
- Q.3** Déterminer la force électromotrice e de cette pile en fonction de T .
- Q.4** Le potentiel standard du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ est $E_0 = 0 \text{ V}$. En déduire la valeur numérique du potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ en fonction de T . Application numérique : le calculer à 25°C .

On considère une évolution monotherme et monobare de la pile et on suppose donc que $T = T_{ext}$ et $P = P_{ext}$ à chaque instant, T_{ext} et P_{ext} étant des constantes.

- Q.5** Montrer que, pour un avancement ξ de la réaction, le travail électrique échangé vérifie l'inégalité :

$$|W_{el}| \leq \xi \cdot |\Delta_r G^0(T)|$$

À quelle condition a-t-on l'égalité ? Par la suite, on note $|W_{el}|_{max}$ le travail maximum échangé.

- Q.6** Lorsque la réaction de la première question est effectuée en mélangeant directement les réactifs (sans pile), on note Q_P la chaleur échangée pour ce même avancement. On appelle alors efficacité théorique de la pile le rapport :

$$\eta = \frac{|W_{el}|_{max}}{|Q_P|}$$

Déterminer η en fonction de $\Delta_r G^0(T)$ et de $\Delta_r H^0$. Faire l'application numérique à 25°C .

Exercice 2 : Quelques aspects de la corrosion et protection

I – Structure cristallographique et masse volumique du fer

Le fer, sous sa forme allotropique α , cristallise à pression normale et en dessous de 910°C , dans une structure cubique centrée. On rappelle que le paramètre de maille, noté a , correspond à la longueur d'une arête de la maille.

- Q.1** Combien y-a-t-il d'atomes par maille? Déterminer la relation entre a et le rayon atomique du fer R_{Fe} .
- Q.2** Soit M_{Fe} la masse molaire du fer, \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro et ρ_{Fe} la masse volumique du fer. Déterminer la relation entre M_{Fe} , \mathcal{N}_A , ρ_{Fe} et R_{Fe} . L'application numérique donne $\rho_{Fe} = 7,9 \cdot 10^n \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Préciser l'ordre de grandeur de cette masse volumique en donnant simplement la valeur numérique de l'exposant entier n .

II – Vitesse de corrosion

On considère une plaque métallique soumise à un phénomène de corrosion uniforme. On suppose qu'à la date $t = 0$, la plaque ne présente aucune trace de corrosion. À cause de la circulation d'un courant de corrosion I_{cor} , supposé permanent, de densité de courant j , le métal X qui constitue la plaque s'oxyde en l'ion X^{2+} suivant la demi-réaction rédox : $X = X^{2+} + 2e^-$.

On note S la surface de cette plaque métallique, ρ_X la masse volumique du métal X, M_X sa masse molaire et $e(t)$ l'épaisseur de la portion de la plaque qui est corrodée à la date t (par hypothèse, $e(t = 0) = 0$).

- Q.3** Relier, par l'intermédiaire de la masse volumique, la masse $m(t)$ de métal corrodé à la date t , à S et à $e(t)$. Déterminer également la masse de métal corrodé à la date t , en fonction de I_{cor} , M_X , \mathcal{F} (la constante de Faraday) et t .
- Q.4** En déduire l'expression de la vitesse de diminution de l'épaisseur de la plaque $v_{cor} = \frac{e(t)}{t}$ en fonction de j , M_X , \mathcal{F} et ρ_X .
- Q.5** Application numérique : évaluer la valeur numérique du coefficient de proportionnalité $K = \frac{v_{cor}}{j}$ dans le cas du cuivre lorsque v_{cor} et j sont exprimées respectivement en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ et en $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Le tableau suivant recense les valeurs de K pour d'autres métaux :

Métal	Fe	Ni	Zn
$K \left(\frac{\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}} \right)$	1,16	1,08	1,5

Les métallurgistes s'accordent sur le fait que K est de l'ordre de $1 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$ pour une densité de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, quel que soit le métal. Dans la plupart des applications, on tolère une vitesse de corrosion de l'ordre de $1 \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$.

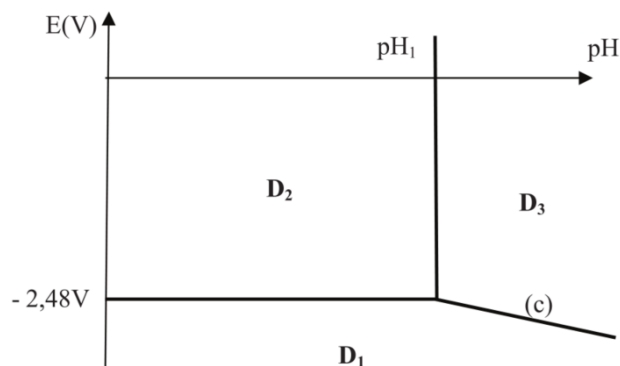
- Q.6** Sachant que pour une plaque de fonte laissée à l'air libre ou enterrée, la densité du courant de corrosion est de l'ordre de $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse de corrosion en $\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$ et conclure.

III – Protection des canalisations en fonte par anode sacrificielle

Q.7 On considère une solution de chlorure de magnésium (Mg^{2+} , 2Cl^-) de concentration égale à $10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans laquelle on verse progressivement de la soude concentrée sans variation notable du volume global. Déterminer à partir de quelle valeur du pH , noté pH_1 , le précipité $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apparaît.

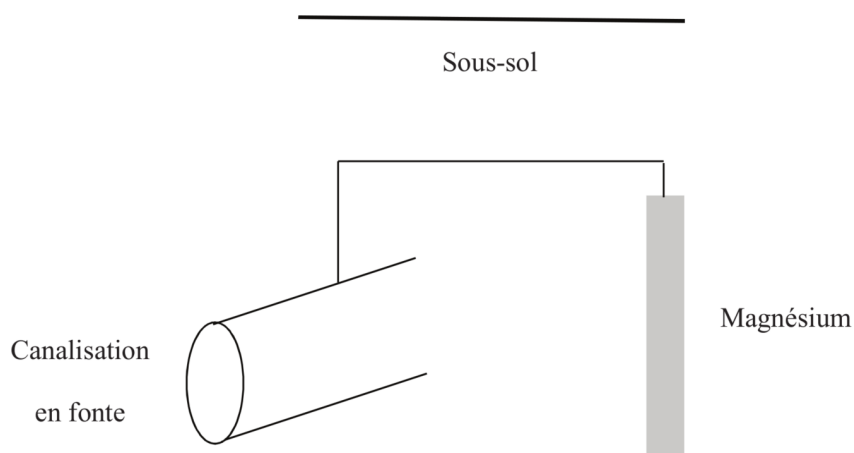
On donne l'allure du diagramme E-pH du magnésium pour une concentration de travail en espèces dissoutes $C_{tr} = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour ce diagramme, les espèces considérées sont $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Mg}_{(s)}$ et Mg^{2+} .

Q.8 Préciser les nombres d'oxydation de l'élément magnésium Mg dans chacune des espèces considérées et attribuer à chacun des domaines (D_1 , D_2 , D_3), en justifiant, une espèce chimique.



Q.9 Définir en quelques mots les termes de corrosion, passivation et immunité. Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes.

Les canalisations en fonte (alliage à base de fer) sont généralement enterrées dans le sol. Pour les protéger de la corrosion, on les relie, à l'aide d'un fil conducteur, à une électrode de magnésium, elle-aussi enterrée (figure ci-dessous). Cet ensemble constitue une pile.



Q.10 Reproduire le schéma de l'installation sur votre copie en précisant où sont l'anode et la cathode. Indiquer également le sens du courant de corrosion et le sens de déplacement des électrons. Expliquer comment le circuit électrique est fermé.

Q.11 Quel espèce se réduit à la cathode ? Ecrire la réaction électrochimique globale pour un pH voisin de 7.

IV – Analyse de divers phénomènes physico-chimiques

Il est demandé de répondre aux questions suivantes par une argumentation claire, précise et concise n'excédant pas 30 mots. Vous soulignerez les mots clés ou les critères analytiques correspondants aux idées principales.

- Q.12** Pourquoi n'avons-nous que très peu de vestiges anciens façonnés en acier par comparaison avec ceux en argent ou en or ?
- Q.13** Comment expliquez-vous qu'une plaque de fer enterrée ou laissée à l'air libre soit plus sensible à la corrosion que son homologue en zinc ou en aluminium ?
- Q.14** Pourquoi le phénomène de corrosion est-il plus sévère en milieu marin ?
- Q.15** Compte-tenu de la grande résistivité des sols, pourquoi est-il préférable d'utiliser, pour les canalisations enterrées, une anode sacrificielle en magnésium plutôt qu'en zinc ?
- Q.16** Le courant de corrosion I_{cor} (qui s'exprime en Ampère) est généralement fixé par l'environnement extérieur et les agents oxydants. Comment expliquez-vous que le phénomène de piqûre aboutisse plus rapidement à la perforation des objets métalliques que le phénomène de corrosion uniforme ?

Données numériques

Constantes

Constante de Faraday

$$\mathcal{F} = e \cdot \mathcal{N}_A = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constante de Nernst

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \log(10) \simeq 0,06 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Données physico-chimiques

Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium

$$pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}) = 10,7$$

Potentiels standards de quelques couples :

Couple	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(s)}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$
E^0 (en V)	0,0	1,23	-2,36	-1,68	-0,76	-0,44	-0,23	0,34

Grandeurs associées à quelques corps :

Espèce	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Masse volumique (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Hydrogène	1	0,089
Azote	14	1,24
Oxygène	16	1,42
Eau liquide	18	1000
Magnésium	24,3	1750
Aluminium	27	2700
Nickel	58,7	8900
Cuivre	63,5	8900