

Accumulateur au Plomb – reprise sujet 2019 PSI

Partie II - Alimentation électrique

Compte-tenu de leur forte densité énergétique ($150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

Composition de l'atome de plomb

Q7. Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb : $^{207}_{82}\text{Pb}$.

Diagramme potentiel-pH du plomb

Le diagramme potentiel-pH, aussi dénommé diagramme E -pH, simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté page 12. Les espèces prises en compte sont : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{PbO}(\text{s})$, $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})$, $\text{Pb}(\text{s})$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$.

Q8. Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces considérées, puis reproduire sur votre copie ce diagramme E -pH du plomb, en associant une espèce à chacun des domaines d'existence ou de prédominance.

Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.

Q9. Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, préciser les équations des droites associées au diagramme E -pH de l'eau.

Q10. Superposer le diagramme E -pH de l'eau au diagramme E -pH du plomb. Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide ? En solution aqueuse basique ? Si non, écrire l'(es) équation(s) de la (des) réaction(s) chimique(s) qui se produi(ven)t.

Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique

Q11. Déterminer, en faisant l'(es) approximation(s) qui s'impose(nt), la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Conclure.

Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur

Les couples redox qui interviennent dans l'accumulateur au plomb (figure 4) sont $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ et $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$.

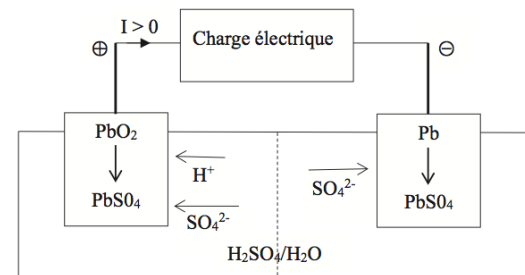


Figure 4 – Accumulateur au plomb

Q12. Écrire les deux demi-réactions chimiques, en fonctionnement générateur, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.

Q13. La tension ou force électromotrice d'un accumulateur au plomb dépend-elle du pH ? Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré ou non ?

Masse d'une batterie au plomb

On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A.h.

On donne sur la figure 5, les courbes intensité-potentiel d'un élément de la batterie utilisé en mode décharge.

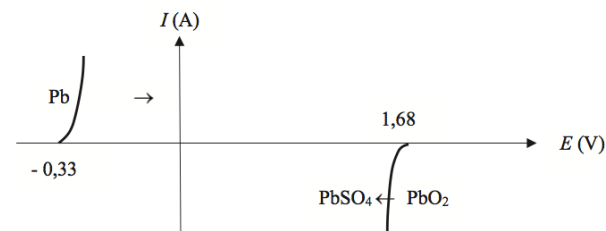
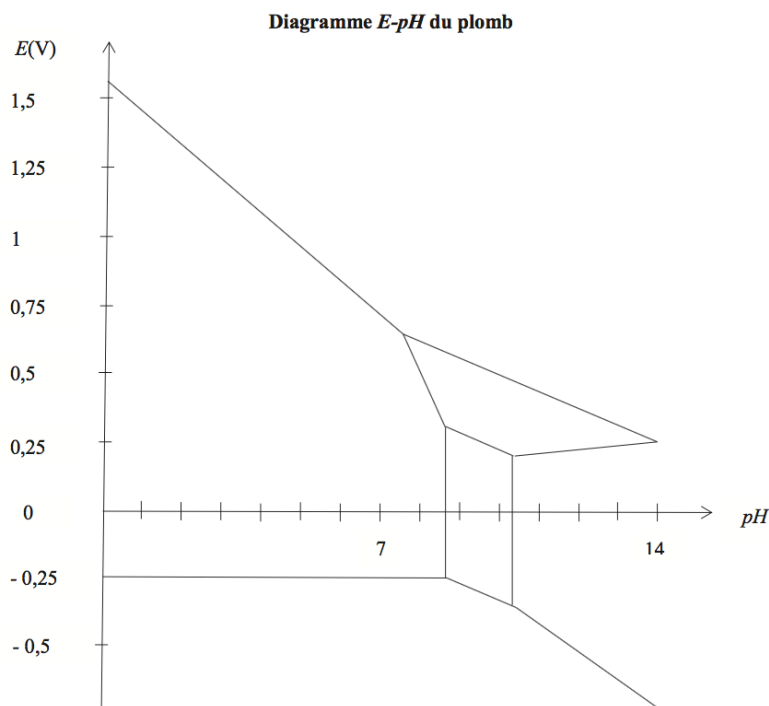


Figure 5 – Courbes intensité-potentiel

Q14. Quelle(s) grandeur(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en série de plusieurs éléments ? Quelle(s) grandeur(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en parallèle de plusieurs éléments ?

Q15. Combien faut-il associer d'éléments, en série, pour satisfaire le cahier des charges ?

Q16. Exprimer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie en fonction de la capacité Q de la batterie, de la constante F de Faraday et de la masse molaire $M(\text{Pb})$ du plomb.



Données

Formules trigonométriques

$\forall (a, b) \in \mathbb{R}^2$, on a :

$$a \cos \theta + b \sin \theta = \sqrt{a^2 + b^2} \sin(\theta + \varphi)$$

avec $\cos \varphi = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}$ et $\sin \varphi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}$

$$\cos a \cdot \cos b = \frac{1}{2} (\cos(a - b) + \cos(a + b))$$

Données thermodynamiques à 298 K

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont considérées comme fortes, il s'ionise donc deux fois totalement en solution aqueuse.

Produit de solubilité :

$$K_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

Potentiels redox :

$$E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})) = 0,03 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0,09 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0,62 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V.}$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})) = 1,33 \text{ V.}$$

$$(RT \ln 10)/F = 0,06 \text{ V/unité de pH.}$$

CCINP 2015 PSI – Electrolyse et 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.



Figure 9 - 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.

- 32) Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- 33) 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.
- 34) D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
- 35) En pratique, pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et - 0,1 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 ?
- 36) 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 ?
- 37) En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?

38) La figure 10 donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.

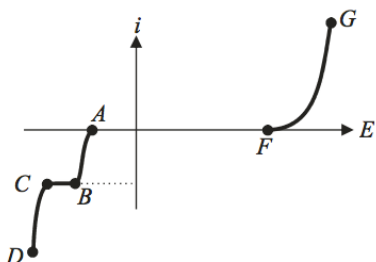


Figure 10 - Allure des courbes intensité-potentiel.

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

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 Nombre d'Avogadro : $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
 Constante de Faraday : $1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} = N.e$ (e = charge élémentaire d'un proton).

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

- Grandeurs associées à quelques corps**
- Masse molaire de l'hydrogène : 1 g.mol^{-1} .
 - Masse molaire de l'oxygène : 16 g.mol^{-1} .
 - Masse molaire de l'azote : 14 g.mol^{-1} .
 - Masse molaire du nickel : $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$.
 - Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_{\text{eau}} = 1\,000 \text{ kg.m}^{-3}$.

E3A 2021 MP – Accumulateur Lithium-Sodium

Partie III - Vers des accumulateurs électrochimiques de nouvelle technologie

III.1 - Accumulateur à base de lithium et de sodium

La sonde Juno possède deux accumulateurs lithium-ion d'une capacité de 55 Ah chacun et permettant de stocker l'énergie électrique délivrée par des panneaux photovoltaïques. L'un des intérêts du lithium (numéro atomique $Z = 3$) est sa faible masse volumique.

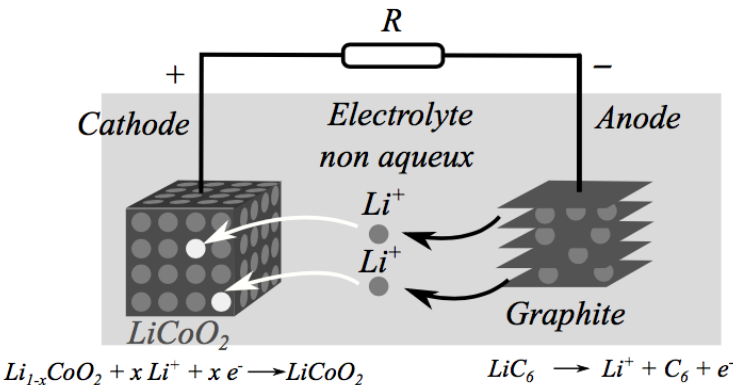


Figure 9 – Schéma de fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion

On fournit pour cette partie à 298 K :

- Potentiels standards en V :
 $\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)} : -3,0 \text{ V}$ $\text{Na}^+/\text{Na}_{(s)} : -2,7 \text{ V}$ $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)} : 0,0 \text{ V}$
- $\frac{RT}{F} \ln(10) = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ V}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1 \cdot 10^{-14}$

Pour répondre à certaines questions suivantes, on s'appuiera sur le **document 1**.

- Q37.** Quel intérêt y aurait-il à remplacer les électrodes à base de lithium par des électrodes à base de sodium ?
- Q38.** Donner la configuration électronique d'un atome de lithium dans son état fondamental. Comment justifier la valeur très basse du potentiel standard $E^\circ_{\text{Li}^+/\text{Li(s)}}$? Quelle autre propriété intéressante du lithium cela reflète-t-il ?

Document 1 - Batteries Sodium - Ion

La start-up française Tiamat va commencer la production de petites séries de ses batteries sodium-ion. Alternative aux classiques batteries lithium-ion, cette technologie s'avère aussi, pour de nombreuses applications, moins polluante et plus performante.

À l'heure où les prix Nobel récompensent les concepteurs des piles lithium-ion, la recherche poursuit ses efforts pour faire encore mieux. Notamment en s'affranchissant du lithium dont l'exploitation, le recyclage et la toxicité posent des problèmes éthiques et environnementaux. Ainsi, les laboratoires du réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie du CNRS et du CEA ont développé une nouvelle génération de batteries à charge ultra-rapide à base de sodium. Depuis les premiers prototypes industriels présentés fin 2015, la technologie a bien progressé. À présent, c'est Tiamat, une start-up amiénoise créée fin 2017, qui poursuit le développement, l'industrialisation et la commercialisation de ces batteries.

Concept et performances : les cellules de batterie sodium-ion fonctionnent sur le même principe que les batteries lithium-ion. Au fur et à mesure des cycles de charge et de décharge, les ions sodium se déplacent d'une électrode à l'autre dans un milieu liquide. Ce qui change, ce sont les performances. Tiamat annonce ainsi une charge bien plus rapide : 5 minutes au lieu de 4 h et une durée de vie de l'ordre de 10 ans (4 000 cycles d'utilisation).

Si ces batteries ne sont pas compétitives en termes de densité d'énergie électrique (quantité d'énergie stockée par kilogramme), elles sont idéales pour des applications nécessitant une forte puissance et une charge rapide comme les vélos, les scooters et les trottinettes électriques, pour les robots industriels et l'outillage ou encore pour le stockage de l'électricité sur les réseaux.

Les premières cellules fabriquées par Tiamat se présentaient sous le format industriel standard « 18650 », comme les batteries lithium-ion, c'est-à-dire un cylindre de 1,8 cm de diamètre sur 6,5 cm de haut. D'autres formats de cellules ont été testés depuis comme des piles boutons. Par ailleurs, en plus de se passer du lithium, ces batteries permettent aussi de s'affranchir de l'utilisation du cobalt présent dans les batteries lithium-ion, dont l'exploitation et l'utilisation posent aussi des problèmes sociaux et environnementaux.

(Jean-Marie Tarascon, Collège de France)

Certains électrolytes peuvent contenir de l'eau. Les questions suivantes se proposent de comparer les comportements du lithium et du sodium dans l'eau.

On fournit dans la **figure 10** les courbes intensité-potential à pH = 7,0 maintenu constant :

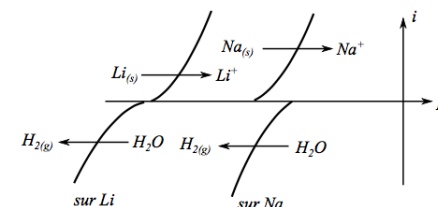


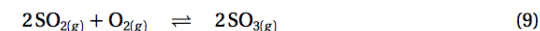
Figure 10 – Courbes intensité-potential à pH = 7,0

- Q39.** Écrire les équations du lithium métal et du sodium métal avec l'eau en milieu acide. On précise que le nombre stoechiométrique du métal alcalin sera égal à 2. Déterminer les valeurs des constantes d'équilibre associées à ces équations à 298 K. Que peut-on en déduire a priori ?
- Q40.** Lequel de ces deux métaux apparaît finalement le plus réactif ? Une comparaison des propriétés thermodynamiques et cinétiques est attendue.

III.2 - Accumulateur à base de soufre

Les générateurs de nouvelle génération peuvent également être du type lithium-soufre ou sodium-soufre. On s'intéresse à une étape de la production de soufre industriel.

- Q41.** Donner un schéma de Lewis des molécules SO_2 et SO_3 .
- Q42.** Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K associées à la réaction d'équation :



Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Donner dans le cadre de cette approximation l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de T.

- Q43.** Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la température favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre $\text{SO}_{3(g)}$?
- Q44.** Donner l'expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction des fractions molaires, de la pression totale notée P et de la pression standard P° associée à l'écriture de l'équation 9.
- Q45.** Toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la pression totale favorise-t-elle la production de trioxyde de soufre $\text{SO}_{3(g)}$?
- Q46.** En tant qu'ingénieur(e) des procédés physico-chimiques, quel(s) choix industriel(s) seriez-vous amené(e) à faire afin d'optimiser la production de $\text{SO}_{3(g)}$? Expliciter les compromis cinétiques, thermodynamiques et financiers en prenant en compte les résultats précédents concernant l'influence de la température et de la pression.

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropie molaire standard S_m°

	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	•	-296,8	-395,7
S_m° (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	205,0	248,1	256,7

CCINP 2015 MP - Corrosion

L'acier inoxydable est un alliage majoritairement composé de fer, de moins de 1,2 % (en masse) de carbone et contenant également au moins 10,5 % (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

Bien que les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion généralisée, voire à la corrosion par piqûres, ils peuvent effectivement présenter une forte sensibilité à une attaque localisée le long des joints de grains dans certains milieux : ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire. Diverses causes peuvent être à l'origine de cette attaque mais le cas le plus fréquemment rencontré est dû à l'état sensibilisé de l'acier : cet état est caractérisé par la formation, contrôlée par la diffusion, de composés riches en chrome, ce qui entraîne un appauvrissement en cet élément dans la matrice située de part et d'autre du joint de grain. Toutefois, un tel état ne provoque pas nécessairement une attaque : suivant le milieu en contact avec l'acier inoxydable, il y a ou non corrosion intergranulaire. Cela illustre bien que la sensibilité à ce type de corrosion est impérativement à associer à un couple matériau-milieu.

Partie I.A. Autour de l'élément chrome

Données :

- numéro atomique du molybdène Mo : $Z = 42$,
- $M(^{12}\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

I.1. Rappeler les règles quantiques usuelles pour établir une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental.

I.2. Le chrome Cr se situe juste au-dessus du molybdène Mo dans la classification périodique des éléments. Déduire, en suivant les règles quantiques précédentes, la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental et son numéro atomique Z . A quelle ligne et à quelle colonne de la classification périodique des éléments appartient le chrome ?

I.3. En réalité, la configuration électronique du chrome dans son état fondamental fait exception à l'une des règles de remplissage et se termine par $ns^1(n-1)d^5$. Justifier simplement ce comportement particulier.

Le chrome existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont données dans le tableau ci-dessous :

Isotope	^{50}Cr	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr
Abondance naturelle (%)	4,35	83,79	9,50	2,36
Masse atomique (u.m.a)	49,946	51,941	52,941	53,939

I.4. Définir le mot isotope. Donner la composition du noyau atomique de chacun des isotopes cités.

I.5. Calculer la masse atomique du chrome à l'état naturel. En déduire la valeur de la masse molaire atomique du chrome naturel en u.m.a sachant que l'unité de masse atomique (u.m.a) représente 1/12 de la masse d'un atome de carbone ^{12}C .

Partie I.B. Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable

Données :

- à 298 K, on prendra : $(RT/F)\ln x = 0,06 \log x$ en volt (V),
- potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K :

Couples	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$
E° (V)	1,23	0,00

- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
- charge électrique élémentaire $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$,
- masse volumique $\rho_{\text{acier}} = 8,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,
- rayons atomiques

Atome	Ti	C
Rayons (pm)	145	77

- masses molaires atomiques

Atome	Ti	C	Fe
Masse molaire (g.mol^{-1})	47,9	12,0	55,6

Dans un souci de simplification et de modélisation, l'acier inoxydable étudié ici sera uniquement composé de fer Fe, de carbone C et de chrome Cr avec une teneur massique en chrome égale à 16,1 %.

Corrosion généralisée et acier inoxydable

La figure 1, page 4, présente un diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de 1 mol.L^{-1} , ce dernier fait intervenir 6 espèces : $\text{Cr}_{(\text{s})}$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$ et $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$.

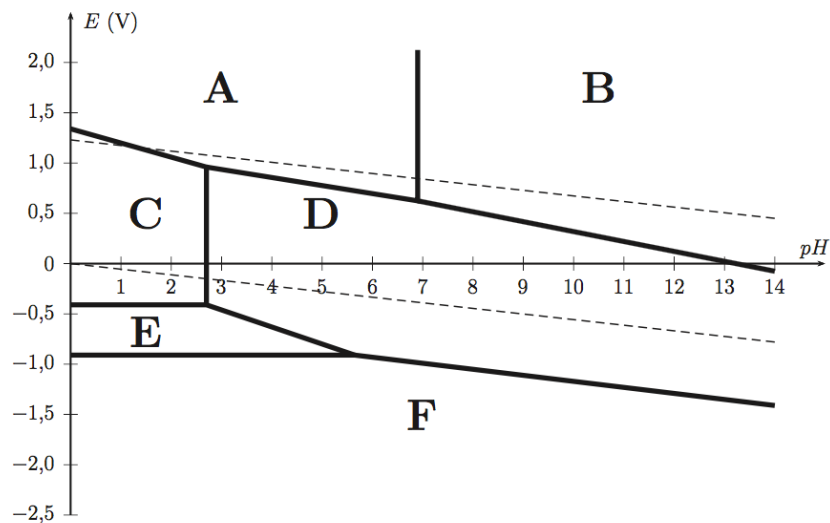


FIGURE 1 – Diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K.

I.6. Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.

I.7. Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles.

I.8. Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

Une couche de passivation dite native se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution dont la valeur du pH est égale à 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation.

I.9. Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation ? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

Pour étudier le comportement de cet acier, on plonge un échantillon de matériau dans une solution aqueuse acide et on fait varier lentement le potentiel tout en mesurant l'intensité du courant électrique issue des réactions électrochimiques qui se produisent. On obtient le tracé de la courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ (voir figure 2, page 5) sur laquelle 3 zones se distinguent nettement : une zone de corrosion, une zone de passivation et une zone dite transpassive.

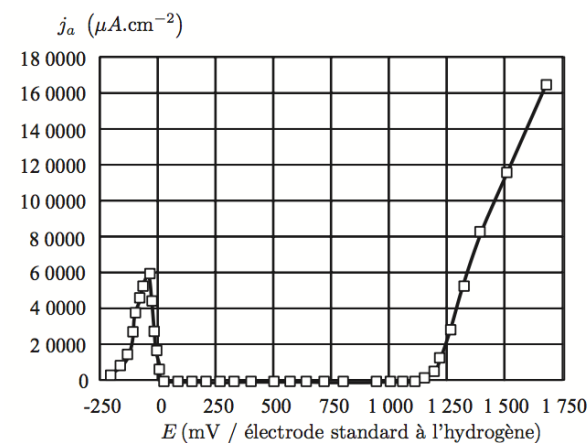


FIGURE 2 – Courbe intensité-potentiel $j_a = f(E)$ de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1 %.

I.10. Faire un schéma du dispositif expérimental permettant de réaliser le tracé de la figure 2. On précisera notamment le rôle de chacune des électrodes utilisées.

I.11. Pour quelle(s) valeur(s) de potentiel cet acier est-il passivé ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante à la formation de la couche de passivation.

I.12. Dans la zone transpassive, la couche de passivation commence à se dissoudre et un dégagement gazeux peut également être observé. Interpréter ces faits expérimentaux.

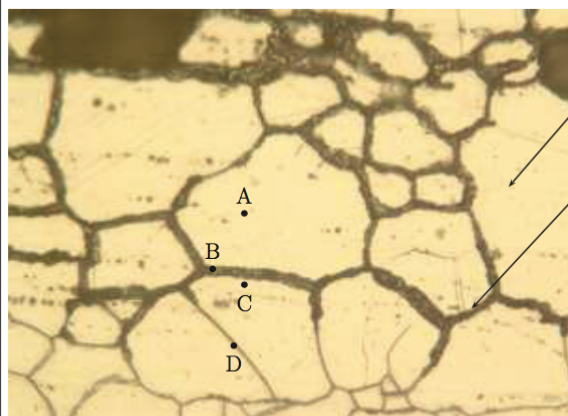
Rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire

Document n° 1 - Corrosion intergranulaire et joints de grain

Les joints de grains sont des zones particulières : elles séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent des sites favorables à la précipitation des carbures de chrome. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit sensibilisé. Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome : les carbures de chrome $\text{Cr}_{23}\text{C}_{6(s)}$ dont la teneur massique est très élevée (95 % en chrome). La matière adjacente se trouve alors appauvrie en cet élément : sa teneur en chrome passant sous le seuil critique des 12 % reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable.

La précipitation des carbures de chrome appauvrit en chrome les zones proches des joints de grain. En effet, en raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome diffusent plus lentement que les atomes de carbone. Or, une faible teneur en chrome rend la passivation difficile. Ainsi, sous certaines conditions, les zones appauvries près des joints de grain deviennent alors actives, alors que le cœur du grain reste passif : il se forme ainsi une pile de corrosion.

La sensibilisation de l'acier est la conséquence d'un chauffage et d'un maintien suffisamment long entre 500 et 800 °C, d'un traitement d'hypertrempe (chauffage vers 1 050 °C) suivi d'un refroidissement trop lent. Cette sensibilisation peut aussi être provoquée par l'opération de soudage dans une zone (ayant atteint une température comprise entre 500 et 800 °C) appelée zone affectée thermiquement (ZAT) ou zone affectée par la chaleur (ZAC).



Grain d'acier inoxydable

Joint de grain

Le point A se trouve au sein d'un grain, le point B appartient à un joint de grain (en présence de carbure de chrome), le point C se trouve à proximité d'un joint de grain et le point D appartient à un joint de grain (en l'absence de carbure de chrome).

FIGURE 3 – Photographie de la structure d'une pièce en acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire.

Document n° 2 - Représentation de la déchromatisation aux joints de grain par suite de la précipitation de carbures de chrome

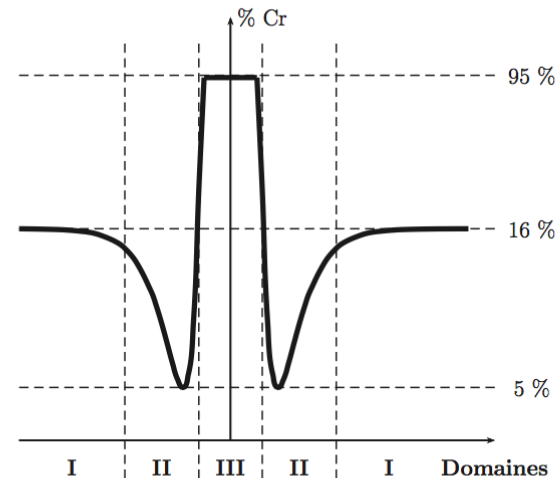


FIGURE 4 – Evolution de la teneur en chrome dans une pièce d'acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire (échelle des ordonnées non respectée).

Document n° 3 - Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable

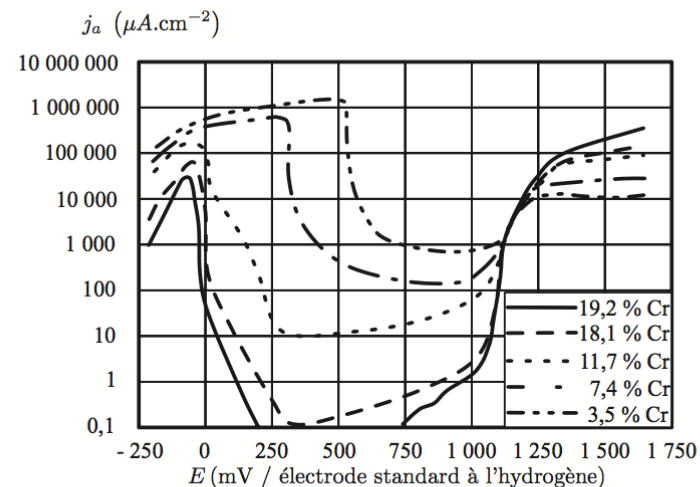


FIGURE 5 – Courbes intensité-potentiel $j_a = f(E)$ d'aciers inoxydables en milieu aqueux acide en fonction de leur teneur en chrome. L'échelle utilisée sur l'axe des ordonnées est logarithmique.

Document n° 4 - Utilisation d'une échelle logarithmique

Pour lire des valeurs sur une échelle logarithmique, on procède de la manière suivante :

- soit L la distance (cm, mm, m, ...) entre deux graduations (1 à 10, 10 à 100, ...),
- soit ℓ la distance (cm, mm, m, ...) de la graduation de gauche au point qui vous intéresse.

On calcule désormais le terme $10^{\ell/L}$. En multipliant par la graduation de gauche (1, 10, 100, ...) par $10^{\ell/L}$, on trouve la valeur du point recherché.

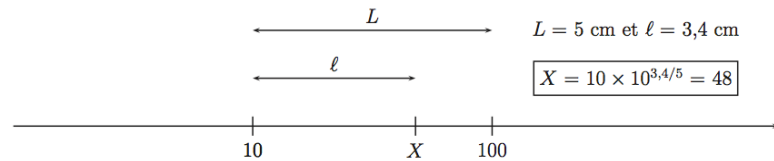


FIGURE 6 – Lecture sur une échelle logarithmique.

I.13. Sachant que le carbure de chrome est une espèce inerte, expliquer pourquoi l'existence de ce précipité au niveau du joint de grain est responsable de l'apparition d'une pile de corrosion. Préciser alors où se trouvent les zones anodique et cathodique à l'aide d'un schéma succinct.

I.14. A quel(s) domaine(s) de la figure 4 (document n° 2, page 7) appartiennent les points A, B et C relatifs au document n° 1 (page 6)? Justifier succinctement.

On souhaite fabriquer une pièce dont la durée de service en milieu acide est estimée à 4 000 heures et fonctionnant sous un potentiel de 750 mV/E.S.H. On définit à ce stade la densité de courant anodique j_a et le volume du matériau V concerné lors de l'étude :

$$j_a = \frac{i_a}{S} \quad \text{et} \quad V = S \times \delta$$

I.15. Exprimer l'épaisseur de fer dissout notée δ en fonction notamment de la densité de courant anodique j_a , de la masse volumique de l'acier ρ_{acier} , de la durée de fonctionnement Δt et de la masse molaire du fer M_{Fe} . On supposera que le fer s'oxyde en ions fer II et la masse de fer oxydée sera assimilée à celle de l'acier.

I.16. Calculer alors l'épaisseur δ de la couche attaquée après 4 000 heures de fonctionnement pour l'acier inoxydable étudié.

I.17. Sachant qu'une pièce en acier inoxydable n'est plus utilisable si l'épaisseur de la couche attaquée est de l'ordre de 100 μm , vérifier que la teneur en chrome de celle-ci est inférieure à 12 %.

Prévenir le risque de corrosion intergranulaire

La compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables suggère plusieurs remèdes efficaces à mettre en œuvre pour prévenir cette forme d'attaque localisée :

- **prolonger le traitement thermique** pour homogénéiser la teneur en chrome et combler le gradient de concentration au voisinage des joints de grain où les carbures de chrome peuvent se former. Cependant, cette solution implique des durées longues (1 000 heures) et non réalistes en pratique,
- **réduire la teneur en carbone** à une valeur suffisamment faible pour ne pas risquer une précipitation de carbures de chrome aux joints de grain : une teneur inférieure à 0,03 % en masse se révèle satisfaisante,
- **ajouter des éléments dont l'affinité pour le carbone est supérieure à celle du chrome** : c'est le cas du titane Ti, du niobium Nb, du vanadium V ou encore du tantale Ta qui peuvent donner naissance à des carbures.

Le carbure de titane cristallise dans une structure où les atomes de titane Ti forment un réseau cubique à faces centrées et les atomes de carbone C sont localisés dans les interstices octaédriques. Les atomes seront assimilés à des sphères parfaites.

I.18. Donner une représentation de la maille du carbure de titane. En déduire la stœchiométrie de ce composé.

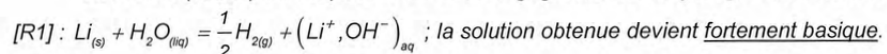
I.19. Calculer le paramètre de maille idéal a de la structure considérée.

I.20. Exprimer puis calculer la masse volumique du carbure de titane ρ .

Pile au Lithium E3A 2013 MP

H / Réactivité du lithium avec l'eau

Le lithium (solide) décompose l'eau avec dégagement de dihydrogène, selon la réaction



- H1.** Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction, relatives à la décomposition de l'eau par le lithium. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de [R1] en fonction de la température (se placer dans les conditions de l'approximation d'Ellingham).
- H2.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction [R1] à 298 K ; commenter le résultat obtenu.
- H3.** Ecrire les équilibres des couples associés à la réaction [R1], ainsi que leurs potentiels électrochimiques.
- H4.** Relier la constante d'équilibre de la réaction [R1] à ces potentiels électrochimiques. En déduire la valeur du potentiel d'oxydoréduction (à 298 K) du couple Li^+/Li . Le comparer à celui du sodium qui vaut $E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$.
- H5.** Rappeler le comportement d'autres éléments de la famille du lithium, vis-à-vis de l'eau et décrire l'expérience réalisable.

I / Pile au lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques.

Ce type de pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO_2 et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium (LiPF_6) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$ et Li^+/Li .

1. Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que sa f.e.m. théorique initiale. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
2. Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que le nombre n_e de moles d'électrons que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité Q (exprimée en C puis en A.h) qu'elle peut fournir.
3. Exprimer la capacité massique C_m , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en A.h.kg⁻¹) s'élèvent respectivement à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
4. Calculer l'autonomie, en années, de la pile. Quand est-elle usée ?

Données : masse de l'électrode en lithium : 2,0 g ; courant débité par la pile : $I = 0,1 \text{ mA}$.

DONNEES NUMERIQUES

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (g.mol ⁻¹) :	Li : 6,94 ; Cl : 35,5
Electronégativités de Pauling (eV) ^{1/2}	Li : 0,98 ; Cl : 3,16
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données thermodynamiques :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation à 298 K ($\Delta_f H^\circ$) en kJ.mol ⁻¹	Entropie molaire standard à 298 K (S°) en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Energie 1 ^{ère} ionisation en kJ.mol ⁻¹	Température de fusion (K)	Masse volumique (kg.m ⁻³)
$\text{Li}_{(s)}$	0	29,1	520	453	?
$\text{Li}_{(liq, 700 \text{ K})}$					510
$\text{H}_{2(g)}$	0	131			
$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$	-285	69,9			
$(\text{Li}^+, \text{OH}^-)_{aq}$	-508	2,70			

Données électrochimiques :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K, classés par ordre croissant :

Couple	Li^+/Li	Na^+/Na	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$	$\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$
$E^\circ(\text{V})$	?	-2,71	-0,83	0,00	1,01

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0,059 \text{ V} \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Pour aller plus loin

Mines Pont PSI 2021

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc. « L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique Nature. (Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W. Kwon, « Plasmon-assisted, radiolytic energy conversion in aqueous solutions », Nature 11/06/2014).

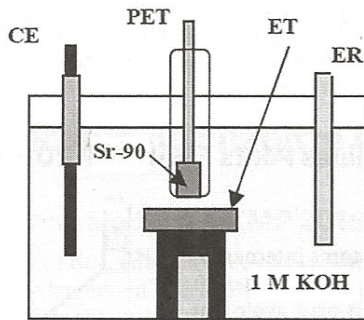


Figure 6.26. Vue schématique du dispositif.

Il y a une cinquantaine d'années, les piles à combustibles alcalines (pile AFC, Figure 6.27) ont été développées pour les programmes spatiaux. Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %. On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

On donne :

- Potentiels standards à $\text{pH} = 0$: $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.
- Surpotentiels à vide sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : 0,5 \text{ V}$; $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) : 0,1 \text{ V}$.
- $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C mol}^{-1}$.
- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de fonctionnement de la pile : $V_m = 23 \text{ L}$.

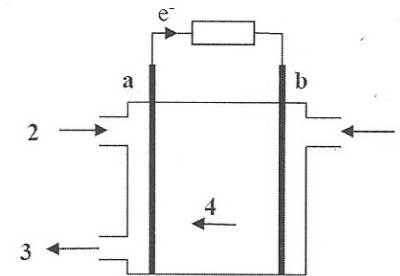


Figure 6.27. Schéma de principe d'une pile AFC.

1. Expliquer à partir de la vue schématique Figure 6.26 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potential à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.
2. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile de la Figure 6.27.
3. Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes a et b de la Figure 6.27.
4. Calculer les potentiels à $\text{pH} = 14$ de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile? Pourquoi est-elle en réalité plus faible?
5. Donner l'allure des courbes intensité-potential décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.
6. Quelle est la valeur de la tension à vide? Commentez.
7. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ $20 \mu\text{A}$ et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions?

PSI 2016 Centrale

Industriellement, trois procédés permettent de produire du dichlore Cl_2 , de la soude NaOH et du dihydrogène H_2 à partir de solutions concentrées de chlorure de sodium NaCl (saumure) : le procédé à diaphragme, le procédé à cathode de mercure et le procédé à membrane. On s'intéressera ici au procédé à diaphragme. Le schéma d'une cellule d'électrolyse industrielle du procédé à diaphragme est donné Figure 6.33 et les courbes courant-potentiel correspondantes Figure 6.34.

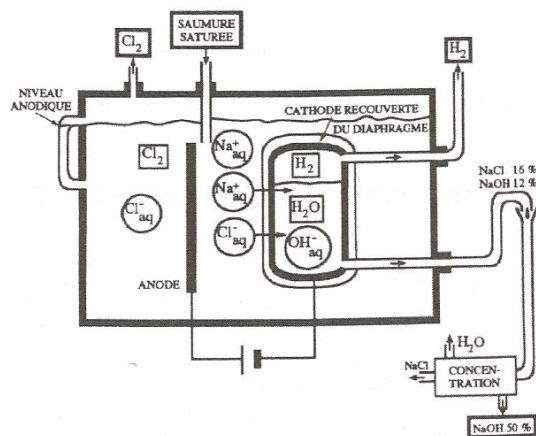


Figure 6.33. Schéma de principe d'une cellule à diaphragme – Extrait de « Chimie industrielle », p. 324, R. Perrin et J-P. Scharff, Dunod 2ème édition

Dans ce procédé :

- les anodes en titane sont revêtues d'un mélange à base de ruthénium permettant d'abaisser le surpotentiel du couple Cl_2/Cl^- ;
- les cathodes sont en acier ;
- l'électrolyte utilisé est une solution de NaCl à 300 g L^{-1} , c'est-à-dire proche de la saturation à la température de l'électrolyse ;
- la tension d'électrolyse est de 3,5 V ;
- on constate un dégagement de dichlore Cl_2 à l'anode et de dihydrogène H_2 à la cathode.

Lors de cette électrolyse, il faut que ni les ions hydroxydes OH^- , ni le dihydrogène H_2 ne soient en contact avec le dichlore Cl_2 .

On donne :

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} = 0,00 \text{ V}, E^\circ_{\text{Na}/\text{Na}^+} = -2,71 \text{ V}, E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}, E^\circ_{\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ V} \text{ et } \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}.$$

1. Donner les demi-équations électroniques se produisant sur chaque électrode, que l'on nommera, puis le bilan de l'électrolyse réalisée.
2. Déterminer la constante thermodynamique de la réaction réalisée et indiquer pourquoi l'électrolyse permet de faire cette réaction.
3. Recopier l'allure du graphique présenté Figure 6.34 en indiquant sur les portions de courbes les transformations chimiques correspondantes, puis en construisant la tension à appliquer pour une intensité donnée. Quel problème rencontre-t-on si on applique une tension trop forte ?
4. Quel est le phénomène responsable de l'obtention du dichlore et non du dioxygène à l'anode ? Justifier l'utilisation du ruthénium pour la fabrication des anodes.

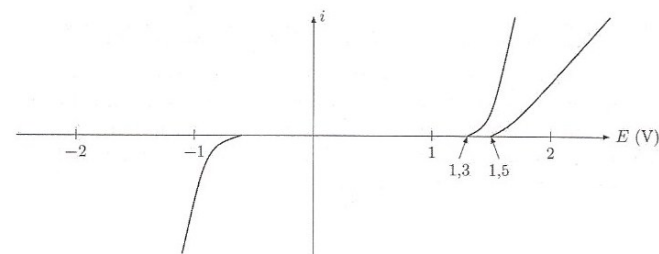


Figure 6.34. Courbes $i = f(E)$ pour un procédé à diaphragme.

5. Sachant que le rendement faradique est de 0,75, déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 m^3 de gaz dichlore à 25°C sous 1 bar.

Centrale 2016 MP

Une surveillance systématique autour des centrales nucléaires permet de vérifier que l'activité radioactive dans l'environnement reste très largement inférieure aux normes réglementaires. La concentration en tritium des eaux dans les effluents est parfois trop faible pour les méthodes usuelles de détection (compteurs à scintillation liquide). Dans ce cas, un enrichissement isotopique permet d'atteindre un seuil de concentration mesurable. Nous étudions ici l'enrichissement par électrolyse d'un échantillon liquide contenant du tritium sous forme d'eau tritiée HTO. On utilise la différence de cinétique entre l'électrolyse de l'eau non tritiée H₂O et l'eau tritiée HTO pour obtenir l'enrichissement.

1. Électrolyse de l'eau.

La Figure 6.30 schématise la constitution d'un électrolyseur à électrolyte polymère solide pour l'électrolyse de l'eau : dans ce dispositif, l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de proton (Nafion), placée entre deux électrodes recouvertes de matériau catalytique.

- Écrire les demi-équations mises en jeu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau non tritiée H₂O.
- En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
- Indiquer la nature des espèces 1 à 4 de la figure et la nature des électrodes 5 et 6. Préciser le sens de transfert des protons à travers la membrane de l'électrolyseur.
- Sachant que l'électrolyse de l'eau tritiée conduit à la libération de HT(g), écrire l'équation de la réaction d'électrolyse correspondante.

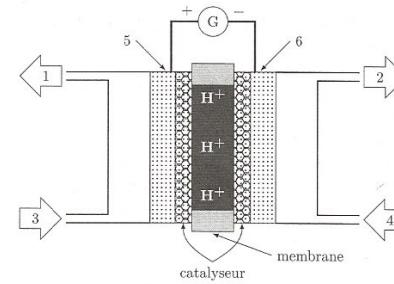


Figure 6.30. Cellule d'électrolyse.

- Avant d'être introduit dans l'électrolyseur, l'échantillon d'effluent à enrichir doit préalablement subir un traitement visant à éliminer les particules en suspension, ions, bactéries, matière organique. Justifier la nécessité de ce traitement.

2. Optimisation des performances de l'électrolyseur.

L'efficacité énergétique des électrolyseurs à membrane échangeuse de cations repose principalement sur la nature des électrodes et de la membrane. On donne l'allure de la caractéristique tension-densité de courant $U_c = f(j)$ obtenue à 80 °C pour une cellule d'électrolyse avec une membrane polymère Nafion-115. L'anode est constituée d'un dépôt de platine sur composite de carbone Vulcan XC-72, la cathode est constituée d'oxyde de ruthénium. U_c est la tension aux bornes de l'électrolyseur et j la densité de courant parcourant les électrodes.

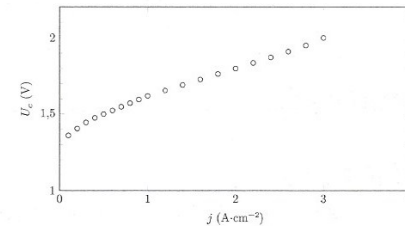


Figure 6.31. Cellule d'électrolyse.

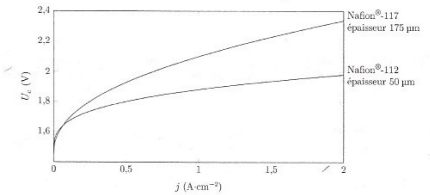


Figure 6.32. Cellule d'électrolyse.

- À partir de la courbe de la Figure 6.31, représenter sur un même graphique l'allure des courbes densité de courant- potentiel $j = f(E)$ anodique et cathodique de la cellule d'électrolyse. Légender les courbes et mettre soigneusement en évidence sur le schéma la tension minimale d'électrolyse, dont on donnera la valeur. On indique que le couple H⁺/H₂ est rapide sur les électrodes considérées.
- Sur la Figure 6.32, la caractéristique $U_c = f(j)$ a été tracée pour deux membranes polymères (Nafion Nafion-117) d'épaisseur différente, à température ambiante. Montrer que ces courbes permettent de calculer la différence entre les résistances (exprimées en Ω cm²) des membranes Nafion-112 et Nafion-117 pour une valeur de j donnée. Calculer sa valeur pour $j = 1 \text{ A cm}^{-2}$.
- Quelle membrane faut-il choisir pour optimiser les performances de l'électrolyseur ? Quel inconvénient cette membrane peut-elle cependant présenter ?

Mines Ponts 2016 PSI

Corrosion béton armé

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par du fer pur). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et l'eau (ou avec le dioxygène dissous). Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras) Figure 6.28, pour une concentration de trace égale à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Il fait intervenir les espèces Fe(s) , Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOOH(s) et $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$. Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'eau.

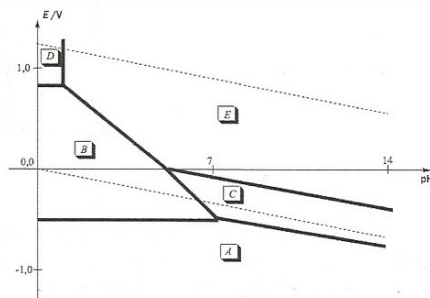


Figure 6.28. Diagramme potentiel pH du Fe.

1. Quels sont les degrés d'oxydation du fer dans les solides considérés ?
2. Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.
3. Écrire l'équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique.
4. L'hydroxyde de calcium qui entre dans la composition du béton donne à l'eau qui se trouve dans les pores du béton un caractère fortement basique. On observe que dans un béton armé sain (non

carbonaté) on risque peu la corrosion des armatures métalliques internes. Expliquer et nommer le phénomène ainsi observé.

5. La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir des courbes densité de courant-potential de la Figure 6.29. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} et à la réduction de l'eau en dihydrogène. Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{cor} et de la densité de courant de corrosion j_{cor} .

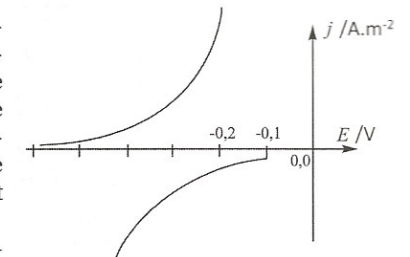


Figure 6.29. Courbe densité de courant-potential pour le problème considéré.

5. Les valeurs des potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l'approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potential sont alors généralement des exponentielles et on a la relation $E = a + b \log |j|$. On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en A m^{-2}), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l'armature.

E en V	-0,7	-0,6	-0,5	-0,2	-0,1	-0,0
j en A m^{-2}	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

À partir d'une construction à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.