
DM N°26
Électrochimie

Lycée *ANGEVIN* - *WALLON*

6 avril 2021

À lire attentivement...

Les candidats devront vérifier que le sujet comporte bien 4 pages numérotées 1/4, 2/4, ... 4/4.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points. Les résultats numériques devront être donnés sous la forme appropriée.

Le sujet comporte :

- 1 exercice d'annale de physique.

Les diverses parties peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.



Fig. 1 – Carte mémoire d'électrochimie

L'EMPLOI DE LA CALCULATRICE OU DE TOUTE AUTRE AIDE ÉLECTRONIQUE,
NOTAMMENT PYTHON, EST AUTORISÉ.

LE TRAVAIL AVEC SON COURS SOUS LES YEUX EST RECOMMANDÉ.

LE PHOTO-COPIAGE DU TRAVAIL D'UN CAMARADE SERA SANCTIONNÉ.

UN RÉSULTAT NON ENCADRÉ NE SERA PAS PRIS EN COMPTE.

Si au cours de la rédaction, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et poursuivra sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Un formulaire et certaines valeurs numériques sont regroupées en fin d'énoncé.

1.1 Aluminium et alliage 2024

L'aluminium métal Al, de rayon atomique 143 pm, cristallise suivant une structure de type cubique à faces centrées (c.f.c.).

1. L'acier possède une densité $d = 7,8$. Justifier l'emploi d'alliages d'aluminium plutôt que de l'acier en aéronautique.

La limite d'élasticité de l'aluminium pur (60 à 70 MPa) est nettement insuffisante pour supporter les contraintes imposées en service aéronautique, ce qui impose son utilisation sous forme d'alliages (58 % en masse dans un airbus A320), comme l'alliage 2024 utilisé dans la structure et le revêtement du fuselage des avions, dont on se propose d'étudier quelques caractéristiques.

L'alliage 2024 est relativement sensible à la corrosion, en particulier en milieu salin (cas des aéroports situés en bord de mer). La figure 1.1 présente de façon schématique le processus de corrosion par piqures en milieu marin (pH environ égal à 8).

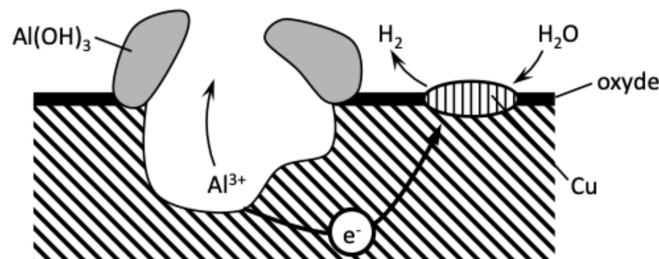


Fig. 1.1 – Phénomène de corrosion par piqure (d'après Techniques de l'ingénieur, Corrosion des alliages d'aluminium, Reboul M.)

2. L'étude de la corrosion de l'alliage passe par le tracé des courbes courant-potentiel pour les métaux concernés (aluminium et cuivre). Donner le schéma de principe du montage à trois électrodes utilisé, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées et expliquer la nécessité d'utiliser trois électrodes plutôt que deux.

Les courbes courant-potentiel obtenues ont l'allure représentée figure 1.2.

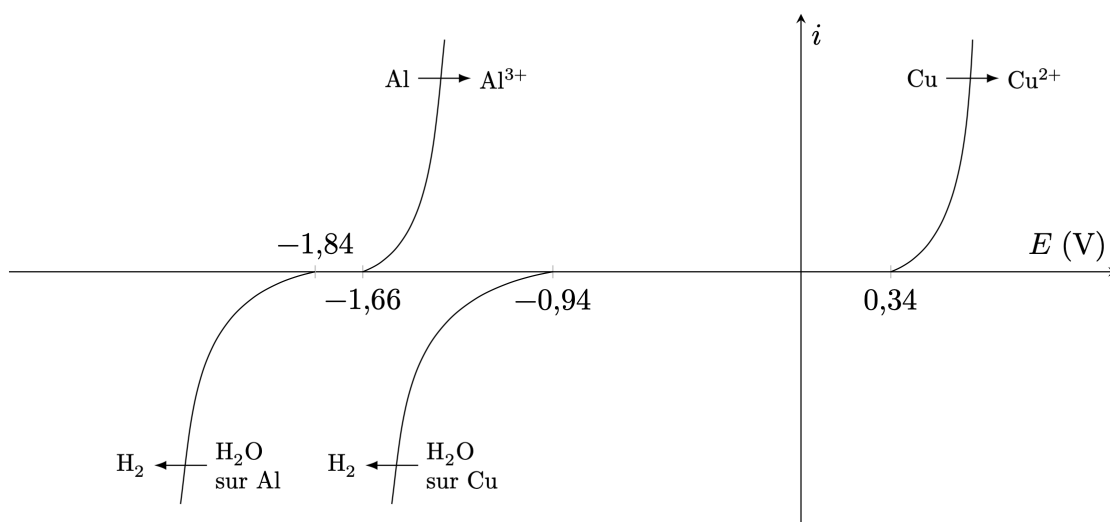


Fig. 1.2

3. Écrire la demi-équation électronique associée au couple de l'eau H^+ / H_2 en milieu acide, puis en milieu basique.
4. Calculer le potentiel standard apparent (à $\text{pH} = 14$) d'oxydoréduction du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ et justifier à posteriori le tracé des courbes courant-potential correspondantes.
5. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée lors du phénomène de corrosion par piqures.
6. Après avoir reproduit schématiquement les branches anodique et cathodique impliquées dans le processus, placer le potentiel de corrosion et indiquer comment relever la valeur du courant de corrosion. Justifier l'appellation de pile de corrosion.

En présence d'ions chlorure Cl^- , les ions aluminium III Al^{3+} conduisent à la formation quantitative de l'ion AlCl_4^- . Par ailleurs, la formation de l'ion aluminium III Al^{3+} en présence d'ion chlorure entraîne une acidification locale du milieu. Le pH en fond de piqure atteint ainsi une valeur inférieure à 3.

7. En supposant les surtensions à vide inchangées, positionner de façon qualitative les courbes anodique et cathodique modifiées, en justifiant succinctement le cas échéant la modification effectuée. Commenter.

La figure 1.3 donne les diagrammes potentiel-pH pour les couples de l'eau et de l'aluminium à la concentration de travail $c_t = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à 25°C .

8. Établir l'équation de la frontière séparant les domaines de l'ion aluminium Al^{3+} et de l'hydroxyde d'aluminium solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.
9. Expliquer comment le phénomène de corrosion par piqure est susceptible d'être enrayé par la passivation de la cavité créée.

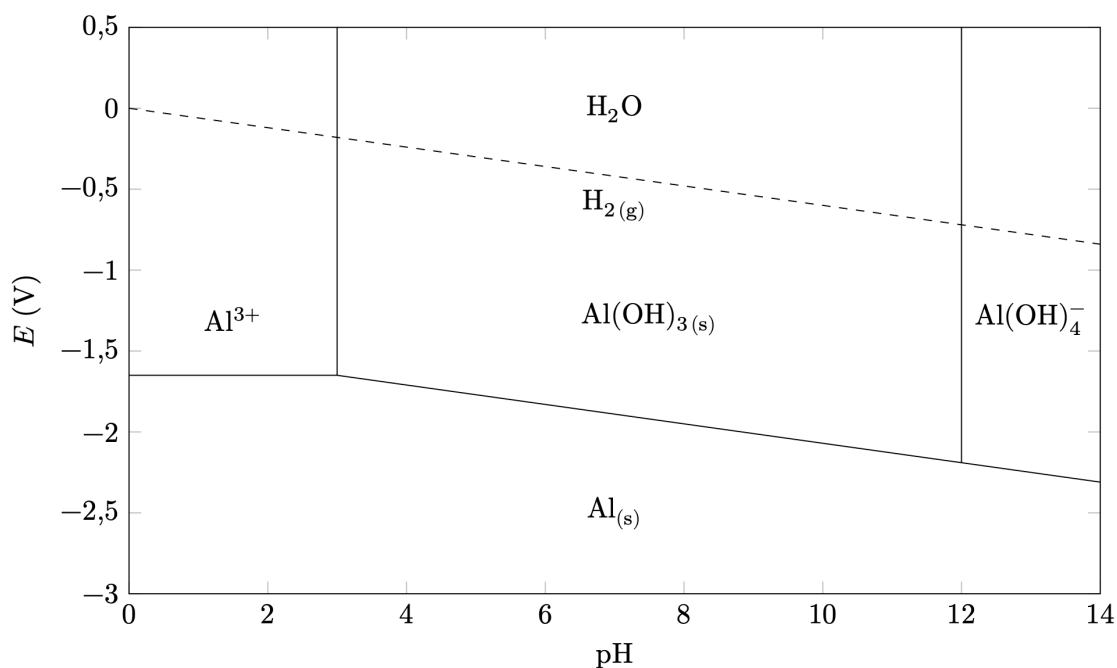


Fig. 1.3

Données

Sauf indication contraire, les valeurs dépendantes de la température sont fournies à 298 K.

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 9,64 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Produit de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{p}K_s = 33$
Produit ionique de H_2O	$\text{p}K_e = 14$
Potentiels standard redox	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}(\text{s}) : -1,66 \text{ V}$
	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})} : 0,00 \text{ V}$
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{s}) : 0,34 \text{ V}$
Surtension à vide	$\eta_{c0}(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) : -0,1 \text{ V sur Cu, } -1 \text{ V sur Al}$