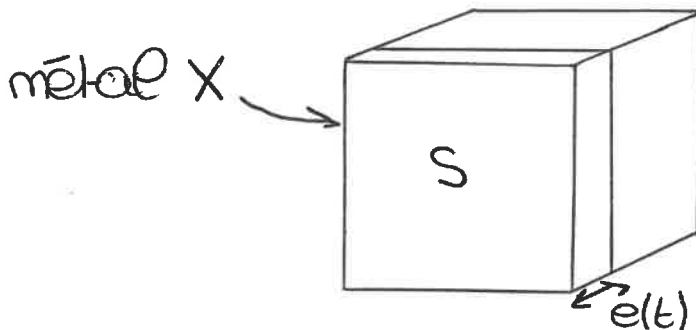
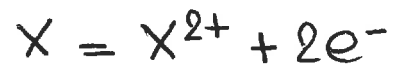


groupe 9
Mathias
Senhat
Célia

TD 29 Exercice II



le métal X s'oxyde selon :



- 1) soit $m(t)$ la masse de métal X connecté à la date t
on cherche $m(t) = f(t, S, i(t), \rho_X)$
la masse volumique du métal X est $\rho_X = \frac{m(t)}{\text{volume X}}$

ici volume X = $S \cdot e(t)$

donc $m(t) = \rho_X \text{ volume X} = \cancel{t} \rho_X S e(t)$ (homogénéité!)

- 2) on cherche $m(t) = f(t, I_{\text{con}}, M_X, F)$ pour la demi-réaction $X = X^{2+} + 2e^-$

$$Q = I_{\text{con}} \times t = nX \times 2F$$

à ident. $\frac{X}{n} \rightarrow X^{2+} + 2e^-$
 $t \quad n-7 \quad \quad \quad 7 \quad 27$
 $\quad \quad \quad = n_X \quad \quad \quad 27$

$\Rightarrow nX = Q / 2F$

donc $m(t) = nX \times M_X = \frac{Q}{2F} M_X = \frac{I_{\text{con}} \times t}{2F} M_X$

- 3) on déduit des questions précédentes :

$$e(t) = \frac{m(t)}{\cancel{S} \rho_X} = \frac{I_{\text{con}} \times \cancel{t} M_X \times t}{\cancel{S} \rho_X 2F} = \frac{I_{\text{con}} M_X \times t}{S 2F \rho_X}$$

on $j = \frac{I_{\text{con}}}{S} \Rightarrow e(t) = \frac{j M_X \times t}{2F \rho_X}$

donc $\frac{de(t)}{dt} = v_{\text{con}} = \frac{j M_X}{2F \rho_X}$ ~~car e ne dépend pas de~~

4) on sait que $K = \frac{V_{\text{cor}}}{j}$

donc $K_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{cor Cu}}}{j}$

on on sait que $V_{\text{cor Cu}} = \frac{j M_{\text{Cu}}}{2F \rho_{\text{Cu}}}$

donc $K_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{cor Cu}}}{j} = \frac{M_{\text{Cu}}}{2F \rho_{\text{Cu}}} \quad \underline{B} \quad \text{en } \frac{\text{m.s}^{-1}}{\text{A.m}^2}$

$$= \frac{(63,5 \times 10^{-3})}{2(96500)(8900)} = 3,7 \times 10^{-11} \text{ m.A}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(3,7 \times 10^{-11} \times 10^3) / (365 \times 3600 \times 24) = 1,17 \left(\frac{\text{mm.an}^{-1}}{\text{A.m}^{-2}} \right) \quad \underline{B}$$

5) on sait que $K = \frac{V_{\text{cor}}}{j}$

$\Rightarrow V_{\text{cor}} = K j = 1 \times 10^{-2} = 10^{-2} \text{ mm.an}^{-1}$?? il faut prendre K du fer

la vitesse de corrosion est lente et tolérée

car $V_{\text{cor}} = 10^{-2} \text{ mm.an}^{-1} < 1 \mu\text{m.an}^{-1} = 10^{-3} \text{ mm.an}^{-1}$

on cherche $V_{\text{cor}}(\text{Fe}) = K(\text{Fe}) \times j$

$= 1,16 \times 10^{-2} \text{ mm.an}^{-1}$

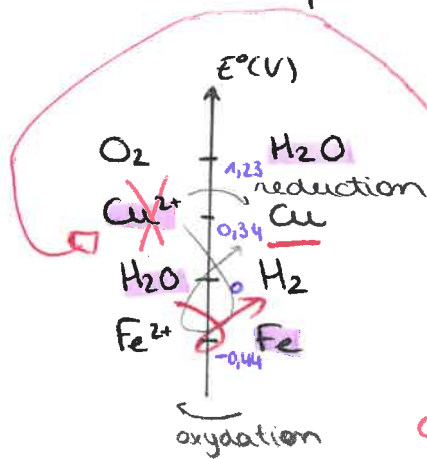
$= 11,6 \mu\text{m.an}^{-1}$

$N_{\text{tolérée}} = 1 \mu\text{m.an}^{-1}$

$\Rightarrow N_{\text{cor}}(\text{Fe}) > N_{\text{tolérée}}$

$\Rightarrow$ nécessité de protéger le fer contre la corrosion.

- La corrosion est la plus importante à la jonction entre les tuyaux en cuivre et les radiateurs en fer/fonte à cause du phénomène de la pile électrochimique. Low



fer = anode

cuivre = cathode

Cu²⁺ N'EST PAS un réactif.

→ existence d'un potentiel mixte sur laquelle il y a un courant de corrosion plus important sur cathode en Cu que sur cathode en Fe.

À la jonction, le contact entre le fer et le cuivre amplifie la réaction électrochimique. Cela favorise l'oxydation du fer donc sa corrosion. Quant au reste du radiateur, le fonte réagit très peu avec le cuivre.

- 75% de la masse de Mg a été consommée en 8 ans.

$$m_{Mgini} = 500g$$

$$\text{donc } m_{Mgconsommée} = 500 \times 0,75 = 375g.$$

On a une réaction d'oxydation: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

$$n_{Mg} = \frac{m_{Mgconsommée}}{M_{Mg}} = \frac{375}{24,3} = 15,4 \text{ mol.}$$

→ à la place d'un consommateur de Fe.

$$n_{e^-} = 2 \times n_{Mg} = 2 \times 15,4 = 30,8 \text{ mol}$$

$$\text{La charge électrique totale: } Q = n_{e^-} \times F = 30,8 \times 9,65 \times 10^4 = 2,97 \times 10^6 \text{ C}$$

Par ailleurs; $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$$n_{Fe} = \frac{Q}{n \times F} = \frac{2,97 \times 10^6}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 15,4 \text{ mol.}$$

$$m_{Fe} = n_{Fe} \times M_{Fe} = 15,4 \times 55,8 = 860g.$$

il s'agit de la masse de Fe protégée.

Exercice IV Dⁿ 29: Sando de Clark

Groupe 7

1. On nous indique que la concentration massique de KCl est $175 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Ainsi $[\text{Cl}^-] = \frac{175}{74,5}$ avec $74,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = M(\text{KCl}) = M(\text{K}) + M(\text{Cl})$

De fait, $[\text{Cl}^-] = 2,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ✓

B

On a précipitation si $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$,
donc si $[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = 8,94 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ✓

— valeur très faible
donc il y a précipitation
des oxydation de Ag.

2. Oxydation de AgCl/Ag : $\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e^-$ ✓
Réduction de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ✓

L'anode correspond à la réaction d'oxydation, c'est l'électrode ~~AgCl/Ag~~ d'Ag.
Alors la cathode est l'électrode ~~$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$~~ de Pt (lieu de la réduction)

3. (1) correspond à la réduction (courant négatif), donc ~~$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$~~ Pt.
(2) correspond à l'oxydation (courant positif), donc ~~Ag~~ AgCl/Ag

4. Considérons les deux demi-réactions: $\begin{cases} \text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag} \\ \text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + e^- \end{cases}$

Comme le couple Ag^+/Ag et lui-même présent on a deux flèches de Nernst à écrire:

$$\begin{cases} E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,05 \lg \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1} \right) & (*) \\ E = E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,05 \lg \left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]} \right) & (***) \end{cases}$$

car AgCl coexiste avec les ions Ag^+ et Cl^- ...

Ainsi $-(***) + (*)$ donne: $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,05 \lg \left(\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1} \right)$

On a l'équilibre, la loi d'action des masses donne $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s$

De fait, $E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^{\circ}(\text{Ag}^{+}/\text{Ag}) + 0,06 \log(K_s)$
 $= 0,8 + 0,06 \log(2,1 \cdot 10^{-10})$

$E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,16 \text{ V}$

Ainsi le potentiel d'équilibre E_{eq} de cette électrode est:

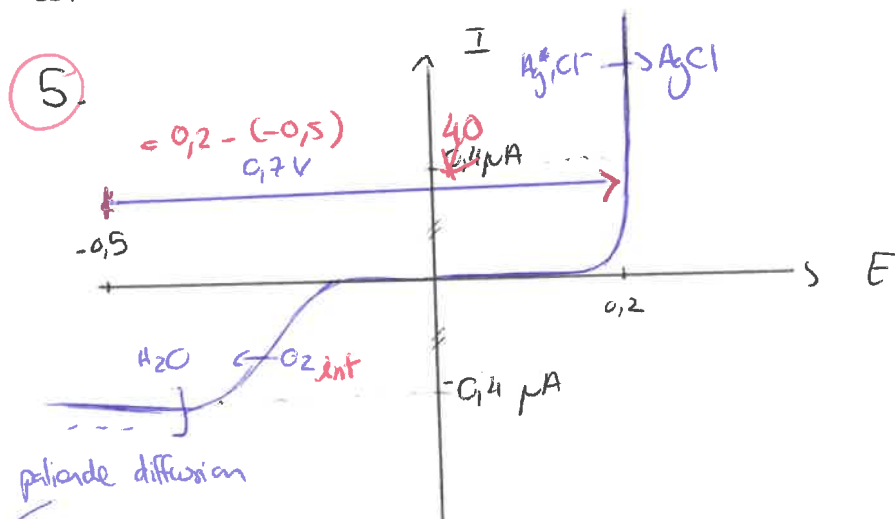
$E_{eq} = E^{\circ}(\text{AgCl}/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{c}{[\text{Cl}^{-}]}\right)$

Avec $[\text{Cl}^{-}] = 2,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$E_{eq} = 0,16 - 0,06 \log(2,3)$

$E_{eq} = 0,14 \text{ V}$

Cette valeur est élevée, on aura cependant sûrement le régime surtension anodique.



On choisit cette configuration pour I qui vaut $\approx 40 \mu\text{A}$

Ainsi, si la différence de pt. est de 0,7V, on a $I \approx 40 \mu\text{A}$

6. Etant donné que la vitesse de réaction est proportionnelle au courant, et que ce dernier est limité par le régime de diffusion de l'oxygène,

la diffusion de l'oxygène limite bien la cinétique de l'électrolyse.

7. On rappelle que la loi de Fick :

$$\vec{J}_m = -D \frac{dC}{dn} \vec{n} \text{ avec}$$

C : concentration

D : coefficient de diffusion moléculaire

$\vec{J}_m$: vecteur densité de courant moléculaire

δA : nombre d'ions

en particules / m²
moléculaire / m²

Ainsi I_m , le courant moléculaire est :

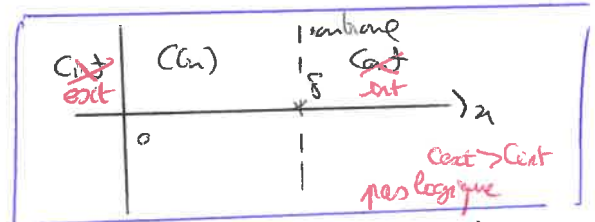
$$I_m = \Phi(\vec{J}_m) = \iint_{\text{membrane}} \vec{J}_m \cdot d\vec{S} = \iint_{\text{membrane}} -D \frac{dC}{dn} d\vec{S} \cdot \vec{n} = -D \delta A \frac{dC}{dn}$$

surface membrane

8. L'équation de conservation de la densité de flux particulaire se traduit ici par : $\delta A \frac{dC}{dt} + \frac{d}{dn} J_m(n) = 0$

Ainsi en régime stationnaire, on obtient avec la loi de Fick que $\frac{d^2 C}{dn^2} = 0$
avec $C(n)$ la concentration dans la membrane.

Ainsi $C(n) = An + B$



$$C(n) \begin{cases} C(0) = B = [C_2]_{\text{int}} \\ C(\delta) = \delta A + B = [C_2]_{\text{ext}} \end{cases}$$

de fait $C(n) = [C_2]_{\text{membrane}} - \left(\frac{[C_2]_{\text{ext}} - [C_2]_{\text{int}}}{\delta} \right) n + [C_2]_{\text{int}}$

C_2 le nombre d'électrons échangé sur l'électrode de platine correspond à 4 fois le nombre de molécules de C_2 (cf équation de réduction, question 2)

Ainsi, $I = 4 \delta A C(n) F$

De plus, d'après la question 7, $I_m = +D \delta A \left(\frac{[C_2]_{\text{ext}} - [C_2]_{\text{int}}}{\delta} \right)$

Donc le courant d'électron correspond à $I_{m,e} = +4 D \delta A \left(\frac{[C_2]_{\text{ext}} - [C_2]_{\text{int}}}{\delta} \right)$

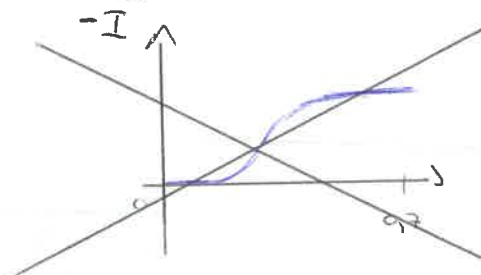
18/03/2025
~~E = U + 0.1 V~~
~~E = C₂ / 0~~
~~E = U + 0.242 V~~

Ainsi, il aura
$$I = \frac{+4DSF([C_2]_{\text{ext}} - [C_2]_{\text{int}})}{\delta}$$

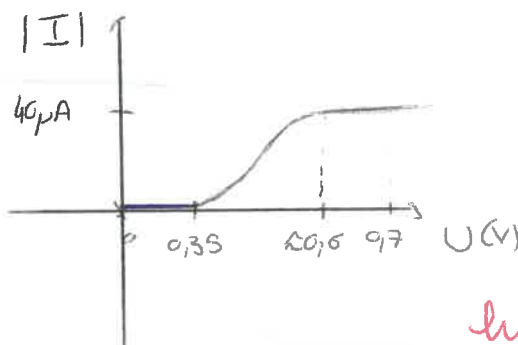
9. On voit que si $[C_2]_{\text{int}} = 0$,

$$I = I_{\text{max}} = \frac{+4DSF[C_2]_{\text{ext}}}{\delta}$$
, on obtient donc $[C_2]_{\text{ext}} \dots$

10. ~~Le tracé correspond au fait au 3ème quart du diagramme I(E).~~



En relevant les différents courants pour UC (on va entre les deux électrodes qui augmente; a l'allure suivante:

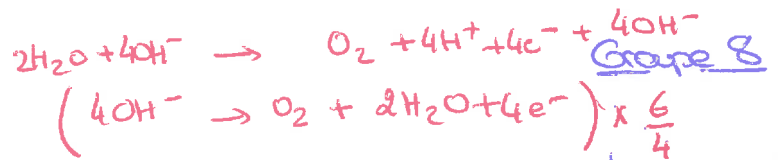


B

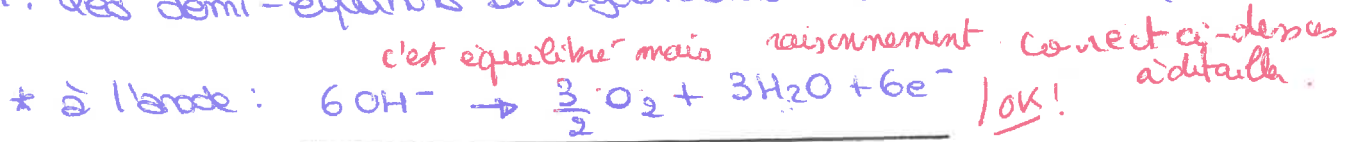
11. Si U est trop faible, on risque de s'éloigner ~~de la~~ ^{hors du} palier de diffusion de O₂ et donc le courant I (pour U ∈ [0, 0.35] (environ)) ^{sera nul} ~~de diffusion~~ $I < I_{\text{diffusion}}$

12. En outre, si U est très supérieur à 0.7V, le potentiel pourrait atteindre le "mur de l'eau", sur la cathode on observera aussi la réduction de l'eau en dihydrogène et I ne sera plus proportionnelle à $[C_2]_{\text{ext}}$

Ex V TD 29



1. des demi-équations d'oxydo-réduction en milieu basique sont:



↳ oxydation des ions hydroxydes en dioxygène

↳ forme basique de l'eau



↳ réduction du diazote en ammoniac

2. Equation de production de l'ammoniac:



Equation obtenue en sommant les 2 demi-équations.

3. Calculons la masse d'ammoniac produite par an; $t = 1 \text{ an}$



matière	initial	n_0	n_1						
à t	$n_0 - 3$	$n_1 - 65$	-65		25		65		

Par ailleurs,

• $Q = 65 F$ ✓ • $m_{NH_3}(t) = 25(t) M_{NH_3}$ • $Q = i \times t$

d'où $3(t) = \frac{Q}{6F} \Rightarrow m_{NH_3}(t) = \frac{Q M_{NH_3} \times 2}{6F}$ • $1 \text{ an} = 365,25 \times 24 \times 3600 \approx 3,2 \times 10^7 \text{ secondes}$

Or, d'après le document 3, on a un rendement faradique de 50%, une densité de courant j de $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une surface d'électrode S de 400 cm^2 . d'où: (j = densité de charge)

$$Q = \frac{1}{2} \times i \times t = \frac{1}{2} \times j \times S \times t = \frac{1}{2} \times 50 \cdot 10^{-3} \times 400 \text{ cm}^2 \times 3,2 \times 10^7$$

$$\approx 3,2 \times 10^{11} \text{ C}$$

Alors, $m_{NH_3}(t=1 \text{ an}) = \frac{Q M_{NH_3} \times 2}{6F}$ où $M_{NH_3} = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

A.N: $m_{NH_3} = \frac{1}{2} \times \frac{50 \times 10^{-3} \times 4 \times 10^5 \times 3,2 \times 10^7 \times 17 \times 2}{6 \times 96500} \approx 9,4 \cdot 10^6 \text{ g} \times 2$
 $\approx 18,8 \text{ t}$

Cette unité pourrait produire environ 9,4 tonnes d'ammoniac
par an. 18,8

4. On applique une tension de 1,5V entre les deux électrodes
pour une cathode de : $i = j \times S$

D'où, $P = U \times i = U \times j \times S = 1,5 \times 50 \times 10^{-3} \times 4 \times 10^3 = \underline{3 \cdot 10^4 \text{ W}}$

Abs, $E = P \times t = 3 \cdot 10^4 \times 365,25 \times 24 \times 3600$
 $\approx \underline{9,5 \cdot 10^{11} \text{ J.}}$ ✓

d'énergie nécessaire à cette production annuelle soit de
 $9,5 \cdot 10^{11} \text{ J.}$ ✓

5. Les avantages et inconvénients que présente la production
électrochimique par rapport au procédé Haber-Bosch sont :

* Inconvénient : - production d'ammoniac moins importante
- rendement faible ✓

* Avantage : - Réduction des émissions de CO_2 ✓

Non → - Réduction d'énergie consommée pour la production
à ramener à la quantité de NH_3 produite

→ pour produire $150 \cdot 10^6$ tonnes par an de NH_3

le procédé électrolytique consommerait

$$\frac{150 \times 10^6}{18} \times 9,5 \times 10^{11} = \underline{8 \cdot 10^{18} \text{ J}}$$

supérieur à l'énergie
consommée par le
procédé Haber-Bosch.