

EXERCICE 1 : Passivation de l'aluminium

Au contact de l'air, l'aluminium se recouvre d'une couche d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$) qui le protège d'attaques ultérieures.

Pour améliorer la qualité de la protection, on contrôle la passivation par un processus électrolytique :

La plaque d'aluminium est plongée dans une solution d'acide sulfurique concentré ; on utilise une électrode de platine et on applique une ddp entre les deux métaux afin de maintenir une densité de courant d'électrolyse de $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

1. Quelles sont les réactions possibles aux électrodes ? A quelle(s) condition(s) la passivation est-elle possible ?
2. Faire un schéma de l'électrolyseur précisant la position de l'anode et de la cathode ainsi que le sens du courant positif.
3. Quelle est l'épaisseur d'alumine obtenue au bout de 10 minutes ?
4. En réalité on impose $j_{\text{électrolyse}} = 150 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ pendant 30 minutes et l'épaisseur vaut $e = 10 \mu\text{m}$; interpréter.

On donne $M(\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}) = 102 \text{ g/mol}$

EXERCICE 2 : Procédé à anode soluble (Centrale PSI extrait)

L'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique est réalisée avec une cathode en cuivre et une anode en plomb. Données :

$$E^\circ(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}(l)) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}(aq)/\text{Cu}(s)) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)/\text{H}_2(g)) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{Pb}^{2+}(aq)/\text{Pb}(s)) = -0,14 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+(aq)/\text{Ag}(s)) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+}(aq)/\text{Zn}(s)) = -0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V} ; pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8 ; pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,7.$$

IV.E.1)

- a) Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à la cathode.
- b) Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à l'anode.
- c) Il y a passivation de l'anode. En donner une interprétation.
- d) Quel est le bilan chimique de l'électrolyseur ?

IV.E.2) L'électrolyse précédente est reprise mais avec deux électrodes en cuivre.

- a) Écrire les réactions à chaque électrode en supposant que les surtensions sont négligeables.

L'électrolyse est tout d'abord réalisée avec du cuivre ultra pur, la masse de cuivre déposée à la cathode est égale à $m = 532 \text{ mg}$ lorsque la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur est $q = 1615 \text{ C}$.

b) Comment peut-on mesurer la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur ?

c) Déterminer une valeur de la constante d'Avogadro en prenant $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ comme valeur pour la charge élémentaire.

d) En fait l'électrode de cuivre n'est pas parfaitement pure et contient des impuretés que nous schématiserons par des traces d'argent et de zinc. Les réactions principales de l'électrolyse ne sont pas modifiées. Que deviennent le zinc et l'argent au cours de cette électrolyse ? Écrire les réactions qui se produisent.

La masse molaire du cuivre vaut $M = 63,7 \text{ g/mol}$.