

ELECTROCHIMIE

Alliage Aluminium cuivre en aéronautique

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

Q30- Déterminer la densité de l'aluminium. Sachant que 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 la sensibilité à la corrosion. L'alliage 2024 sera assimilé à un alliage aluminium cuivre à 4% de cuivre en masse. Il n'est pas homogène. Dans cette étude, on l'assimilera à de l'aluminium dans lequel des cristaux de cuivre sont répartis aléatoirement.

L'alliage 2024 est relativement sensible à la corrosion, en particulier en milieu salin (cas des aéroports situés en bord de mer) . La figure 11 présente de façon schématique le processus de corrosion par piqûres en milieu marin (pH environ égal à 8).

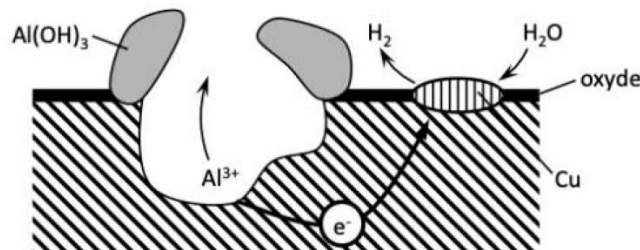
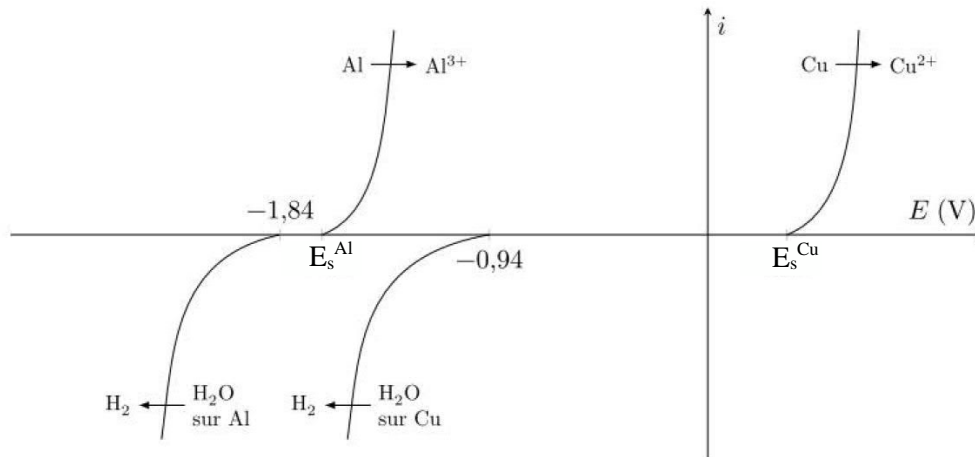


Figure 11 Phénomène de corrosion par piqûre (d'après *Techniques de l'ingénieur*, Corrosion des alliages d'aluminium, Re-boul M.)

L'étude de la corrosion de l'alliage passe par le tracé des courbes courant potentiel pour les métaux concernés (aluminium et cuivre), en présence d'eau.

Q31- Donner le schéma de principe du montage à 3 électrodes utilisé pour réaliser ces tracés, en précisant la nature et le rôle des électrodes utilisées et expliquer la nécessité d'utiliser 3 électrodes plutôt que 2.

Les courbes courant-potentiel obtenues ont l'allure représentée figure 12, **tracées à pH=8**, pour le couple de l'eau.



Q32- Ecrire la demi-équation électronique associée au couple de l'hydrogène dans l'eau H^+/H_2 , supposée initialement à pH=8.

- Q33-** Après avoir calculé le potentiel de Nernst du couple de l'eau H^+/H_2 à $pH = 8$ (on supposera le gaz H_2 produit sous 1 bar), en déduire les sur-potentiels applicables au couple de l'hydrogène dans l'eau sur chaque métal dans ces conditions ?
- Q34-** Sachant que les couples de l'aluminium et du cuivre sont rapides, et que le potentiel seuil est lisible pour une concentration en ion métallique valant $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels seuil E_s^{Al} et E_s^{Cu} pour les deux courbes anodiques.
- Q35-** Après avoir mis en valeur, sur le document réponse fourni (questions 35 & 41), les branches anodiques et cathodiques impliquées dans le processus de corrosion, placer le potentiel de corrosion, et indiquer comment relever la valeur du courant de corrosion. Justifier l'appellation pile de corrosion, en précisant les polarités des zones « cavité » et « cuivre » dans les cadres prévus à cet effet. Justifier l'appellation « pile de corrosion ».
- Q36-** Comment évoluera le pH en cours de corrosion ?
- Q37-** Ecrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée lors du phénomène de corrosion par piqûres, tenant compte de l'évolution spontanée du pH dans le milieu, autour de la cavité.
- Q38-** Comment justifiez-vous la formation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ à l'extérieur de la cavité ? Ecrire sa réaction de formation. En donner sa constante.
- Q39-** Pour une concentration en Al^{3+} en bord de cavité égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, à partir de quel pH la formation de $Al(OH)_{3(s)}$ se produit-elle ? Commenter .

L'avantage de la formation d'hydroxyde d'aluminium est qu'il peut parfois combler la cavité de corrosion, bloquant alors le phénomène de corrosion.

En présence d'ions Cl^- , les ions aluminium III Al^{3+} conduisent à la formation quantitative de l'ion $AlCl_4^-$ dans le fond de la cavité.

- Q40-** Proposer un axe de prédominance des espèces de l'aluminium en fonction de pCl (on considèrera que le seul complexe existant est $AlCl_4^-$). Justifier que , en présence d'eau de mer ($[Cl^-] = 0,54 \text{ mol.L}^{-1}$), la réaction de formation du complexe soit considérée comme quantitative.
- Q41-** Calculer la valeur du potentiel standard du couple de l'aluminium actif dans ces conditions. En déduire la valeur exacte du potentiel seuil de la courbe anodique en milieu marin ($[Cl^-] = 0,54 \text{ mol.L}^{-1}$), toujours pour une concentration Al III en solution de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Placer cette nouvelle courbe sur le document réponse (questions 35 & 41). Conclure.
- Q42-** Quelle est, dans ces conditions, la nouvelle réaction de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium à l'extérieur de la cavité ? Calculer sa constante. Pour une concentration en bord de cavité en $AlCl_4^-$ de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, à partir de quel pH la formation de $Al(OH)_{3(s)}$ se produit-elle ? Commenter .

Données

Masse molaire de l'aluminium	:	$27,0 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante de dissociation globale de $AlCl_4^-$:	$pK_D = 16$
Produit de solubilité de $Al(OH)_3$:	$pK_S = 33$
Produit ionique de l'eau	:	$pK_e = 14$
Potentiels redox		
$Al^{3+} / Al_{(s)}$:	$-1,66 \text{ V}$
$H^+ / H_{2(g)}$:	$0,00 \text{ V}$
$Cu^{2+} / Cu_{(s)}$:	$0,34 \text{ V}$

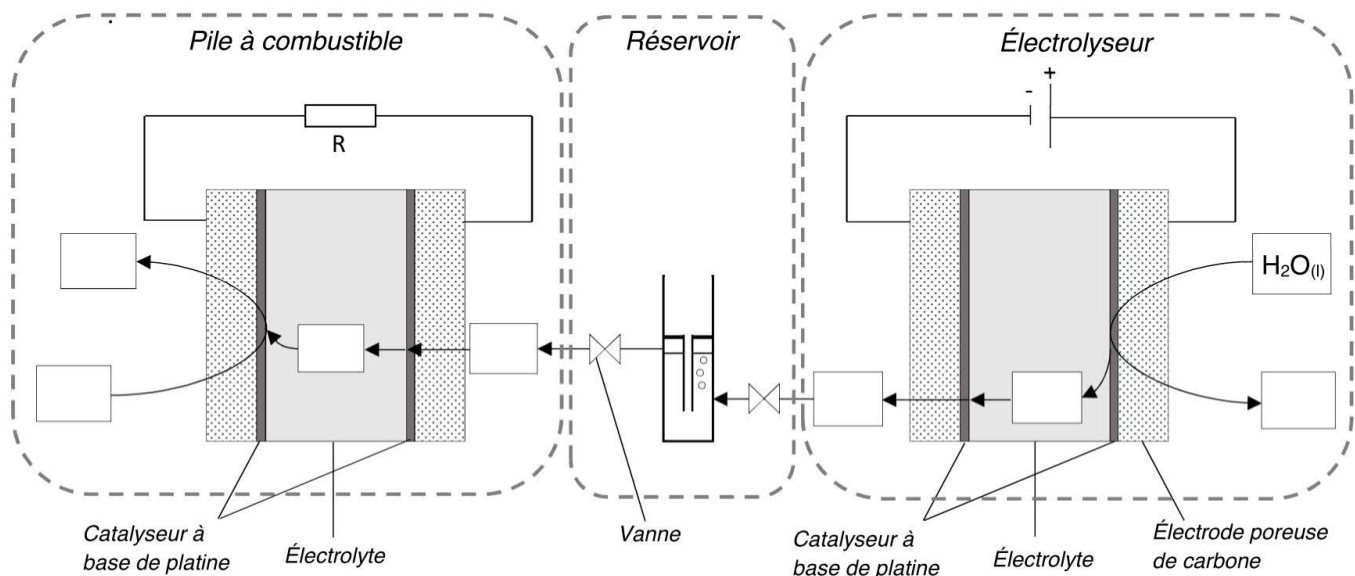
Le dihydrogène, un vecteur d'énergie verte (?)

Nous nous intéresserons dans cette partie au couplage entre une pile à combustible et un électrolyseur (**document 1**). L'étude de ce système combiné a pour objectif d'appréhender les problématiques de production et d'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie.

Document 1

Le système expérimental étudié est composé d'une cellule d'électrolyse alimentant en continu une pile à combustible en dihydrogène. Une telle pile peut donc, en théorie, fonctionner indéfiniment tant que l'on apporte le combustible à l'anode et le comburant à la cathode. Ci-après un schéma simplifié du dispositif.

Les deux cellules électrochimiques sont séparées par un réservoir à eau à deux compartiments permettant de réguler, à l'aide de vannes, le flux de dihydrogène envoyé vers la pile. Elles possèdent toutes les deux comme « électrolyte » une membrane polymère échangeuse de protons appelée communément PEM (*Proton Exchange Transfert*).



La pile fonctionne en « respiration » : le dioxygène provient de l'air qui est en contact direct avec la cathode par le biais de perforations pratiquées dans le châssis côté cathodique. Le compartiment anodique est équipé d'un diffuseur poreux pour permettre au dihydrogène de se répartir uniformément sur toute la surface de l'anode.

Étude d'un dispositif expérimental de laboratoire

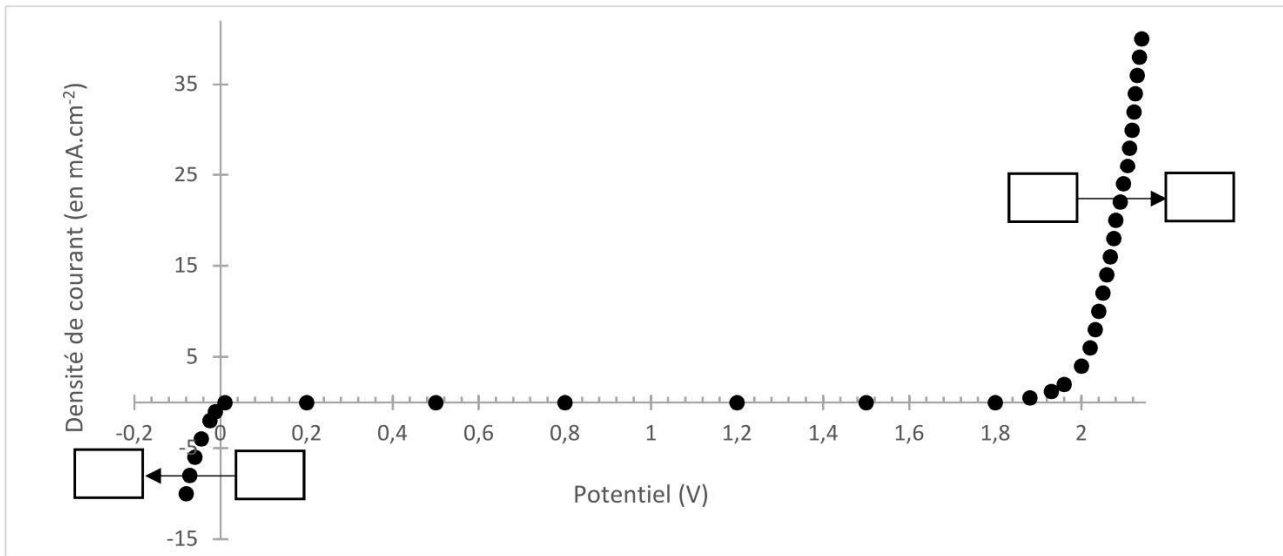
Q43- Écrire les demi-équations de réaction associées aux couples $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$.

Q44- Écrire l'équation de réaction associée au fonctionnement de la pile à combustible et celle associée au fonctionnement de l'électrolyseur. À partir du **document 1**, déduire quel composé joue le rôle de comburant pour la pile ? de combustible ?

Q45- Sur le document réponse (Question 45) qui reproduit le schéma du **document 1**, compléter le schéma du dispositif expérimental en indiquant :

- les espèces réagissant aux électrodes ;
- la polarité de chaque électrode tout en précisant si elle joue le rôle de cathode ou d'anode ;
- la nature des porteurs de charge dans les électrolytes ainsi que la nature et le sens de circulation des porteurs de charge dans les fils électriques ;

La courbe courant-potentiel de fonctionnement de la cellule d'électrolyse du dispositif expérimental est donnée ci-dessous. Les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu à l'interface électrolyte/catalyseur au Pt.



Q46- Justifier l'allure de la courbe courant-potentiel en complétant la figure du **document 2**. Préciser pourquoi on n'observe pas de plateau de diffusion pour les espèces électroactives.

Q48- Déterminer numériquement la constante d'équilibre $K_e(298K)$ associée à la réaction de fonctionnement de l'électrolyseur à température ambiante. Justifier la nécessité d'imposer une tension U_e entre les électrodes à l'aide d'un générateur de tension.

Q47- Déterminer graphiquement la tension minimale U_e à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Données :

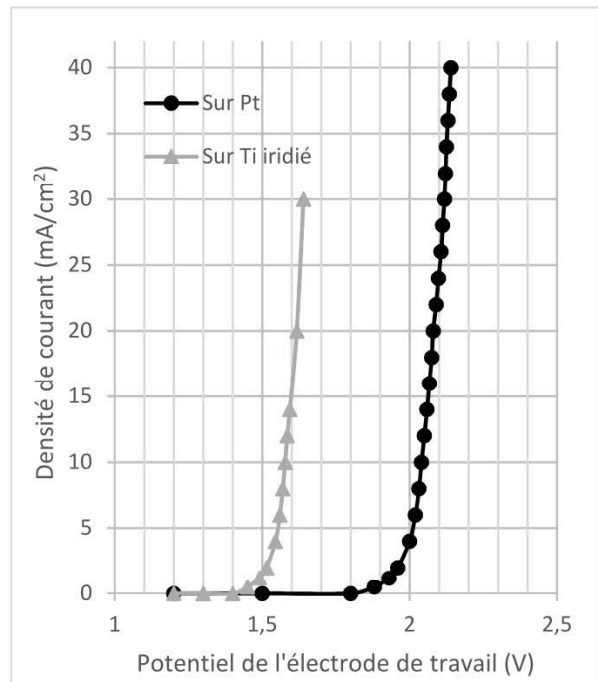
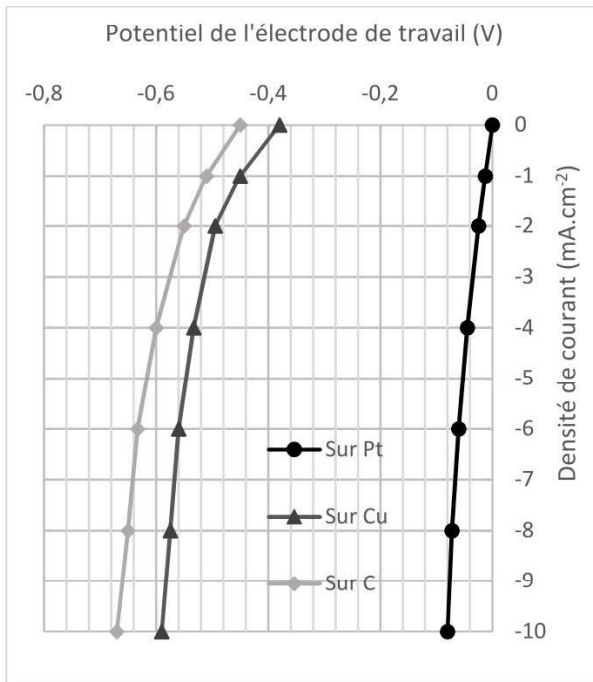
$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

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

Document 3

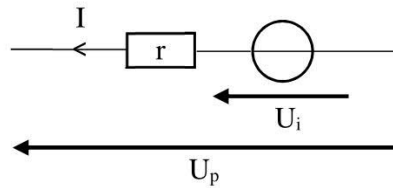
La tension U_e à appliquer étant relativement importante, des expériences ont été menées afin d'optimiser le dispositif expérimental. Des courbes courant-potentiel ont ainsi été tracées pour plusieurs électrodes de travail de nature différente.

Les courbes ont été obtenues dans l'acide chlorhydrique 1 mol.L^{-1} (qui simule la membrane échangeuse de protons) grâce à un potentiostat et en utilisant un montage électrochimique classique à trois électrodes : une électrode de travail (platine, cuivre, carbone ou titane iridié), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une contre électrode en platine.



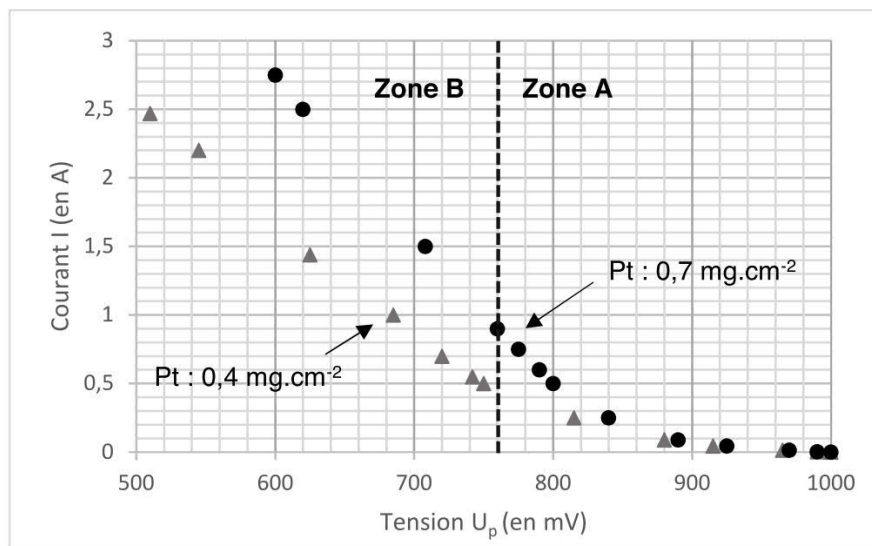
Q49- Grâce au **document 3**, proposer un matériau pour la cathode et un matériau pour l'anode permettant de minimiser la tension U_e (et donc l'énergie) à appliquer pour observer la formation de dihydrogène.

Une pile peut être modélisée par une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin.



La tension réelle débitée par la pile s'exprime suivant la relation $U_p = U_i - rI$ avec U_i la tension débitée par la pile si cette dernière était idéale, r la résistance interne et I le courant débité par la pile.

Des courbes courant-tension ont été tracées pour pouvoir étudier les caractéristiques internes de la pile à combustible et l'optimiser.



Les courbes courant-tension ont été obtenues avec une pile en « respiration » de 25 cm^2 en faisant varier la résistance R du circuit de décharge (voir **document 1**). Les deux courbes correspondent à deux assemblages membrane-électrodes qui diffèrent par la quantité de platine présente dans les couches catalytiques ($0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$ ou $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$). Pour cette expérience, le débit volumique de dihydrogène était de $30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

Q50- D'après la courbe du **document 4**, dans quelle zone (A ou B) la pile étudiée peut-elle être considérée comme une source non idéale de tension suivant le modèle de Thévenin ? En déduire graphiquement la résistance interne des deux dispositifs (Pt : $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ et Pt : $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$) étudiés en expliquant succinctement la méthode. Justifier quel assemblage membrane-électrodes est énergétiquement plus intéressant à utiliser.