

Problème 1 : Centrale PSI PhCh1 2025

Voir autre fichier pdf

Problème 2 : Aimants des rotors d'une éolienne à aimants permanents

I. Aimantation des rotors

Q30 Soit $w_{Nd_2O_3} = 15\%$ la fraction massique d'oxyde de néodyme contenue dans une masse m_{tr} d'oxydes de terres rares, et soit $w_{tr} = 60$ à 70% la fraction massique d'oxydes de terres rares contenue dans une masse m_{mona} de minerai monazite. Pour une masse $m_{tot} = 1$ tonne de minerai, la masse d'oxydes de terres rares est $w_{tr}m_{tot}$, et elle contient une masse d'oxyde de néodyme $m_{Nd_2O_3} = w_{tr} \times w_{Nd_2O_3} \times m_{tot}$. Or, une masse $m_{Nd_2O_3}$ d'oxyde de néodyme contient n_{Nd} moles de néodyme (de masse molaire M_{Nd}) et n_O moles d'oxygène (de masse molaire M_O), tels que $m_{Nd_2O_3} = n_{Nd}M_{Nd} + n_O M_O$.

Et compte tenu de la formule chimique de Nd_2O_3 , $n_O = \frac{3}{2}n_{Nd}$, d'où $m_{Nd_2O_3} = n_{Nd}(M_{Nd} + \frac{3}{2}M_O)$, d'où

$$n_{Nd} = \frac{m_{Nd_2O_3}}{M_{Nd} + \frac{3}{2}M_O}$$

La masse de néodyme m_{Nd} contenue dans une $m_{Nd_2O_3}$ est $m_{Nd} = n_{Nd}M_{Nd}$, d'où :

$$m_{Nd} = \frac{m_{Nd_2O_3}M_{Nd}}{M_{Nd} + \frac{3}{2}M_O} = \frac{w_{tr} \times w_{Nd_2O_3} \times m_{tot} \times M_{Nd}}{M_{Nd} + \frac{3}{2}M_O}$$

Numériquement, $\frac{0,15 \times 0,60 \times 1000 \times 144,2}{144,2 + \frac{3}{2} \times 16,0} \leq m_{Nd} \leq \frac{0,15 \times 0,70 \times 1000 \times 144,2}{144,2 + \frac{3}{2} \times 16,0}$, soit $77 \text{ kg} \leq m_{Nd} \leq 90 \text{ kg}$.

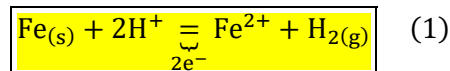
Q31 Les nombres d'oxydation du fer dans les différentes espèces valent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_{(s)} : \text{NO}(\text{Fe}) = 0 \\ \text{Fe}^{2+} : \text{NO}(\text{Fe}) = +\text{II} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3(s) : \text{NO}(\text{Fe}) = +\text{III} \\ \text{Fe}^{3+} : \text{NO}(\text{Fe}) = +\text{III} \end{array} \right.$$

Le domaine d'immunité est celui de $\text{Fe}_{(s)}$, le domaine de passivation est celui de $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$, et le domaine de corrosion est le reste (cf ci-contre)

Q32 Les domaines de stabilité de l'eau et du fer étant disjoints, le fer est oxydé par l'eau en ions Fe^{2+} en milieu acide : en combinant les deux $\frac{1}{2}$ réactions

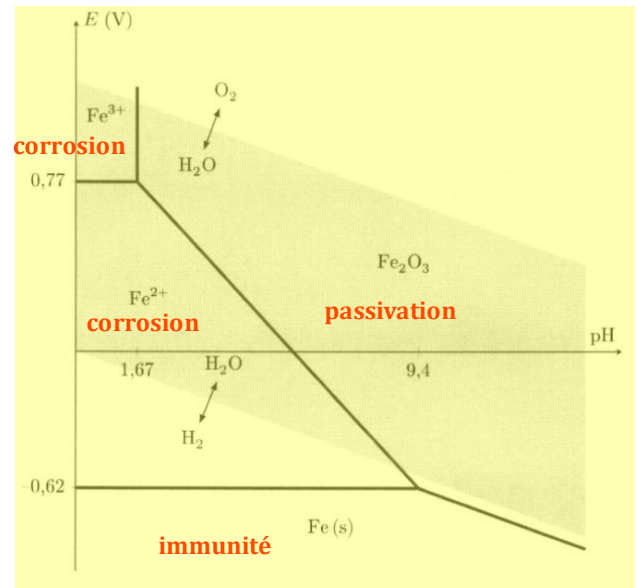
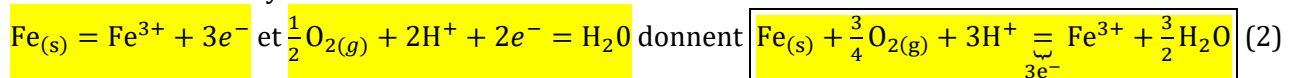
$\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ et $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(g)$, on obtient :



La constante d'équilibre K_1° de cette réaction vaut, à 298 K : $K_1^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(0,00 - (-0,44))} = 4,6 \cdot 10^{14}$.

Les domaines de stabilité du dioxygène et du fer étant disjoints, le fer est oxydé par l'eau en ions Fe^{2+} en milieu acide (réaction thermodynamiquement très favorisée puisque $K_1^\circ \gg 1$).

Mais comme les domaines de prédominance du dioxygène et des ions Fe^{2+} sont également disjoints, le fer est finalement oxydé en ions Fe^{3+} en milieu acide :



Pour calculer sa constante d'équilibre K_2° , commençons par calculer le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe . La demi-équation redox (III/0) $\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$ est la somme des deux demi-équations (III/II) $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ et (II/0) $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$. Or les enthalpies libres standard de demi-équations redox sont liées aux potentiels standard par la relation : $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$. Par conséquent :

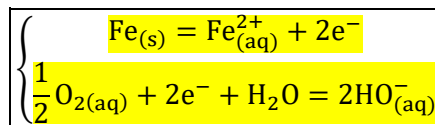
$$\widetilde{\Delta_r G^\circ}(\text{III}/0) = -3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 2FE^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

On en déduit : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = \frac{E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 2E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}{3} = -0,037 \text{ V}$

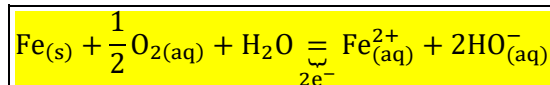
Par conséquent : $K_2^\circ = 10^{\frac{3}{0,06}(1,23 - (-0,04))} = 2,1 \cdot 10^{63}$.

On constate que $K_2^\circ \gg K_1^\circ \gg 1$: l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} par l'eau est thermodynamiquement très favorisée, mais en présence de dioxygène, le fer devrait s'oxyder de manière quantitative en ions Fe^{3+} .

Q33 On retrouve quasiment mot pour mot le cours sur la goutte d'Evans. La seule petite différence est qu'on nous demande de prendre en compte, dans les équations chimiques, le dioxygène dissous plutôt que le dioxygène gazeux (mais la concentration de dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle de dioxygène dans la phase gazeuse). Les deux demi-équation redox d'écrivent :



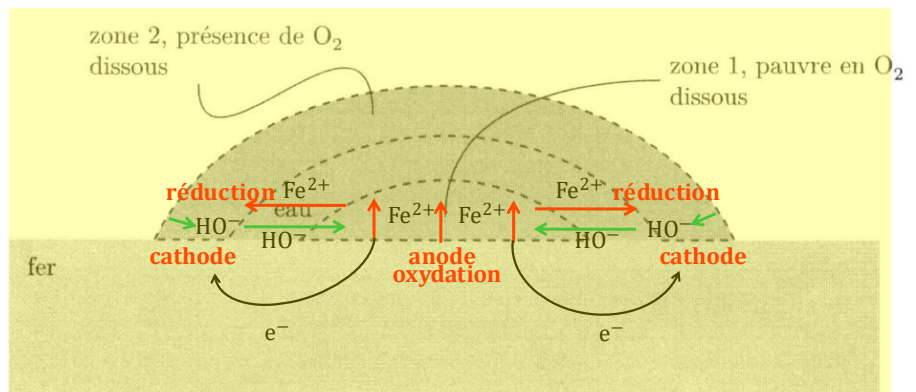
L'équation bilan de la réaction s'écrit donc :



Anode au centre

Cathode à la périphérie.

En rouge est représenté le mouvement des ions positifs $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, en vert est représenté le mouvement des ions négatifs $\text{HO}_{(aq)}^-$. Pour assurer le passage du courant dans l'eau, les ions positifs et négatifs se déplacent en sens inverse. Et dans le métal, ce courant est assuré par le déplacement des électrons libres. Sur ce dessin en coupe, on a 2 boucles de courant.



Q34 Je suis surpris par le vocabulaire employé : « courbes symétriques ». D'abord, il vaudrait mieux dire « courbes antisymétriques », et ensuite, il faudrait tenir compte du palier de diffusion du dioxygène dissous, ce qui rendrait les courbes non antisymétriques. Mais bon, c'est sans doute une volonté de simplification, en imaginant qu'on n'atteint pas les paliers de diffusion pour les courbes cathodiques de réduction du dioxygène.

D'autre part, on dit au début du IV.B que l'« étude suivante se place systématiquement en milieu aqueux acidifié », puis dans les données de la question Q33, on donne $\text{pH}=7$ (?). En tout cas, on nous dit au début du IV.B que les pressions partielles des gaz dissous seront de 1 bar, donc on peut écrire les demi-réactions avec O_2 gaz.

Calculons tout d'abord le potentiel de Nernst du couple $\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH} = 7,0$. Pour cela, récrivons la demi-équation redox de ce couple en l'équilibrant avec des H^+ (pour pouvoir utiliser le potentiel

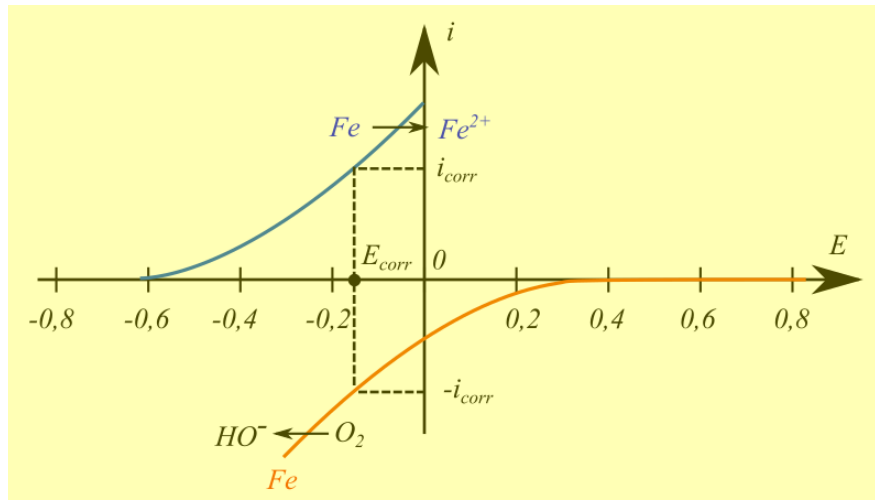
standard de 1,23V rappelé dans l'énoncé, valable pour une demi-réaction équilibrée avec des H^+ , et non pas avec des OH^- : $\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ = H_2O$

$$\text{On en déduit : } E(O_{2(g)}/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{\sqrt{P_{O_2}}[H^+]^2}{\sqrt{P^0} c^{0^2}}\right) = 1,23 - 0,42 = \boxed{0,81 \text{ V}}$$

Le potentiel de Nernst du couple Fe^{2+}/Fe vaut, quant à lui :

$$E(Fe^{2+}/Fe) = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{c^0}\right) = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log(10^{-6}) = -0,44 - 0,18 = \boxed{-0,62 \text{ V}}$$

Compte tenu du surpotentiel cathodique (on devrait ajouter « au démarrage »), la vague cathodique démarre donc autour de $E = 0,31 \text{ V}$ tandis que la vague anodique démarre à $E = -0,62 \text{ V}$. L'allure des vagues anodique et cathodique est donc la suivante :



Le potentiel de corrosion est le potentiel pour lequel les deux courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue. Avec l'hypothèse des courbes antisymétriques, il est à mi-chemin entre les points de décollage des 2 courbes : $E_{corr} = \frac{0,31 - 0,62}{2} = -0,16 \text{ V}$.

- +Q35** En milieu marin, l'eau est chargée en ions Na^+ et Cl^- notamment. Ces ions participent notablement au transport du courant dans l'électrolyte, et diminuent donc la résistance du système électrochimique. D'après la donnée de l'énoncé, les pentes des deux vagues anodique et cathodique sont donc plus élevées en milieu marin qu'en milieu terrestre : les courants de corrosion sont plus importants, et donc la corrosion est plus rapide en milieu marin qu'en milieu terrestre.

- Q36** A la cathode se produit la réduction des ions nickel en nickel métallique : $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$

A l'anode se produit l'oxydation de l'eau en dioxygène : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+$

L'équation bilan de l'électrolyse est donc : $Ni^{2+} + H_2O \xrightarrow{2e^-} Ni_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+$.

Pour une variation élémentaire $d\xi$ de l'avancement, la charge échangée vaut $\delta q = Idt = 2F d\xi$.

Or, $d\xi = \frac{\delta m_{Ni}}{M_{Ni}}$. Par conséquent, le courant étant constant, $I \Delta t = \frac{2F}{M_{Ni}} m_{Ni} = \frac{2F}{M_{Ni}} \rho_{Ni} S_r h$. On en déduit :

$$\Delta t = \frac{2F \rho_{Ni} S_r h}{M_{Ni} I} = 6,4 \text{ h}$$

- Q37** Le potentiel de Nernst du couple Ni^{2+}/Ni est donné par :

$$E(Ni^{2+}/Ni) = E^\circ(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Ni^{2+}]}{c^0}\right) = E^\circ(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0,06}{2} \log(1) = -0,25 \text{ V}$$

Et par définition du surpotentiel (on ne dit plus surtension) η_{Ni} , le potentiel de la cathode est

$$E_C = E(Ni^{2+}/Ni) + \eta_{Ni}$$

Avec la formule fournie (qui donne l'équation de la courbe courant-potential, mais attention,

$$\text{numériquement, il faudra laisser } S_r \text{ en dm}^2\text{), on obtient } |j_{Ni}| = 10^{\left(\frac{-0,30 - \eta_{Ni}}{0,15}\right)} = 10^{\left(\frac{-0,30 + E(Ni^{2+}/Ni) - E_C}{0,15}\right)}$$

On en déduit l'intensité du courant servant effectivement à réduire les ions nickel vaut donc :

$$I_{Ni} = |j_{Ni}| S_r = 10^{\left(\frac{-0,30 - 0,25 + 0,50}{0,15}\right)} \times 6,3 = 2,9 \text{ A}$$

L'épaisseur de nickel réellement déposée vaut donc : $h_{reel} = \frac{M_{Ni} I_{Ni}}{2F \rho_{Ni} S_r} \Delta t = \frac{I_{Ni}}{I} h = 37 \mu\text{m}$.

Une partie du courant cathodique a servi à réduire l'eau, réaction parasite : $2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$.

Q38 Le nickel est un métal plus noble que le fer, contrairement au zinc. A priori, si une fissure se produit, c'est le fer qui serait attaqué et non le nickel. Dans le cas d'un zingage, le zinc serait attaqué et non le fer.

Précisons cela à l'aide des courbes courant-potential. En l'absence de données, nous supposons qu'on est à pH = 7,0. Les potentiels de Nernst des couples Ni^{2+}/Ni et Zn^{2+}/Zn valent, dans les conditions de corrosion ($C = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$) :

$$E(Ni^{2+}/Ni) = E^\circ(Ni^{2+}/Ni) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Ni^{2+}]}{c^0}\right) = -0,25 - 0,18 = -0,43 \text{ V}$$

$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ(Zn^{2+}/Zn) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[Zn^{2+}]}{c^0}\right) = -0,76 - 0,18 = -0,94 \text{ V}$$

Le dessin ci-contre, très qualitatif, explique ce qu'il advient si la couche de nickel est rayée. On y a tenu compte des paliers de diffusion du dioxygène dissout.

On y voit le potentiel que prend le morceau de fer selon qu'il est seul, recouvert d'une couche de nickel rayée, ou recouvert d'une couche de zinc rayée.

Quand il est seul, il se corrod.

Quand il est recouvert de zinc, partiellement, il est protégé. Quand il est recouvert de nickel partiellement, il se corrod, et même plus vite que s'il n'y a pas de couche de nickel.

