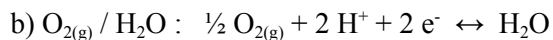


Partie I – Codépôt électrochimique cuivre-zinc.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} .$$

A.1) a)

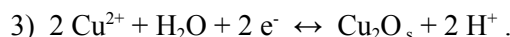


$$E = 1,23 - 0,06 pH + \frac{0,06}{4} \log P_{O_2} = \underline{1,23 V}.$$

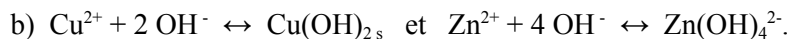
$$Cu^{2+} / Cu : Cu^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Cu : E = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{1} = \underline{0,28 V}.$$

$$Zn^{2+} / Zn : Zn^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Zn : E = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{1} = \underline{-0,82 V}.$$

2) Voir schéma en C.3).

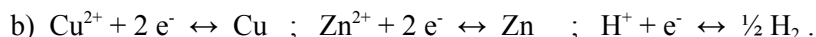


$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[H^+]^2} \quad \text{d'où : } E_{front} = C^{te} + 0,06 pH .$$

4) a) à pH = 1, on trouve les formes Cu^{2+} et Zn^{2+} .à pH = 14, on trouve les formes $Cu(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$.

On ne peut pas utiliser cette solution vu la non-solubilité de l'hydroxyde ; d'autre part les anions complexes peuvent-ils migrer vers la cathode ?

B.1) a) A l'anode se produit une oxydation, c-à-d une libération d' e^- , et inversement à la cathode une réduction avec capture d' e^- et dépôt métallique. D'où le sens de déplacement des e^- dans le circuit électrique de l'anode vers la pièce ; le sens du courant opposé à celui des e^- est imposé par une f-é-m $\mathcal{E} > 0$.



c) Si l'anode est inattaquable (Pt ou Ag) : $H_2O \leftrightarrow \frac{1}{2} O_{2g} + 2 H^+ + 2 e^-$.

2) Avec $E_{O_2/H_2O} = 1,17 V$ à $pH = 1$,

pour $\mathcal{E} > 0,9 V$, il se produit : $Cu^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Cu$.

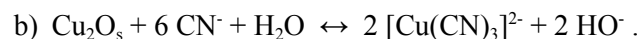
3) pour $\mathcal{E} > 2,0 V$, il se produit : $Cu^{2+} \square Cu$ et $Zn^{2+} \square Zn$ et donc un dépôt. Il se produit aussi la réaction parasite : $H^+ + e^- \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$.

Inconvénient : les f-é-m différentes favorisent le dépôt de cuivre et non celui de l'alliage.

C.1) a) Cu_2O / Cu^+ est un couple acide-base avec Cu^+ = acide.

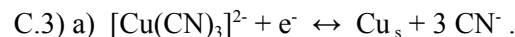
$$b) K_s = [Cu^+]^2 \cdot [HO^-]^2 = (2s)^2 \cdot 1^2 \Rightarrow s = \frac{1}{2} \sqrt{K_s} = 5 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1} .$$

2) a) CN^- est majoritaire si $pH > pK_A$ et prépondérant si $pH > pK_A + 1$ soit $pH > 10,3$, vérifié à $pH = 14$.



c) $K'_s = K_s / K_d^2 \approx 10^{27}$: réaction totale.

d) la limite de solubilité du sel $2 Na^+, [Cu(CN)_3]^{2-}$.



Par unicité du potentiel de solution, on peut écrire : $E_{[Cu(CN)_3]^{2-} / Cu} = E_{Cu^{2+} / Cu}$ et

$$K_D = \frac{[Cu^+][CN^-]^3}{[[Cu(CN)_3]^{2-}]} , \text{ on a :}$$

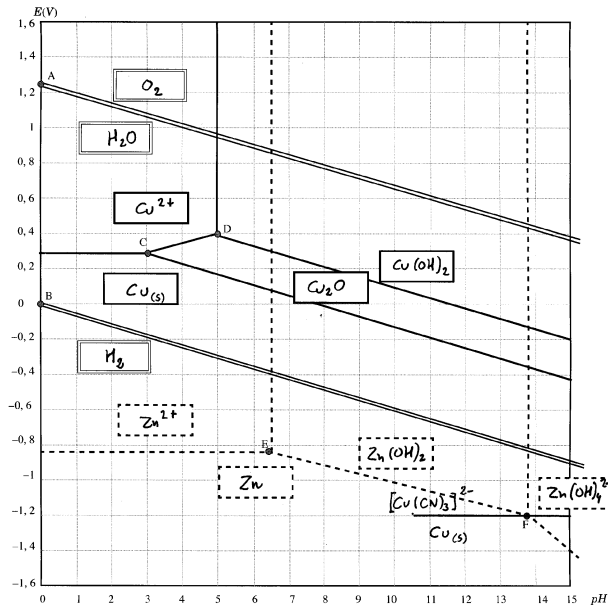
$$E = E_{Cu^+ / Cu} = 0,52 + 0,06 \log [Cu^+] = 0,52 - 0,06 pK_D + 0,06 \log \frac{[[Cu(CN)_3]^{2-}]}{[CN^-]^3}$$

d'où : $E^\circ = 0,52 - 0,06 pK_D = -1,20 V$.

b) On trouve $E^\circ = -1,32 V$ indépendant du pH .

c) Les espèces du Cu(I) et du Zn(II) sont à présent toutes les deux solubles et avec des potentiels et caractères voisins, situation plus favorable au dépôt.

d) ?



Partie III – Oxydation surfacique.

A.1) a) Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H = C^{ie}$ et $\Delta_r S = C^{ie}$ ce qui revient à $\Delta_r C_p = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

b) (1) $\text{Si} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO}_2$ $\Delta_r G^\circ_1 = -911 + 0,182 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$.

c) (2) $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r G^\circ_2 = -484 + 0,089 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$.

d) $\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$: cette réaction est favorisée par le fait que l'eau apparaît plus fort oxydant que SiO_2 et Si plus fort réducteur que H_2 .

e) $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2 = -427 + 0,093 T = -297 \text{ kJ à } 1400 \text{ K}$;
or

$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ)$, d'où : $K^\circ = 1,2.10^{-11} \gg 1$.

B.1) $K^\circ = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \Rightarrow \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{\sqrt{K^\circ}} = 3.10^{-6} \ll 1$: la réaction est totale, ce qui correspond bien à la nullité de la pression en H_2O à l'interface.

2) a) A partir des relations : $J_{\text{H}_2\text{O}} = \text{flux molaire de } \text{H}_2\text{O} = dn_{\text{H}_2\text{O}} / dt.dS$,

$dn_{\text{Si oxydé}} = 1/2 dn_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Si}} dx_i dS$ et $C_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}} / M_{\text{Si}}$., on tire :

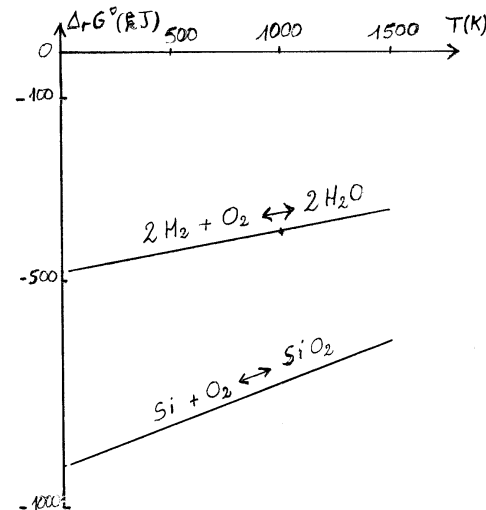
$$J_{\text{H}_2\text{O}}(x_i) = k \frac{dx_i}{dt} \text{ avec } k = \frac{2\mu_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}}$$

b) $\frac{\partial P_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} = -\frac{P_0}{x_i} \Rightarrow k \frac{dx_i}{dt} = \frac{DP_0}{x_i}$

$\Rightarrow x_i = \sqrt{\frac{2DP_0}{k} t}$ avec $k = 166.10^3 \text{ mol.m}^{-3}$.

c)

T(K)	$x_i^2/t \text{ (nm}^3.\text{min}^{-1}\text{)}$			$D(\text{mol.m}^{-1}.\text{bar}^{-1}.\text{min}^{-1})$
1273	16,9	14,4	13,6	$1,13.10^{-12}$



1373	90	90	90	$7,5 \cdot 10^{-12}$
1473	490	490	490	$40,8 \cdot 10^{-12}$

$$3) \quad \ln D = \ln D_0 - E_a/RT$$

$T(K)$	$1000 / T$	$\ln (10^{12} D)$
1273	0,786	0,125
1373	0,728	2,01
1473	0,679	3,71

Par une régression linéaire on trouve :

$$\ln (10^{12} D) = 26,0 - 33.1000 / T ,$$

soit : $E_a = 33.10^3 R = 274 \text{ kJ}$.