

LES DIVERS PROCÉDÉS DE NICKELAGE

I. La pile fer-nickel

I.1. Si l'électrode de droite est l'électrode de référence, la force électromotrice de la pile est :

$$E_{pile} = E_{Ni} - E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{ref} - \left(E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,06}{2} \log a_{Ni^{2+}} \right)$$

L'énoncé est quelque peu audacieux de parler de solution peu concentrée avec une concentration de 1 mol.l⁻¹. Si on assimile activité et concentration malgré la valeur élevée de cette dernière, on prend $a_{Ni^{2+}} = 1$ pour trouver :

$$E_{pile} \approx + 0,89 \text{ V}$$

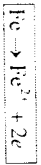
I.2. Lorsque la pile ne débite pas, on applique à nouveau la formule de Nernst ; l'assimilation de l'activité et de la concentration est ici acceptable.

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0,06}{2} \log 0,01 \Rightarrow E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,29 \text{ V}$$

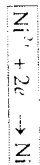
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log 0,01 \Rightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,50 \text{ V}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} > E_{Fe^{2+}/Fe}$$

On trouve donc :
On en déduit que l'électrode de fer est le pôle négatif de la pile ; les électrons y apparaissent dans le circuit extérieur lorsque la pile débite ; le fer est alors oxydé selon :



Les électrons circulent dans le circuit extérieur jusqu'à l'électrode de nickel, pôle + de la pile, où les ions Ni²⁺ sont réduits :



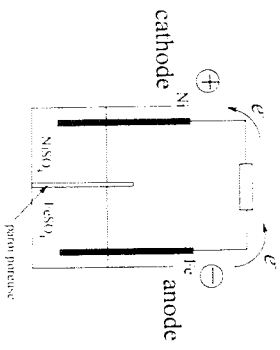
I.3. À intensité nulle, on utilise les potentiels de Nernst calculés à la question précédente...

$$E_{pile} = E_{Fe^{2+}/Fe} - E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,50 - (-0,29) \Rightarrow E_{pile} = -0,21 \text{ V}$$

La f.e.m. est algébrique, avec la convention classique : $E_{pile} = E_{cathode} - E_{anode}$.

I.4. On a déjà établi les polarités à la question I.2.

La cathode est le siège de la réduction ; électrode de nickel
L'anode est le siège de l'oxydation ; électrode de fer



I.5. Réaction de fonctionnement dans le sens conventionnel (oxydant de droite écrit à gauche dans l'équation) :



Affinité chimique :

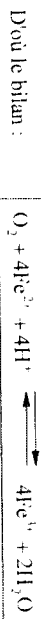
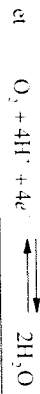
$$\mathcal{A} = +z \mathcal{F} E_{pile}, \text{ avec } z = 2 \text{ électrons échangés et } \mathcal{F} = qN \text{ le nombre de Faraday.}$$

soit : $\mathcal{A} = 2qNE_{pile}$ (la charge élémentaire est notée q dans l'énoncé...)

$$\mathcal{A} = -40 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\mathcal{A} < 0$ donc la réaction évolue spontanément dans le sens (2), oxydation du fer et réduction de Ni²⁺, ce qui confirme ce qu'on a dit à la question I.2.

I.6. Oxydation des ions Fe²⁺ par le dioxygène dissous :



II. Le nickelage par déplacement chimique

II.1. $E^0_{Fe^{2+}/Fe} < E^0_{Ni^{2+}/Ni}$: le nickel est donc moins réducteur que le fer, il ne peut donc réduire Fe²⁺, ou de manière imperceptible (le sens favorable est le sens (2) dans l'équation de la question I.5).

II.2. Le dépôt de nickel est étanche et passif le fer.

III. Le nickelage par électro-dépôt

III.1. L'intensité étant de $I = 2,4 \text{ A}$ et la durée de l'électrolyse de $t = 65 \text{ mn}$, la charge débitée est :

$$Q = It = 9,4 \cdot 10^3 \text{ C}$$

III.2. Le dépôt de nickel se produit selon la demi-équation :



La quantité d'électrons, en moles, ayant circulé étant de $\frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{Q}{qN}$, la masse théorique de nickel déposée est donc :

$$m = \frac{1t}{2qNM_{Ni}} = 2,85 \text{ g}$$

III.3. Il s'est déposé m_1 , $m_2 = 32,051 - 30,866 = 1,185 \text{ g}$ de nickel, le rendement est donc :

$$\eta = \frac{1,185}{2,85} \times 100 \approx 42\%$$

III.4. Le diamètre de la pièce étant de $d = 10 \text{ cm}$ et le dépôt se produisant sur les deux faces, l'aire à couvrir est :

$$A = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \times 2 = \frac{\pi d^2}{2}$$

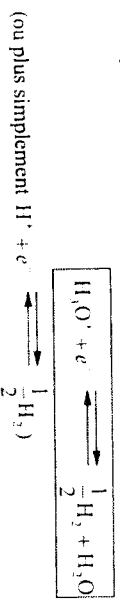
Soit e l'épaisseur du dépôt recherchée, le volume du dépôt s'exprime : $V = Ae$

... et en utilisant la masse volumique : $V = \frac{m_1 - m_i}{\rho_{Ni}}$

Enfinement : $e = \frac{2(m_1 - m_i)}{\pi d^2 \rho_{Ni}} = 8,5 \mu m$

III.5. On peut envisager la réduction de l'ion sulfate ou la réduction de l'eau, qui sont les seules autres espèces présentes à la cathode. Or il est signalé dans le I. que les ions sulfates sont électro-inactifs.

Il reste donc la réduction de l'eau (ou plutôt de l'ion H_3O^+ , la solution de sulfate de nickel étant probablement acide) en dihydrogène :



IV. Dépôt chimique autocatalytique à l'hydrazine

IV.1. Demi-équation électronique :



Potentiel de Nernst :

$$E_{N_2/N_2H_4} = E^0_{N_2/N_2H_4} + \frac{0,06}{4} \log \frac{[H^+]^5 P(N_2)}{[N_2H_4]}$$

avec $P^0 = 1$ bar la pression standard.

Dans les conditions de l'énoncé, $P(N_2) = 1$ bar et $[N_2H_4] = 10^{-4}$ mol.L⁻¹, on trouve :

$$E_{N_2/N_2H_4} = -0,17(5) - 0,075 \text{ pH}$$

IV.2. Pour le système du nickel :

- degré zéro, nickel métallique : c'est la forme réduite, elle existe donc aux bas potentiels (zone inférieure) ;
- degrés + II, dans la partie supérieure : Ni²⁺ et Ni(OH)₂, n'existe qu'à droite de la frontière verticale, car le précipité n'existe que pour une concentration suffisamment élevée en ions HO⁻.

On ne peut pas vraiment parler de domaine d'existence pour l'ion Ni²⁺ (il existe partout ; mais il est le seul à exister dans le domaine supérieur gauche, où il est à la concentration de tracé ($c_{tracé} = 10^{-4}$ mol.L⁻¹), ni de domaine de prédominance (il n'y a pas d'autre espèce dissoute sur laquelle prédominer)).

Pour l'eau : la courbe en pointillés est la courbe du couple $H^+(aq)/H_2(g)$ sous $P_{H_2} = 1$ bar, car à pH = 0 on a $E = E^0_{H^+/H_2} = 0$ et on reconnaît la pente de -0,06 V/unité de pH ($E = 0 - 0,06 \text{pH}$) ; sous une pression extérieure de 1 bar, le dihydrogène se dégage spontanément pour un potentiel en-dessous de la courbe.

Remarque : la courbe N_2/N_2H_4 , que l'on demandait également de tracer, n'a d'intérêt que pour $\text{pH} < 8$ car $\text{p}K_a(N_2H_4^+/N_2H_4) = 8$.

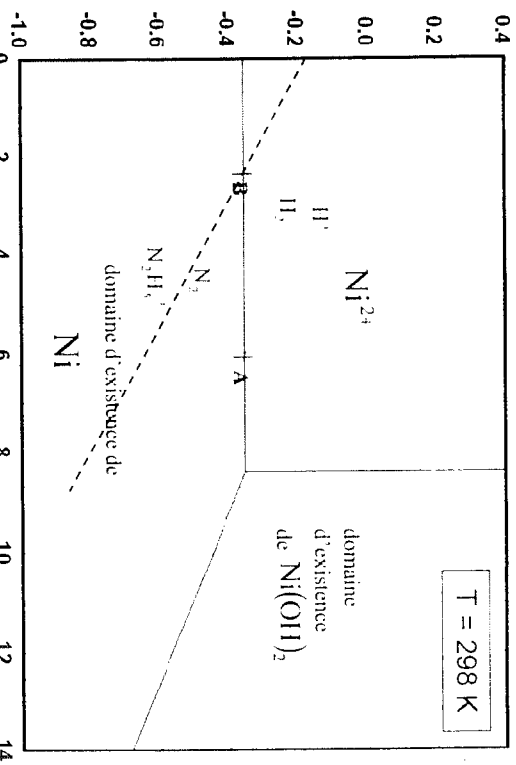


Fig. 1. Diagramme potentiel-pH du système nickel-eau prenant en compte les trois espèces $N_2(g)$, $Ni(OH)_2$ (s), Ni^{2+} (aq). Concentration de l'espèce dissoute : 1×10^{-4} mol.L⁻¹.

IV.3. • Ni(OH)₂ est absent pour $\text{pH} < 8,4$ (avec cette concentration de tracé).

• H₂O (H⁺) et le nickel ont des domaines communs à droite du point A, c'est-à-dire pour $\text{pH} > 6,1$. Dans ce domaine commun, le nickel et l'eau sont stables (la concentration en ion Ni²⁺ est inférieure à la concentration de tracé 10^{-4} mol.L⁻¹).

• Ni²⁺ et N₂H₄ sont dans des domaines disjoints à droite du point B, c'est-à-dire pour $\text{pH} > 2,4$. Ils doivent alors réagir selon : $2Ni^{2+} + N_2H_4 \rightleftharpoons 2Ni + N_2 + 5H^+$.

IV.4. Ni²⁺/Ni semble être un couple rapide : on peut situer le début du courant de réduction mesuré aux alentours de $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = 0,23$ V (un peu moins si la solélation n'est pas moléculaire).

Remarque : on ne voit pas l'amorce du palier de diffusion en raison de l'échelle choisie pour l'intensité. On ne fera donc pas figurer non plus le palier de diffusion sur la courbe d'oxydation de N₂H₄.

Courbe (2) : si $N_2/N_2, H_4^+$ est un couple rapide, le courant d'oxydation est notable à partir d'environ $E_{s, N_2, H_4^+} = -0,17(5) - 0,075 \times 4 \approx -0,48 \text{ V}$. Dans ce cas, le mélange hydrazinium - nickel (II) sur métal nickel prend un potentiel mixte, noté E_1 sur la figure, pour lequel l'intensité commune est appréciable : les ions Ni^{2+} sont donc réduits et se déposent sur le nickel.

Courbe (3) : si la surtension de $N_2/N_2, H_4^+$ est assez élevée, la courbe est à droite de la courbe de réduction de Ni^{2+} . Il n'existe plus de potentiel mixte avec une intensité décelable.

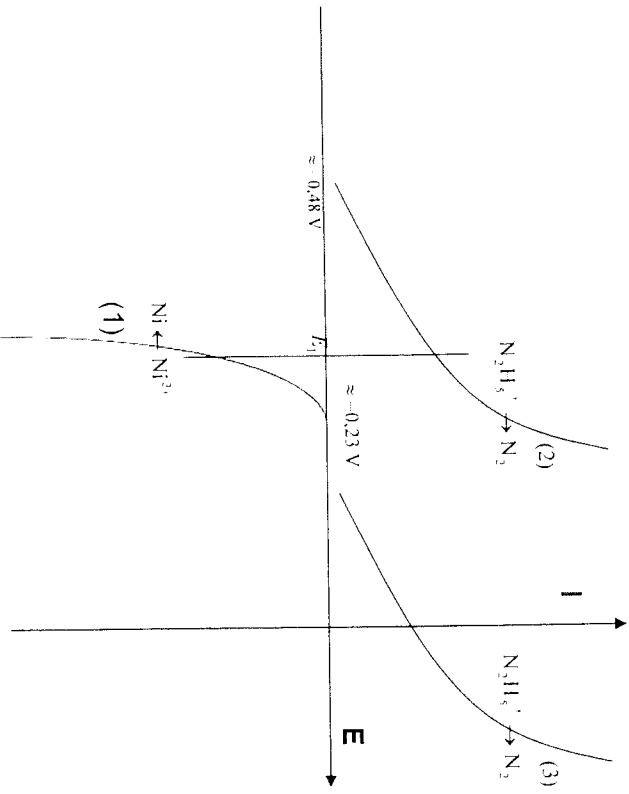


Fig. 2. Diagramme intensité-potentiel à 298 K (unités arbitraires).
Il faut donc amorcer un dépôt de nickel pour nickeler une pièce par ce procédé. Ce dépôt préalable très fin semble se former spontanément dès qu'on plonge une pièce de fer dans une solution de Ni^{2+} (question II).