Traitement électrolytique des objets ferreux

Bac S 2012 Asie (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 La réaction qui se produit à la surface du canon est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier.

D'après le schéma, le canon est la cathode : il est relié à la borne $-$ du générateur et reçoit des électrons.

Par définition, la cathode est l'électrode où se produit une réduction (gain d'électrons) ; on y observe d'ailleurs un dégagement de dihydrogène, issu de la réduction de $\mathrm{H^+}$.

C'est une **réduction**.

MÉTHODE
Moyen mnémotechnique : anode et oxydation commencent par une voyelle, cathode et réduction par une consonne.

1.2 Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'anode, le couple intervenant étant $\mathrm{Cl_2\,(g)/Cl^-\,(aq)}$.

À l'anode se produit une oxydation : le réducteur $\mathrm{Cl^-}$ du couple perd des électrons.

$$\mathrm{2\,Cl^-\,(aq) \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2\,e^-}$$

PIÈGE
Écrire la demi-équation dans le sens de la réduction ; à l'anode, les électrons sont du côté des produits.

1.3.1 Établir une relation entre la quantité de matière $n(\mathrm{H_2})$ de dihydrogène dégagé et la quantité d'électrons échangés $n(e^-)$.

Données utiles $\mathrm{2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2\,(g)}$

D'après la demi-équation, la formation d'une mole de $\mathrm{H_2}$ consomme deux moles d'électrons. Avec l'avancement x : $n(e^-) = 2x$ et $n(\mathrm{H_2}) = x$.

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{n(e^-)}{2}$$

PIÈGE
Écrire $n(\mathrm{H_2}) = 2\,n(e^-)$: le coefficient 2 est devant les électrons, il faut donc diviser.

1.3.2 Quelle relation existe-t-il entre la valeur absolue de la charge totale Q, l'intensité I du courant et la durée Δt de l'électrolyse ?

Le courant est constant pendant toute l'électrolyse :

$Q = I \cdot \Delta t$ avec Q en C, I en A et Δt en s.

1.3.3 Quelle relation existe-t-il entre Q, $n(e^-)$, N_A et e ?

Le nombre d'électrons échangés est $N = n(e^-) \cdot N_A$ et chacun porte une charge de valeur absolue e :

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

COMPRENDRE
Le produit $N_A \cdot e = \mathcal{F} \approx 9{,}63 \times 10^4\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ est le faraday, charge d'une mole d'électrons.

1.3.4 En déduire une relation entre $n(\mathrm{H_2})$, I, Δt, N_A et e.

D'après 1.3.2 et 1.3.3 : $n(e^-) \cdot N_A \cdot e = I \cdot \Delta t$, donc $n(e^-) = \dfrac{I\,\Delta t}{N_A\,e}$.

Avec 1.3.1 :

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{I \cdot \Delta t}{2\,N_A \cdot e}$$

1.3.5 Calculer la quantité de matière $n(\mathrm{H_2})$ produite durant le dégangage.

Données utiles $I = 7{,}50$ A ; $\Delta t = 700$ h ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C

Conversion : $\Delta t = 700 \times 3600 = 2{,}52 \times 10^6$ s.

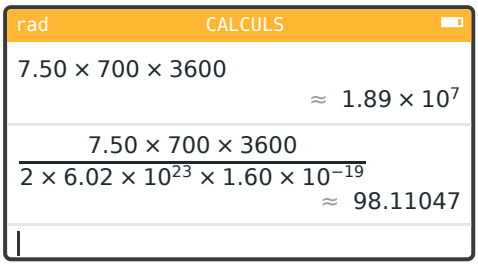
$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{I\,\Delta t}{2\,N_A\,e} = \frac{7{,}50 \times 2{,}52 \times 10^6}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}}$$

$n(\mathrm{H_2}) = 98{,}1$ mol

PIÈGE
Laisser Δt en heures : le résultat serait 3600 fois trop petit.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme I, N_A et e ; la durée « 700 h » est prise comme exacte.

À LA CALCULATRICE



1.3.6 À quel volume de $\mathrm{H_2\,(g)}$ cette quantité de matière correspond-elle ?

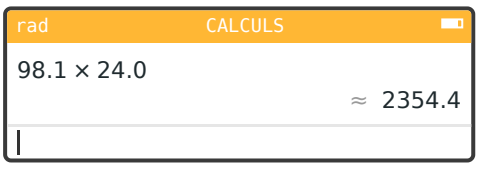
Données utiles $n(\mathrm{H_2}) = 98{,}1$ mol (Q1.3.5) ; $V_m = 24{,}0$ L · mol^{-1}

$$V(\mathrm{H_2}) = n(\mathrm{H_2}) \cdot V_m = 98{,}1 \times 24{,}0$$

$V(\mathrm{H_2}) = 2{,}35 \times 10^3$ L, soit $2{,}35$ m^3

PIÈGE
Recopier 2354,4 L : le résultat n'a que trois chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire les demi-équations électroniques des couples $\mathrm{Fe^{2+}\,(aq)/Fe\,(s)}$ et $\mathrm{O_2\,(g)/HO^-\,(aq)}$.

Couple du fer : $\mathrm{Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Fe\,(s)}$

Couple du dioxygène, en milieu basique (ions $\mathrm{HO^-}$) : on équilibre l'oxygène et l'hydrogène avec l'eau.

$\mathrm{Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Fe\,(s)}$ et $\mathrm{O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 4\,e^- = 4\,HO^-\,(aq)}$

MÉTHODE
Pour un couple faisant intervenir $\mathrm{HO^-}$: équilibrer l'élément principal, puis O et H avec $\mathrm{H_2O}$ et $\mathrm{HO^-}$, enfin les charges avec e^-. Vérifier : 4 O et 4 H de chaque côté.

2.2 Écrire l'équation de la réaction entre le fer et le dioxygène. Justifier que la corrosion se fait en milieu aqueux.

Le fer est oxydé : $\mathrm{Fe\,(s) \longrightarrow Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$ (à multiplier par 2) ; le dioxygène est réduit : $\mathrm{O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,HO^-\,(aq)}$.

On combine pour que 4 électrons soient échangés :

$\mathrm{2\,Fe\,(s) + O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}\,(aq) + 4\,HO^-\,(aq)}$

L'eau est un réactif de cette réaction et les ions formés n'existent qu'en solution : sans eau, pas de corrosion, elle se fait donc en milieu aqueux.

PIÈGE
Laisser des électrons dans l'équation bilan : il faut multiplier la demi-équation du fer par 2 avant d'additionner.

3.1 Écrire l'équation ayant lieu à l'anode, le couple mis en jeu étant $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq)/Zn\,(s)}$.

L'anode est le siège d'une oxydation : le zinc perd des électrons.

$$\mathrm{Zn\,(s) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$$

3.2 Pourquoi qualifie-t-on cette électrode de « sacrificielle » ?

Le zinc est oxydé à la place du fer : il se dissout progressivement (consommé sous forme d'ions $\mathrm{Zn^{2+}}$) tandis que le canon, cathode, n'est pas oxydé.

Le zinc est détruit pour protéger le fer : il est « sacrifié ».

COMPRENDRE
L'anode doit donc être remplacée régulièrement. Le zinc convient car c'est un réducteur plus fort que le fer : il s'oxyde avant lui.

3.3 Les seules espèces susceptibles de réagir étant $\mathrm{Fe\,(s)}$, $\mathrm{H^+\,(aq)}$ et $\mathrm{Cl^-\,(aq)}$, quelle est la seule réaction possible à la cathode ? Justifier.

Données utiles couples : $\mathrm{Fe^{2+}\,(aq)/Fe\,(s)}$; $\mathrm{H^+\,(aq)/H_2\,(g)}$; $\mathrm{Cl_2\,(g)/Cl^-\,(aq)}$

À la cathode se produit une réduction : il faut un oxydant.

$\mathrm{Fe\,(s)}$ et $\mathrm{Cl^-\,(aq)}$ sont les réducteurs de leurs couples ; le seul oxydant présent est $\mathrm{H^+\,(aq)}$.

$$\mathrm{2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2\,(g)}$$

PIÈGE
Proposer la réduction de $\mathrm{Fe^{2+}}$ ou de $\mathrm{Cl_2}$: ces espèces ne sont pas présentes.