Spécialité : électrozincage d'une pièce en acier

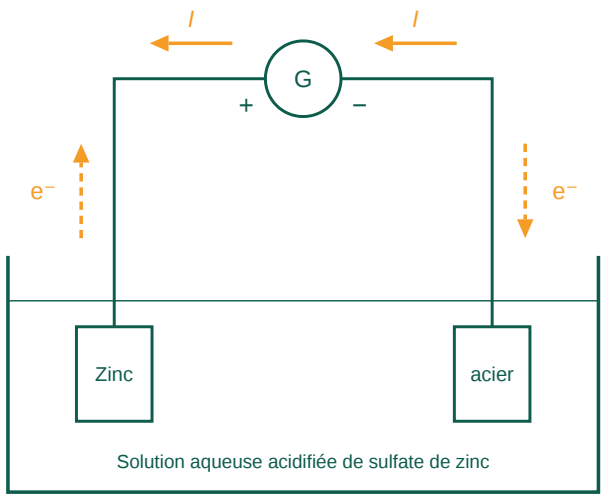
Bac S 2009 La Réunion (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Indiquer sur le schéma du montage (annexe) le sens conventionnel du courant et le sens de circulation des électrons.

À l'extérieur du générateur, le courant sort par la borne $+$ et rentre par la borne $-$. Dans les fils, les électrons circulent en sens inverse du courant : ils quittent la pièce de zinc et arrivent sur la pièce en acier.

Courant : de la borne $+$ vers le zinc, puis de l'acier vers la borne $-$; électrons : sens opposé (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Dessiner des électrons dans la solution. Ils ne circulent que dans les fils et les électrodes ; dans la solution, le courant est transporté par les ions.



1.1 · Annexe complétée : en orange, le sens du courant (trait plein) et celui des électrons (tirets)

1.2 La pièce en zinc se désagrège. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu au niveau de cette pièce, à l'aide de l'un des couples proposés.

Données utiles couples $Zn^{2+}(aq)$ / $Zn(s)$; $O_2(g)$ / $H_2O(l)$; $H^+(aq)$ / $H_2(g)$

Le zinc solide disparaît : c'est le métal Zn, réducteur du couple $Zn^{2+}(aq)$ / $Zn(s)$, qui est consommé.

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

COMPRENDRE
Les électrons libérés partent dans le fil vers la borne $+$ du générateur : c'est bien le sens trouvé à la question 1.1.

1.3 À quelle électrode, de zinc ou d'acier, l'oxydation a-t-elle lieu ? Justifier.

Une oxydation est une perte d'électrons. D'après l'équation de la question 1.2, le zinc métallique cède deux électrons.

L'oxydation a lieu à l'électrode de zinc, qui est donc l'anode.

MÉTHODE
Dans une électrolyse, l'électrode reliée à la borne $+$ du générateur est toujours l'anode (oxydation) ; celle reliée à la borne $-$ est la cathode (réduction).

1.4 La concentration en ions zinc dans la solution varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier.

À l'anode : $\mathrm{Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-}$. À la cathode en acier : $\mathrm{Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Zn(s)}$.

Les deux électrodes sont traversées par la même quantité d'électrons : chaque fois qu'un ion $\mathrm{Zn^{2+}}$ est consommé à la cathode, un autre est formé à l'anode.

La concentration en ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ ne varie pas : le zinc est seulement transporté de l'anode vers la pièce en acier.

COMPRENDRE
On parle d'électrolyse « à anode soluble » : c'est la pièce de zinc qui fournit, à mesure, le métal déposé sur l'acier.

2.1 Donner l'expression de la constante d'équilibre K associée à la réaction $\mathrm{Zn^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq) = Zn(HO)_2(s)}$.

Le solide $\mathrm{Zn(HO)_2(s)}$ n'apparaît pas dans l'expression.

$$K = \frac{1}{[\mathrm{Zn^{2+}}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{HO^-}]^2_{\text{éq}}}$$

PIÈGE
Oublier l'exposant 2 sur $[\mathrm{HO^-}]$ (nombre stœchiométrique), ou faire figurer le précipité dans le quotient.

COMPRENDRE
Les concentrations sont exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et K est sans unité. Aujourd'hui, on écrit chaque concentration divisée par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

2.2 Le précipité se forme si la concentration en ions hydroxyde dépasse $3{,}16 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Montrer que le pH correspondant est égal à 5,5.

Données utiles $[\mathrm{HO^-}] = 3{,}16 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C

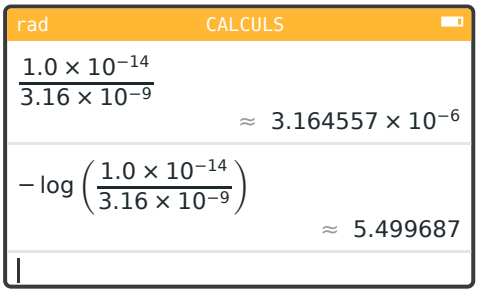
Produit ionique de l'eau : $K_e = [\mathrm{H_3O^+}] \times [\mathrm{HO^-}]$, donc $[\mathrm{H_3O^+}] = \dfrac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]}$.

$$\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}] = -\log\left(\frac{K_e}{[\mathrm{HO^-}]}\right) = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{3{,}16 \times 10^{-9}}\right)$$

$\mathrm{pH} = 5{,}5$, valeur attendue.

COMPRENDRE
K_e est donné avec deux chiffres significatifs : on garde un seul chiffre après la virgule pour le pH.

À LA CALCULATRICE



2.3 Justifier que le pH de la solution doit être inférieur à 5,5 pour réaliser cette électrolyse.

Quand le pH augmente, $[\mathrm{HO^-}]$ augmente. Si $\mathrm{pH} > 5{,}5$, alors $[\mathrm{HO^-}] > 3{,}16 \times 10^{-9}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ précipitent sous forme de $\mathrm{Zn(HO)_2(s)}$.

Ces ions ne sont alors plus disponibles en solution pour être réduits en zinc sur la pièce en acier.

Avec $\mathrm{pH} < 5{,}5$, les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ restent dissous : le dépôt de zinc est possible. C'est pourquoi la solution est acidifiée.

3.1 Quelle relation existe-t-il entre la quantité de matière de zinc formé n_{Zn} et la quantité de matière d'électrons échangés n_{e^-} ?

D'après $\text{Zn}^{2+}\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^- = \text{Zn}\,(\text{s})$, la formation d'une mole de zinc nécessite deux moles d'électrons.

$$n_{\text{Zn}} = \frac{n_{e^-}}{2}$$

PIÈGE
Écrire $n_{\text{Zn}} = 2\,n_{e^-}$. Il faut deux fois plus d'électrons que d'atomes de zinc, donc $n_{e^-} = 2\,n_{\text{Zn}}$.

3.2 Montrer que la masse de zinc formée s'écrit $m_{\text{Zn}} = \dfrac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Zn})}{2F}$.

Charge électrique qui traverse le circuit pendant Δt : $Q = I \cdot \Delta t$.

Cette charge est portée par n_{e^-} moles d'électrons, chaque mole portant la charge F : $Q = n_{e^-} \cdot F$, d'où $n_{e^-} = \dfrac{I \cdot \Delta t}{F}$.

Avec la question 3.1 : $n_{\text{Zn}} = \dfrac{n_{e^-}}{2} = \dfrac{I \cdot \Delta t}{2F}$.

Or $m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M(\text{Zn})$.

$$m_{\text{Zn}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Zn})}{2F}$$

MÉTHODE
Pour toute électrolyse ou pile : 1) $Q = I \cdot \Delta t$; 2) $n_{e^-} = Q/F$; 3) passage des électrons à l'espèce voulue par la demi-équation ; 4) $m = n \cdot M$.

3.3 Calculer la masse de zinc formé pendant la durée Δt.

Données utiles $I = 2{,}00\ \text{A}$; $\Delta t = 40{,}0\ \text{min}$; $M(\text{Zn}) = 65{,}37\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta t = 40{,}0 \times 60 = 2{,}40 \times 10^3\ \text{s}$

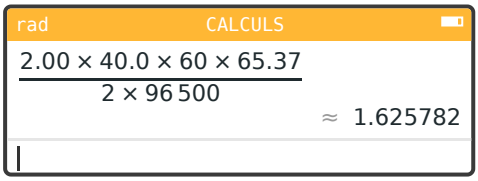
$$m_{\text{Zn}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Zn})}{2F} = \frac{2{,}00 \times 2{,}40 \times 10^3 \times 65{,}37}{2 \times 96\,500}$$

$$m_{\text{Zn}} = 1{,}63\ \text{g}$$

PIÈGE
Laisser Δt en minutes : $Q = I \cdot \Delta t$ donne des coulombs seulement si la durée est en secondes.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme I et Δt, les données les moins précises. On conserve la valeur non arrondie en mémoire pour la suite.

À LA CALCULATRICE



3.4.1 Le zinc se dépose uniformément sur les deux faces de la plaque carrée de côté d. Calculer l'épaisseur e_1 de zinc déposé sur un côté.

Données utiles $d = 10{,}0\ \text{cm}$; $\rho_{\text{Zn}} = 7{,}14\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $m_{\text{Zn}} = 1{,}63\ \text{g}$ (3.3)

Volume de zinc déposé : $V_{\text{Zn}} = \dfrac{m_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}}$.

Ce volume est réparti sur deux faces d'aire d^2 chacune, en une couche d'épaisseur e_1 : $V_{\text{Zn}} = 2\,d^2\,e_1$.

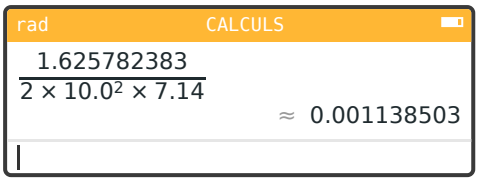
$$e_1 = \frac{m_{\text{Zn}}}{2\,d^2\,\rho_{\text{Zn}}} = \frac{1{,}63}{2 \times 10{,}0^2 \times 7{,}14}$$

$$e_1 = 1{,}14 \times 10^{-3}\ \text{cm}$$

PIÈGE
Oublier le facteur 2 : le dépôt couvre les deux faces, l'aire totale est $2\,d^2 = 200\ \text{cm}^2$.

MÉTHODE
Avec ρ en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, garder m en g et d en cm : l'épaisseur sort directement en cm, sans conversion intermédiaire.

À LA CALCULATRICE



3.4.2 Convertir ce résultat en micromètres. Est-il conforme à la valeur indiquée dans le texte introductif ?

Données utiles $e_1 = 1{,}14 \times 10^{-3}$ cm (3.4.1)

$1\ \text{cm} = 10^{-2}\ \text{m}$ et $1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$, donc $1\ \text{cm} = 10^{4}\ \mu\text{m}$.

$e_1 = 1{,}14 \times 10^{-3} \times 10^{4} = 11{,}4\ \mu\text{m}$

Le texte annonce un dépôt « d'une dizaine de micromètres ».

$e_1 = 11{,}4\ \mu\text{m}$: le résultat est conforme au texte introductif.