

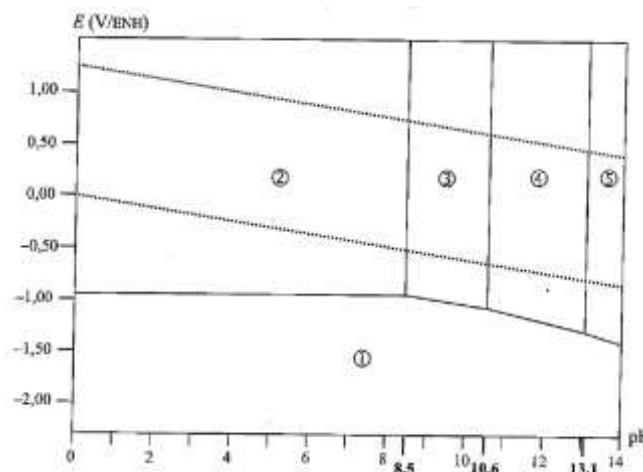
Devoir

Exercice 01 : Corrosion du zinc

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant, en pratique l'eau ou le dioxygène de l'air. Elle revêt une importance considérable : un quart de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé ! Le zingage d'une pièce en fer constitue une protection relativement efficace contre sa corrosion : il s'agit de la recouvrir de zinc métallique. Les aspects thermodynamiques de la corrosion peuvent être étudiés à l'aide des diagrammes potentiel-pH.

On s'intéresse dans cet exercice à la corrosion du zinc. Son diagramme potentiel-pH est représenté figure 3 pour une concentration de tracé égale à $c_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont Zn(s) , $\text{HZnO}_2^- \text{ (aq)}$, $\text{Zn(OH)}_2\text{(s)}$, $\text{HZnO}_2^{2-} \text{ (aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}$. Les conventions de frontière sont les suivantes :

- il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes ;
- à la frontière entre une espèce dissoute et une espèce solide, la concentration de l'espèce dissoute est prise égale à la concentration de tracé c_0 .



1 - Proposer une explication au choix d'une concentration de tracé aussi faible.

2 - Montrer que les espèces $\text{HZnO}_2^{2-}\text{(aq)}$, $\text{Zn(OH)}_2\text{(s)}$, $\text{ZnO}_2^{2-}\text{(aq)}$ et $\text{Zn}^{2+}\text{(aq)}$ sont liées par des équilibres acido-basiques.

Écrire les équations des réactions correspondantes et classer ces espèces par basicité croissante.

3 - Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.

4 - On a superposé au diagramme les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Indiquer les couples redox correspondants et établir l'équation des deux droites. On considérera pour les espèces gazeuses une pression partielle égale à 1 bar à la frontière, et on donne les potentiels standards $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$ et $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$.

5 - D'après le diagramme, une couche de zinc métallique placée dans une solution aqueuse désaérée est-elle corrodée ? Écrire la ou les équation(s) de réaction associées.

6 - Proposer alors une explication à l'utilisation du zinc pour protéger le fer de la corrosion.

214,77 g.mol⁻¹

Exercice 02 :

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté figure 1. Les espèces prises en compte sont $\text{Sn}_{(s)}$, $\text{SnO}_{2(s)}$, $\text{HSnO}_{2(aq)}^-$, $\text{SnO}_{3(aq)}^{2-}$, $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Sn}_{(aq)}^{4+}$. Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $C_0 = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes.

Données : $E^0(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^0(\text{SnO}_2 / \text{Sn}^{2+}) = 0,14\text{V}$

- 1- Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité.
- 2- Dédire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ et déterminer la pente de la droite AB.
- 3- Retrouver par un calcul la valeur du pH en B. Qu'observe-t-on en ce point ? Ecrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4- Montrer que le couple $\text{SnO}_{2(s)} / \text{SnO}_{3(aq)}^{2-}$ est un couple acide/base. Dédire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a puis son $\text{p}K_a$, exprimés pour un seul proton échangé et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

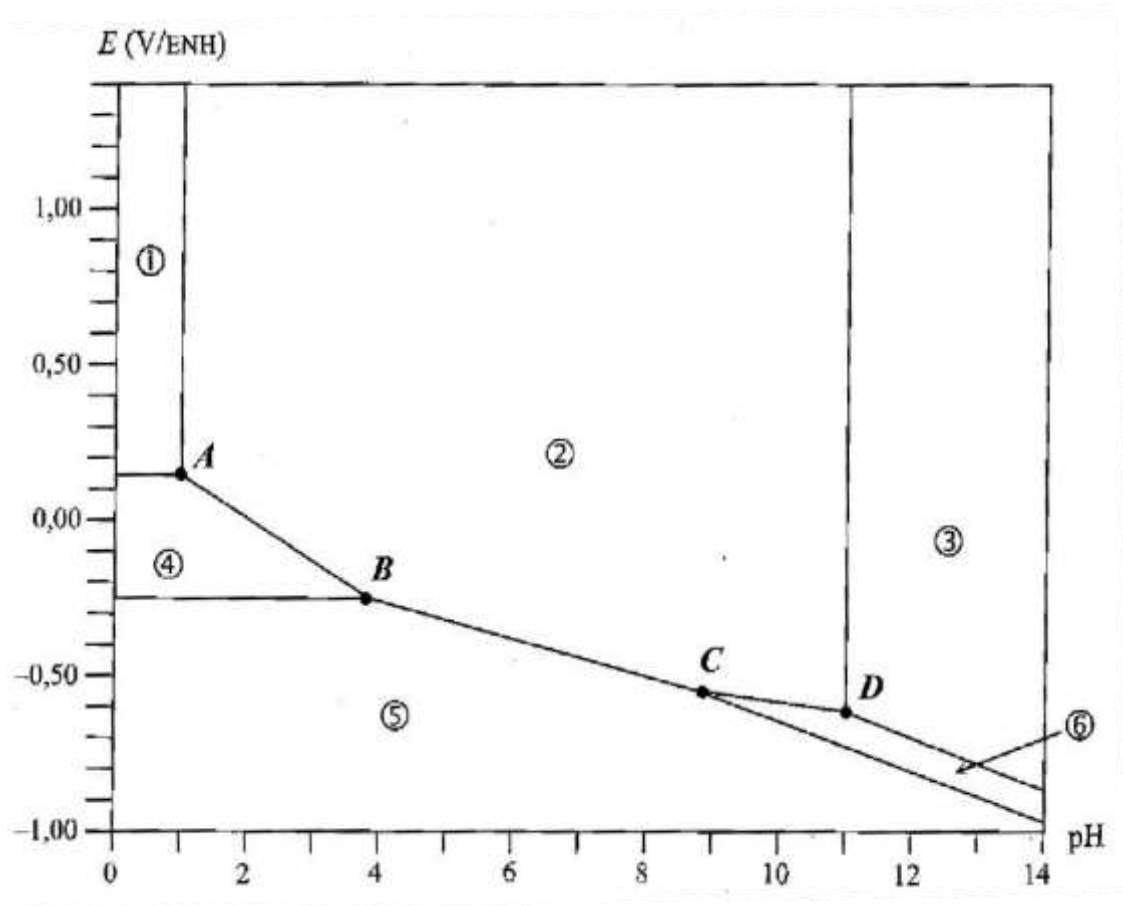


Figure 1 : Diagramme E-pH de l'étain

Exercice 03

L'étamage électrolytique du fer des boîtes de conserve est réalisé on le recouvrant d'étain par électrolyse. L'électrolyte est constitué par une solution de sulfate d'étain (II), $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, à $\text{Cm}=50 \text{ g.L}^{-1}$ et d'acide sulfurique, $2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + \text{SO}_4^{2-}$. La cathode est constituée par la boîte de fer, de surface totale $S=300 \text{ cm}^2$ et l'anode est en étain. Lors de l'électrolyse, l'intensité du courant et maintenu constante est égal à $I=2,40 \text{ A}$.

1. Faire un schéma légendé de cette électrolyse en précisant le sens de branchement du générateur et le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
2. En fait, les ions sulfate ne donne aucune réaction aux électrodes et on peut considérer en première approximation qu'aucun gaz ne se dégage aux électrodes. Justifier l'ajout de l'acide sulfurique en utilisant le diagramme E-pH de l'exercice 2.
 - a. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes

- b. Écrire l'équation globale de cette électrolyse
- c. Déterminer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser un dépôt d'épaisseur $e=1,0 \mu\text{m}$ sur la surface S de la boîte. (en S.I)
- d. L'étamage est de quel type de protection contre la corrosion ? (facultatif)

Données : Masse volumique de l'étain : $\rho=7,3 \text{ g.cm}^{-3}$, $M_{\text{Sn}}= 118,71 \text{ g.mol}^{-1}$,
 $M_{\text{SnSO}_4}=214,77 \text{ g.mol}^{-1}$