

**DS4 de Chimie du 13/02/25****Durée 2h****Calculatrices autorisées*****Rappel des consignes :****Présentation de la copie :*

- ***Laisser une marge à gauche pour la notation et quelques lignes en début de copie pour l'appréciation et les remarques.***
- *Encadrer ou souligner les résultats.*
- *Donner le numéro complet de la question à laquelle vous répondez.*

*Rédaction :*

- *Répondre précisément aux questions posées*
- *Respecter les notations de l'énoncé.*
- *Ne pas utiliser d'abréviations (sauf si elles ont été définies)*
- *Justifier tous les résultats.*
- *Rédiger de façon claire, précise et concise.*
- *Citer le nom des lois utilisées.*
- *Toujours donner un résultat littéral (avant de faire éventuellement l'application numérique), sans application numérique intermédiaire, sans mélanger littéral et numérique.*
- *Contrôler l'homogénéité du résultat.*

*Applications numériques :*

- *Donner un nombre raisonnable de chiffres significatifs.*
- *Arrondir correctement la valeur donnée par la calculatrice.*
- *Ne jamais oublier les unités.*
- *Contrôler que l'ordre de grandeur est raisonnable.*
- *Ne jamais réutiliser le résultat arrondi d'une application numérique précédente (pour éviter les erreurs d'arrondis)*

***La notation prendra en compte le respect de ces consignes (aucun point pour un résultat non homogène, des points de rédaction...)***

# Problème 1 : Traitements de l'eau de pluie

## I. Valorisation des eaux de pluie par électrolyse en ligne

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

	O <sub>2</sub> (gaz)	H <sub>2</sub> O(liq)	H <sub>2</sub> (gaz)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	0	-285,5	0

Potentiels redox standard en V, à 298 K :

	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /Na	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>
E° (V)	1,36	-2,71	1,23	0

Surpotentiels seuils sur électrode de platine :

	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>
$\eta_a$ (V)	0,08	1,07	
$\eta_c$ (V)			-0,07

On supposera le couple Na<sup>+</sup>/Na rapide sur platine

Masses molaires (en g·mol<sup>-1</sup>) : M(Na) = 23,0 et M(Cl) = 35,5 .

Charge par mole de charges élémentaires : 1 Faraday =  $\mathcal{F}$  = 96 500 C·mol<sup>-1</sup>.

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>.

$RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06$  V .

Constante d'Avogadro : N<sub>A</sub> = 6,02·10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>.

La récupération d'eau de pluie dans des bacs de stockage permet de nombreuses utilisations : arrosage, alimentation des chasses d'eau et lave-linge entre autres. Dans l'agriculture, on l'utilise également pour le bétail au prix d'un traitement de désinfection par production de dichlore, qui peut être réalisé par électrolyse.

### Electrolyse de l'eau pure :

On considère tout d'abord l'électrolyse de l'eau pure à T = 298 K, avec deux électrodes de platine, sous l'action d'une différence de potentiel U, permettant de recueillir du dioxygène et du dihydrogène gazeux

On donne le schéma de principe de la cellule d'électrolyse (**figure 10**).

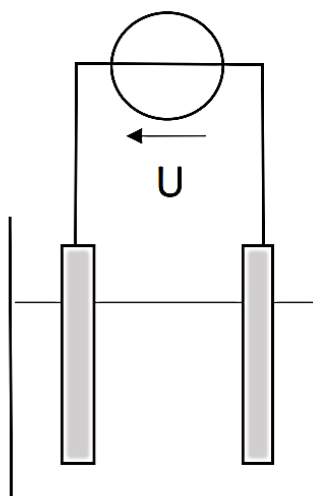
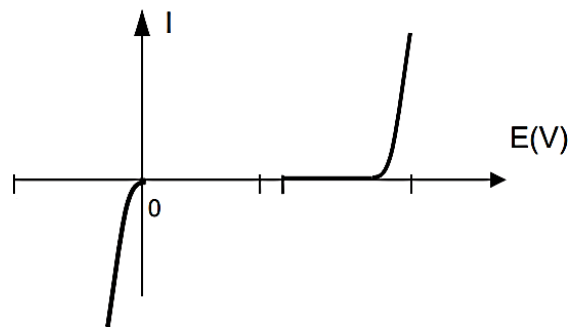


Figure 10 - Cellule d'électrolyse

- Q1.** Préciser les demi-réactions électroniques qui se produisent lors de l'électrolyse de l'eau pure et en donner le bilan (pour une unité stœchiométrique d'eau). On précise que le platine des électrodes ne participe à aucune réaction.
- Q2.** Calculer la constante d'équilibre  $K^0$  de l'équation bilan ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à la température  $T = 298\text{K}$ .
- Q3.** Déterminer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction à  $T = 298\text{K}$ . Est-il préférable de pratiquer cette électrolyse à haute température ou à basse température ? Justifier.
- Q4.** Reproduire le schéma de la **figure 10** sur votre copie et faire apparaître le sens de circulation du courant et des électrons, les noms des électrodes et le sens de circulation des ions dans la solution.
- Q5.** En considérant uniquement l'aspect thermodynamique, quelle tension minimale  $U_{\min}$  doit être appliquée pour que l'électrolyse démarre ? On suppose  $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$ .
- Q6.** On constate qu'en réalité il faut appliquer une différence de potentiel supérieure afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine, en raison de l'aspect cinétique de la réaction. On propose en **figure 11** les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyse. Identifier les courbes et calculer la valeur de la différence de potentielle minimale à appliquer notée  $U_{\text{cin}}$ .



**Figure 11** - Courbes intensité-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- Q7.** En réalisant expérimentalement cette manipulation, même pour une tension appliquée supérieure à  $U_{\text{cin}}$ , on constate que le courant circulant est extrêmement faible. Pourquoi ?

## Electrolyse du chlorure de sodium :

Pour désinfecter cette eau de récupération, on ajoute du chlorure de sodium puis on réalise une électrolyse. Le pH de cette eau reste celui de l'eau pure. On supposera que l'eau est complètement traitée si tous les ions chlorure ont réagi.

- Q8.** Pour traiter cette eau, on ajoute du chlorure de sodium  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  à raison de  $100\text{ g}$  par  $\text{m}^3$  de solution. On considère  $p(\text{Cl}_2) = p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$ . Ecrire la réaction d'oxydo-réduction prévues par la thermodynamique si on applique la tension minimale de démarrage de l'électrolyse notée  $U'_{\min}$  dont on précisera la valeur.
- Q9.** Proposer des courbes intensité-potentiel qui tiennent compte de la cinétique de la réaction pour prédire la réaction d'oxydo-réduction qui aura effectivement lieu pour une tension minimale à appliquer  $U'_{\text{cin}}$ . Ecrire l'équation bilan de la réaction et donner la valeur de  $U'_{\text{cin}}$ .
- Q10.** L'intensité du courant circulant dans l'électrolyseur vaut  $I = 10\text{ A}$ . Quel volume maximal de solution peut-on complètement traiter par heure ?

**Q11.** En pratique le traitement de l'eau n'est pas complet. Expliquer pourquoi.

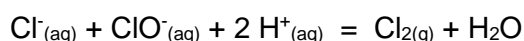
**Q12.** Le dichlore se décompose au contact de l'eau en acide hypochloreux HClO et en acide chlorhydrique. Écrire le bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ou une réaction rédox ? Justifier.

## II. Traitement par l'eau de Javel

La technique la plus répandue en France de désinfection de l'eau est la chloration à l'eau de Javel. En effet, la plupart des bactéries nuisibles sont détruites par adjonction d'ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$ . L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre le dichlore et l'hydroxyde de sodium (NaOH).

### Dosage indirect de l'eau de Javel :

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous  $1,0 \cdot 10^5$  Pa, de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel. L'étiquette annonce :

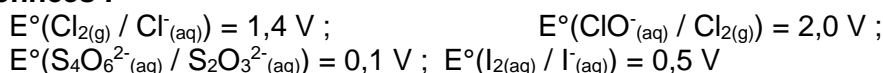
9,6 % de chlore actif au conditionnement. Soit 36° Chl.

On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit  $S_0$  la solution obtenue. On notera  $c_0$  la concentration de  $S_0$  en ions  $\text{ClO}^-$ .

#### Principe du dosage :

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ , est ensuite dosé par des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

#### Données :



#### Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage, on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer  $V_0 = 10,0$  mL de solution  $S_0$ ,  $V_1 = 20$  mL de la solution de iodure de potassium de concentration  $c_1 = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup> et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L<sup>-1</sup>. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration  $c_2 = 0,15$  mol.L<sup>-1</sup>, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent  $V_E = 20$  mL.

**Q13.** Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?

**Q14.** Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ . En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier le fait que cette réaction est quantitative.

**Q15.** En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

**Q16.** Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.

**Q17.** Calculer (numériquement) la quantité de matière de diiode dosés puis celle des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  présents dans les 10 mL de la solution  $S_0$ .

**Q18.** En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette.

## Problème 2 : Prévention de la corrosion

Depuis la fin des années 1960, la société néerlandaise Datawell développe des bouées houlographes commercialisées sous le nom de Waverider (voir figure 1). Leur coque est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1 %) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer. Dans cette partie, on étudie la corrosion de l'acier en milieu marin et le moyen choisi par Datawell pour s'en prémunir.



Figure 1  
Photographies d'une bouée  
houlographe Waverider

### A – Thermodynamique de la corrosion du fer

La figure A du document réponse est un diagramme potentiel-pH du fer tracé pour la concentration en espèces dissoutes  $C_{\text{tra}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{FeOOH}_{(s)}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$  et  $\text{HFeO}_2^{-(aq)}$ . Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.

- Q 1. Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.
- Q 2. À partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$  et le  $\text{p}K_s$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ .
- Q 3. Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{FeOOH}_{(s)}$ .
- Q 4. À partir du diagramme, écrire la réaction se produisant quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7.

### B – Cinétique de la corrosion de l'acier

Dans une étude publiée en 2016 dans la revue *Ocean Engineering*, Kim *et al.* analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potential d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel  $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$ .

- Q 5. Donner précisément le schéma du dispositif permettant d'enregistrer la courbe courant-potential.
- Q 6. La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée sur la figure 2. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?

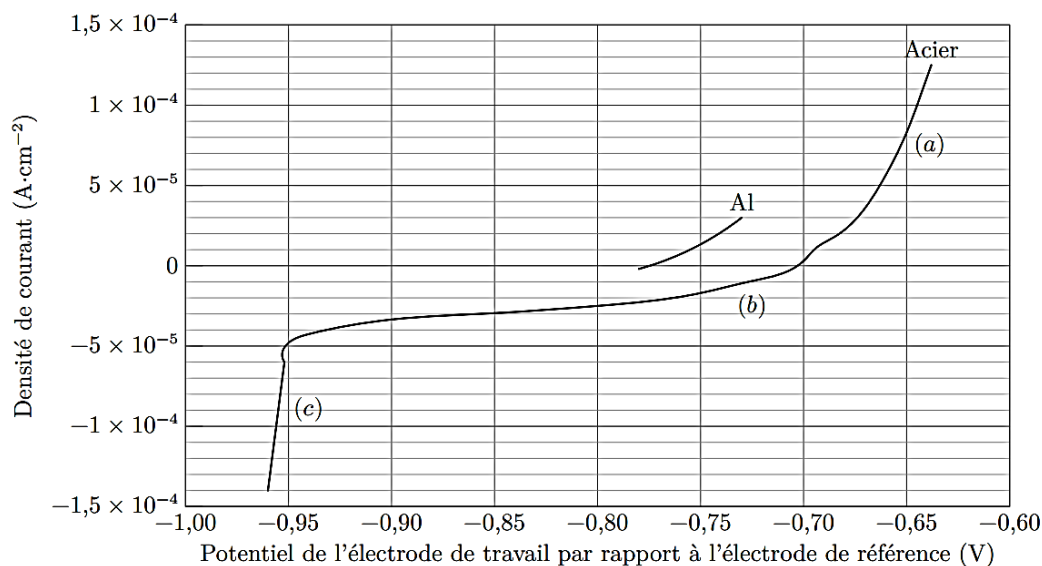


Figure 2 Courbe densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potential anodique pour l'aluminium

**Q 7.** Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Dans leur étude, Kim *et al.* publient différentes courbes courant-potentiel obtenues pour le même système modèle, en modifiant la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour des électrodes (figure B du document réponse). En les exploitant, ils montrent que la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour de l'électrode. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 où seule la vitesse d'écoulement change entre les différentes mesures effectuées.

vitesse d'écoulement ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0	2	5
densité de courant de corrosion ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$1,79 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$8,49 \times 10^{-4}$

**Tableau 1** Valeurs des densités de courant de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode

**Q 8.** Pour chacune des courbes représentées sur la figure B, entourer la partie correspondant à un phénomène de limitation du courant lié à la cinétique de transport du dioxygène dissout dans l'eau.

**Q 9.** Proposer une interprétation qualitative à l'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode.

## C – Protection par anode sacrificielle

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en  $\text{Al}^{3+}$ .

Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure 2 sur laquelle la courbe densité de courant-potentiel anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

**Q 10.** Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure C du document réponse en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.

On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

**Q 11.** Estimer numériquement la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  associée à cette situation, en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans ces conditions, une certaine épaisseur  $\Delta e_{\text{Al}}$  d'aluminium est consommée pendant une durée  $\Delta t$ .

**Q 12.** Déterminer l'expression de  $\Delta e_{\text{Al}}/\Delta t$  en fonction de  $j_{\text{corr}}$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $\rho_{\text{Al}}$ ,  $M_{\text{Al}}$ , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

**Q 13.** La sphère d'acier inoxydable présente un diamètre de 70 cm et les anodes d'aluminium une surface de l'ordre de  $30 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de 3 cm. Le constructeur recommande de renouveler ces anodes tous les trois ans. Confronter ces données aux résultats de la question précédente et proposer une explication aux éventuelles divergences.

## Données numériques

Masse molaire de l'aluminium	$M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'aluminium	$\rho_{\text{Al}} = 2,72 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1 \times 10^{-14}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

Potentiel standards

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$E^\circ$	1,23 V	0 V

# Annexe à détacher et à rendre avec la copie

Nom :

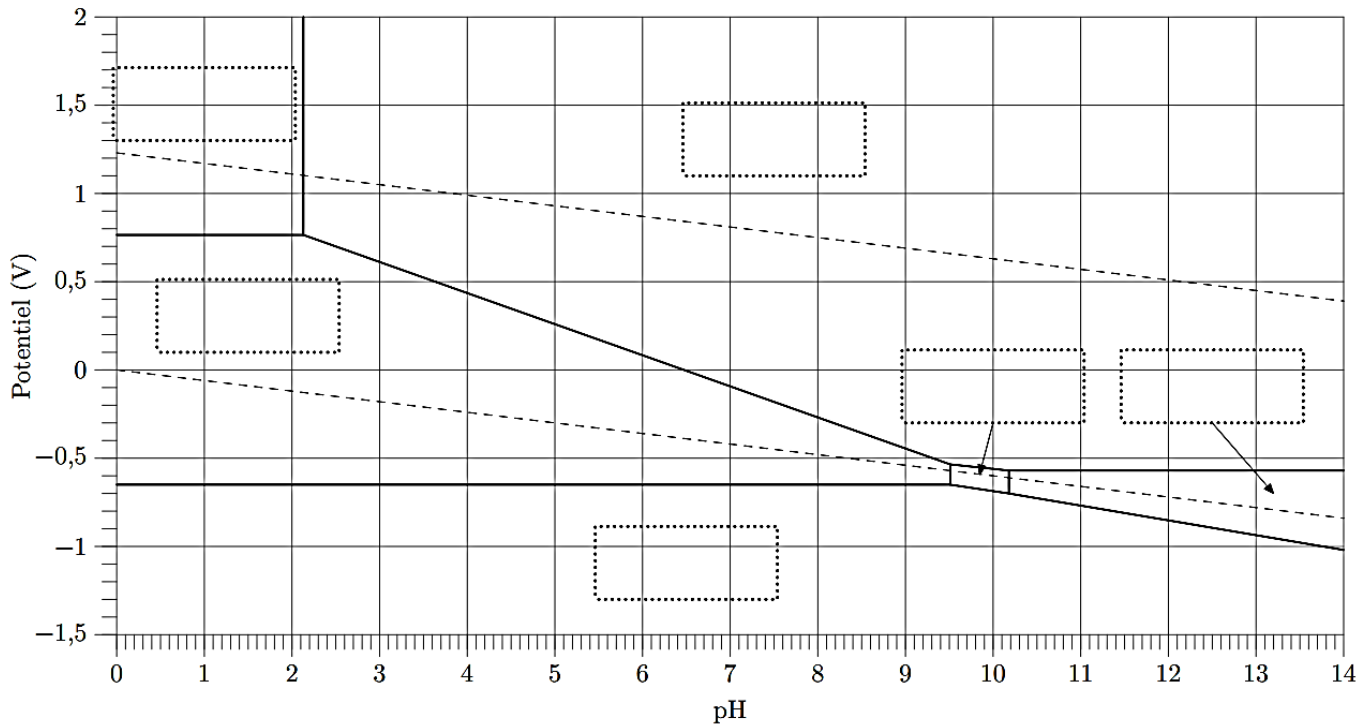


Figure A Digramme potentiel-pH du fer

## Question 8

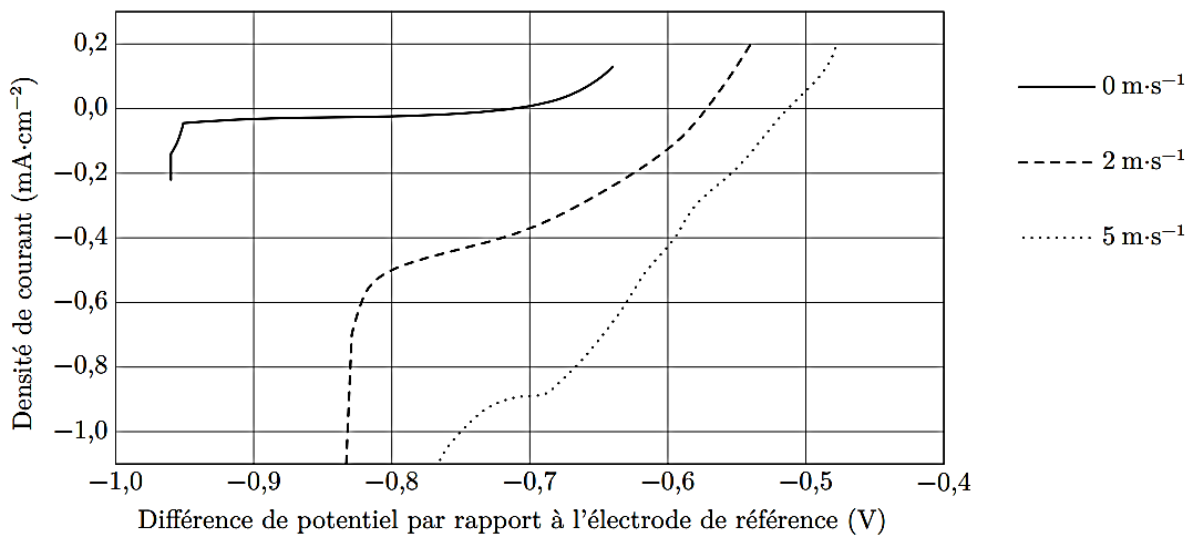


Figure B Courbes densité de courant-potential d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

Nom :

Question 10

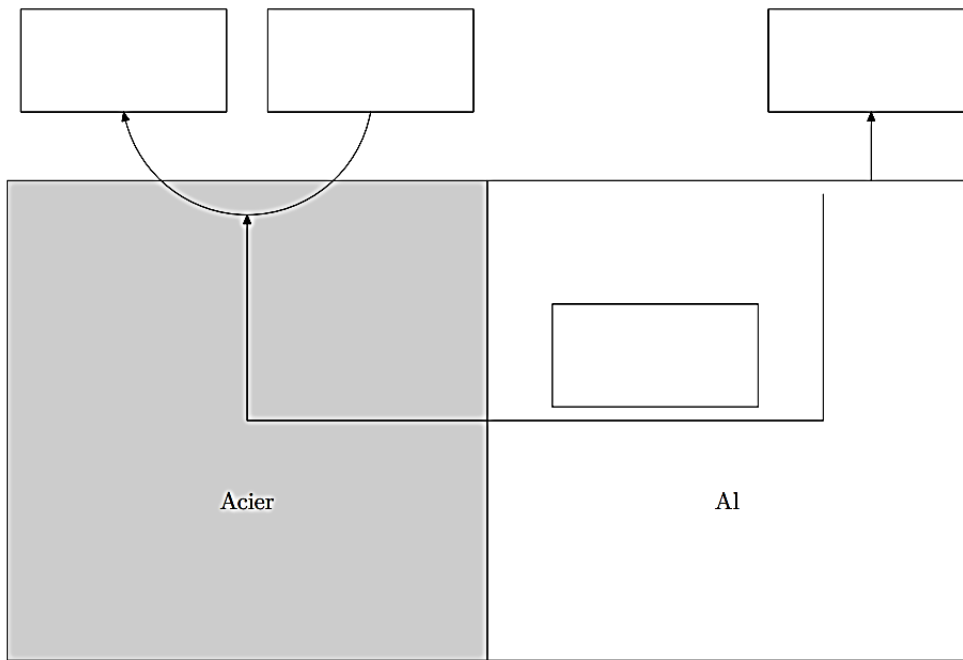


Figure C Acier et aluminium en contact dans l'eau de mer