

1 Étude documentaire : Protection contre la corrosion (30 min)

La corrosion est à l'origine de graves dommages sur les métaux, comme le fer. L'importance du coût engendré fait de leur protection un enjeu majeur.

1.1 Situation problème

Les coques de nombreux bateaux sont fabriquées en acier. C'est un alliage, constitué essentiellement de fer, qui est très utilisé dans le domaine naval pour sa grande résistance aux chocs.

Le fer possède pourtant un inconvénient : il se corrode, c'est-à-dire qu'il s'oxyde au contact de l'eau. À la suite de plusieurs réactions d'oxydoréduction, l'oxydation du fer forme de la rouille.

Cette réaction est à l'origine de dégâts importants sur les coques en acier des bateaux, car la rouille, qui remplace alors le fer, est très friable, ce qui fragilise grandement les matériaux.

1.2 Analyse du problème

La réaction de corrosion est très lente en milieu neutre (impossible à observer en quelques heures), mais elle est plus rapide en milieu acide.

Pour lutter contre le phénomène de corrosion, l'industrie navale fixe sur les coques en acier des bateaux des pièces métalliques, souvent en zinc, un métal plus réducteur que le fer.



FIG. 1 – Pièces en zinc sur la coque d'un bateau.

1.3 Questions préliminaires

1. Que signifie « plus réducteur » ?

2. Quelle réaction d'oxydoréduction peut se produire lorsque l'on plonge du zinc métallique dans une solution aqueuse acide ?

Données : couples redox considérés : $(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}_{(\text{s})})$; $(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})})$; $(\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})})$.

3. Quels sont alors les phénomènes observés ?

1.4 Questions scientifiques à résoudre

Comment des pièces en zinc peuvent-elles protéger le fer des bateaux contre la corrosion ?

1.5 Construction des étapes de la résolution

4.a. Quelle est la réaction d'oxydoréduction qui traduit la corrosion du fer métallique en solution aqueuse acide ?

4.b. Quel est le gaz formé ?

4.c. Quel test rencontré en classe de troisième permet de l'identifier ?

5. Proposer un protocole expérimental permettant d'observer la corrosion du fer métallique en solution aqueuse en quelques secondes et d'identifier le gaz formé lors de cette réaction.

6.a. La coque en fer d'un bateau, sur laquelle sont fixées des pièces de zinc, plonge dans l'eau de mer. Nommer et schématiser le circuit électrique équivalent.

6.b. Quel système électrochimique est alors formé ?

6.c. Quelle réaction se produit préférentiellement en présence des deux métaux (on commencera par écrire les demi-équations redox) ? Pourquoi ?

7. Proposer un protocole expérimental permettant d'observer le phénomène de la question 6 en quelques secondes.

1.6 Pour conclure

8. La protection dont il va être question dans l'activité expérimentale ci-après est qualifiée de « protection à anode sacrificielle ». Que peut-on penser de cette appellation ?

2 TP : Zingage d'une pièce d'acier par électrolyse (1 h)

Objectif : Réaliser une galvanostégie, en recouvrant une pièce d'acier par un dépôt de zinc protecteur, qui va protéger l'acier contre la corrosion.

2.1 Préparation de la pièce

- Mesurer et noter les dimensions de la pièce au pied à coulisse ou au vernier.

a. Calculer la surface totale de la pièce à traiter ; exprimer le résultat en dm^2 .

- Décaper la pièce au papier abrasif de façon à ôter la rouille ou un éventuel étamage (dépôt d'étain protecteur).
- Fixer la pièce sur un fil de cuivre dénudé qui servira à la suspendre verticalement dans la cuve à électrolyse tout en assurant la conduction du courant électrique.
- Peser l'ensemble pièce + fil électrique.

2.2 Réalisation du montage

- Réaliser le montage suivant : plaques de zinc sacrificielles sur le pôle \oplus du générateur, donc reliées à la même borne, et rondelle d'acier à recouvrir de zinc sur le pôle \ominus du générateur :

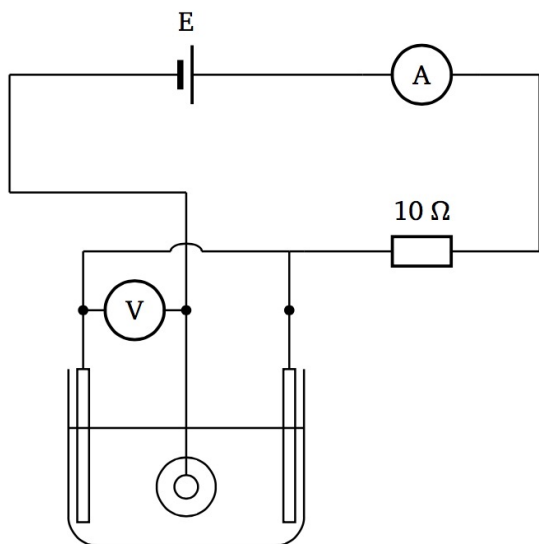


FIG. 2 – Montage expérimental

- Fixer les deux plaques de zinc sur les bords du béccher avec les pinces en bois ; suspendre la pièce à traiter à l'aide du support.

- Rajouter en dernier un voltmètre (calibre 2 V) en parallèle entre les plaques, tel que représenté ci-dessus. Appeler pour vérification du circuit.

Contact entre les électrodes = court-circuit = Générateur, ampèremètre et/ou conducteur ohmique grillés !

- Remplir le béccher de solution électrolytique de zinc (II) à 70 g/L.

2.3 Réalisation du dépôt

- Effectuer l'électrolyse, sans agiter, en réglant l'intensité du générateur à une valeur proche 0,40 A. Surveiller cette valeur au cours de l'électrolyse, modifier le réglage du générateur pour compenser une éventuelle baisse ou une éventuelle hausse de l'intensité. Noter les valeurs de l'intensité I et de la tension U .
- Laisser l'électrolyse se dérouler pendant une durée minimale $\Delta t = 30$ min.

b. Le montage est qualifié d'anode double en zinc. Pourquoi ? Quel est son intérêt ?

c. La concentration en ions zinc (II) varie-t-elle au cours du zingage ?

2.4 Exploitation

- Couper le générateur, sortir la pièce, la sécher délicatement avec un petit morceau d'essuie-tout, la peser sans ôter le fil de cuivre, et en déduire la masse expérimentale m_{exp} de zinc déposé.

d. Montrer que la masse de zinc $m(\text{Zn})$ déposée est liée à l'intensité I du courant et à la durée Δt de l'électrolyse par la formule :

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

Données : $1 \mathcal{F} \simeq 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

e. En déduire la masse théorique m_{th} de zinc qui doit s'être déposée sur la pièce.

Correction des exercices

18.1 N° 6 p. 60 – L'éclairage au gaz

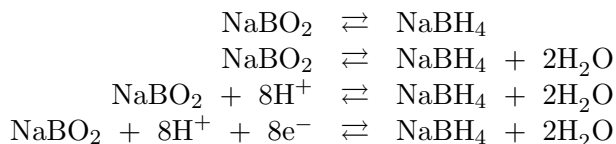
1. La combustion du dihydrogène est très exothermique ; les gaz produits sont très chauds, et leur rayonnement thermique tombe dans le domaine visible. Il s'agit donc d'une flamme éclairante.
2. $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
3. D'une part, il faut allumer les becs de gaz chaque soir, et surveiller leur combustion afin de rapidement fermer le robinet si la flamme est soufflée ! De plus, les sulfures dégagent une odeur nauséabonde, en plus des fumées de combustion qui génèrent une pollution sur le lieu d'éclairage.
4. Il faut faire barboter le gaz dans une solution de chaux (basique) avant d'alimenter les becs de gaz.

18.2 N° 7 p. 61 – Production de dihydrogène

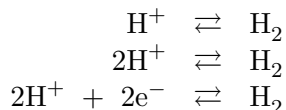
1. Lors de la thermolyse.
2. Lors de la purification.
3. On les utilise comme combustible ou comme intermédiaire de synthèse.

18.3 N° 8 p. 61 – Stockage du dihydrogène

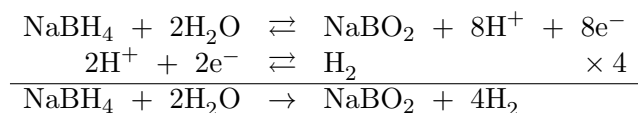
1. Couple ($\text{NaBO}_2/\text{NaBH}_4$) :



Couple (H^+/H_2) :



On additionne :

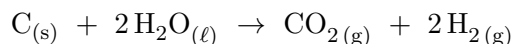


On retrouve bien l'équation-bilan (1).

2. De la concentration en tétrahydruroborate NaBH_4 dans la solution.
3. Il évite d'avoir à stocker le dihydrogène sous forte pression.

18.4 N° 13 p. 62 – Une expérience historique

1. Il s'agit du dioxyde de carbone CO_2 .
Équation-bilan de la réaction envisagée au document 2 : le gaz « susceptible de s'enflammer » est du dihydrogène $\text{H}_{2(\text{g})}$:



2. Masses molaires :

$$M(\text{O}_2) = 2 \times 16,0 = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \times 1,0 = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 1,0 + 16,0 = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Proportions (en se limitant à deux chiffres significatifs) :

$$\begin{cases} \frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{16,0}{18,0} = 0,89 \\ \frac{M(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,0}{18,0} = 0,11 \end{cases}$$

Comparaison avec les indications de Lavoisier : 84 grains en poids d'eau, 84 grains en poids de H, 9 grains en poids d'un gaz susceptible de s'enflammer :

$$\begin{cases} \frac{75}{84} = 0,89 \\ \frac{9}{84} = 0,11 \end{cases}$$

Les indications sont donc parfaitement cohérentes.

3. L'oxyde de fer a pour formule générique Fe_xO_y . Les entiers x et y sont déterminés à partir des indications de Lavoisier, document 3 : pour l'oxygène capturé par le fer, 135 grains, moins les 15 grains du gaz, donc $135 - 15 = 120$ grains ; pour le fer lui-même, 274 grains ; et donc pour l'oxyde obtenu, un total de $274 + 120 = 394$ grains. Proportion :

$$\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{Fe}_x\text{O}_y)} = \frac{16y}{56x + 16y} = \frac{120}{394}$$

$$\Rightarrow 16(394 - 120)y = 120 \times 56x$$

$$\Rightarrow y = 1,54x$$

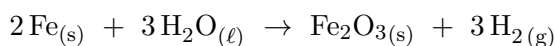
Donc par exemple $x = 2$ et $y = 2 \times 1,54 = 3,08 \simeq 3$: l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 .

4. Le gaz formé dont il est question au document 3 est entre 14 et 15 fois plus léger que l'air, donc :

$$M = \frac{29}{14} = 2,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{ou} \quad M = \frac{29}{15} = 1,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

C'est donc le dihydrogène, $M(\text{H}_2) = 2 \times 1,0 = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5. Réaction du fer avec l'eau pour former l'oxyde de fer (III) et du dihydrogène :



19.1 N° 9 p. 61 – L'électrolyse à membrane

1. Pas de risque de fuite.
2. Compact.
3. L'électrolyse de l'eau permet de produire du dihydrogène, un combustible, mais surtout du dioxygène, indispensable pour la vie des astronautes. Lors de la mission Appolo 13, le défi était d'arriver à faire fonctionner ce fichu électrolyseur.

19.2 N° 10 p. 61 – Cryogénisation

1. Il faut le refroidir à une température extrêmement basse. Le récipient dans lequel on va stocker ce liquide doit être parfaitement calorifugé, sous peine d'exploser par vaporisation du dihydrogène.
2. Entre l'état gazeux et l'état liquide, on a une différence de volume de l'ordre de 2000, à la même température et la même pression. La cryogénisation est donc une technique de stockage très efficace.
3. Stocker beaucoup de dihydrogène dans un réservoir minuscule.

19.3 N° 15 p. 64 – Photosynthétisé

1. Électrolyse alcaline de l'eau et pyrolyse de la biomasse.
2. $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$.
3. L'électrolyse alcaline est très couteuse, et utilise de l'électricité principalement produite avec des énergies non renouvelables, fossiles comme fissibles. Le bilan énergétique, ou rendement de la conversion d'énergie primaire et énergie secondaire, est très mauvais.
La pyrolyse de la biomasse peut être réalisée sans apport de combustible fossile, et son bilan carbone est globalement neutre, mais cela reste aussi une technique couteuse et de bilan énergétique total assez mauvais.
La production photosynthétisée doit permettre de produire du dihydrogène sans ces inconvénients.
4. En plaçant les algues dans un milieu adéquat, elles produisent du dihydrogène au lieu de produire du dioxygène.
5. $2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$.
6. La production du dihydrogène stoppe dès que les algues sont en présence de dioxygène, produit en même temps. Grosso modo, cette technique est encore une impasse.

20.1 N° 11 p. 61 – Pile stationnaire

1. Elle ne bouge pas, elle est intégrée dans le bâtiment.
2. Le réacteur chimique transforme le gaz naturel, principalement formé de méthane CH_4 , en dihydrogène H_2 .
3. Cette pile délivre une énergie électrique et une énergie thermique.
4. La pile stationnaire permet une indépendance totale du réseau électrique : dès lors qu'elle est alimentée en gaz naturel, elle va délivrer à la demande l'énergie électrique ou thermique nécessaire. Elle résout le problème de l'impossibilité de stocker directement l'énergie électrique.

20.2 N° 14 p. 63 – Centrale hybride

1. a. Le volume de dihydrogène produit chaque heure est $V(\text{H}_2) = 120 \text{ m}^3$. Les données indiquent $V_M = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le volume molaire d'un gaz, donc :

$$n = \frac{V(\text{H}_2)}{V_M} = \frac{120 \cdot 10^3}{24,0} = 5,00 \times 10^3 \text{ mol}$$

- b. Masse de dihydrogène correspondant :

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2) &= n(\text{H}_2)M(\text{H}_2) \\ &= 5,00 \times 10^3 \times 2 \times 1,0 \\ &= 1,00 \times 10^4 \text{ g} \\ &= 10,0 \text{ kg} \end{aligned}$$

- c. Les réservoirs ont une capacité de 1350 kg, donc il faut :

$$\frac{1350}{10,0} = 135 \text{ h}$$

- d. Nombre de véhicules par jour, en dihydrogène pur, si les réservoirs sont vides mais que l'électrolyseur tourne à plein régime :

$$\frac{24 \times 10,0}{4,0} = 60 \text{ véhicules}$$

Nombre de véhicules, si les réservoirs sont pleins, mais que l'électrolyseur n'est pas alimenté :

$$\frac{1350}{4,0} = 337 \text{ véhicules}$$

Donc, au maximum, on pourra remplir $60 + 337 = 397$ véhicules par jour.

2. Toutes les ressources utilisées sont renouvelables : éolien et biogaz (biomasse). La centrale est donc « propre » au sens de la non utilisation de ressources non renouvelables, fossiles ou fissibles.
3. Le projet semble réalisable, mais l'impact de l'implantation des éoliennes et le coût de l'ensemble des installations peut poser problème.

21.1 N° 2 p. 60 – Vrai-faux

1. Vrai.
2. Vrai.
3. Faux : dioxyde de carbone CO₂.
4. Faux : il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, qui a utilisé le dihydrogène dans l'exemple que nous avons vu.

21.2 N° 3 p. 60 – QCM

1. (a) vrai ; (b) vrai ; (c) dans la solution, les cations, de charge positive, vont à la cathode ; les électrons dans les fils ne peuvent poursuivre ce mouvement, car ils sont de charge négative : ils vont de l'anode vers la cathode dans le circuit extérieur ; (d) faux, uniquement dans les fils.
2. (a) vrai ; (b) faux ; (c) faux ; (d) vrai.
3. (a) faux ; (b) faux, puisqu'elle attire les cations, de charge positive ; (c) vrai, puisqu'elle est le siège d'une oxydation ; (d) vrai.
4. (a) faux ; (b) vrai ; (c) vrai ; (d) faux.

21.3 N° 4 p. 60 – QROC

1. Le schéma devra faire figurer deux demi-piles, chacune avec sa solution et son électrode, reliées par un circuit extérieur (branché sur un récepteur) et par un pont salin. Voir schéma à l'exercice 3 p. 134.
2. Énergie chimique en énergie électrique.
3. Dioxyde de carbone CO₂, méthane CH₄, eau H₂O.
4. Le dihydrogène est fait un petit aboiement caractéristique en présence d'une flamme, on « brûle » d'envie d'avoir cela toujours sur soi, en plus bien sûr de la nécessité de stocker l'électricité, de diminuer l'utilisation des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) et la production de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre.

21.4 N° 2 p. 134 – Vrai-faux

1. Vrai : $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$.
2. Vrai.
3. Vrai.

21.5 N° 3 p. 134 – QCM

1. (a) vrai, car réduction à la cathode ; (b) faux ; (c) faux ; (d) vrai.
2. (a) vrai.
3. (a) vrai puisqu'il faut $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ pour que les électrons partent du fer.

21.6 N° 4 p. 134 – QCM

1. (a) vrai : le système perd de l'énergie, énergie perdue comptée négativement, selon la convention thermodynamique.
2. (b) vrai puisque $2 \text{ mol} \times 4,9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,8 \text{ MJ}$.
3. $M = 7 \times 12,0 + 16 \times 1,0 = 100,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc avec $m = 50 \text{ kg}$,

$$n = \frac{m}{M} = \frac{50 \times 10^3}{100} = 500 \text{ mol}$$

D'où l'énergie perdue : $500 \text{ mol} \times 4,9 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,45 \text{ GJ}$. Réponse (d), la seule réponse avec une unité correcte.

21.7 N° 5 p. 134 – QROC

1. $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$.
2. Le cuivre est réduit, le zinc est oxydé.
3. Quantité de matière d'ions cuivre :

$$n = c \cdot V = 0,10 \times 2,0 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La réaction est mole-à-mole. Masse de zinc à introduire :

$$m = n \cdot M = 0,20 \times 65,4 = 13 \text{ g}$$