

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)

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 série suivant : pièce à traiter + générateur + ampèremètre sur le calibre A, branché sur les bornes COM et A + résistance de protection de $10\ \Omega$ + plaques de zinc en parallèle :

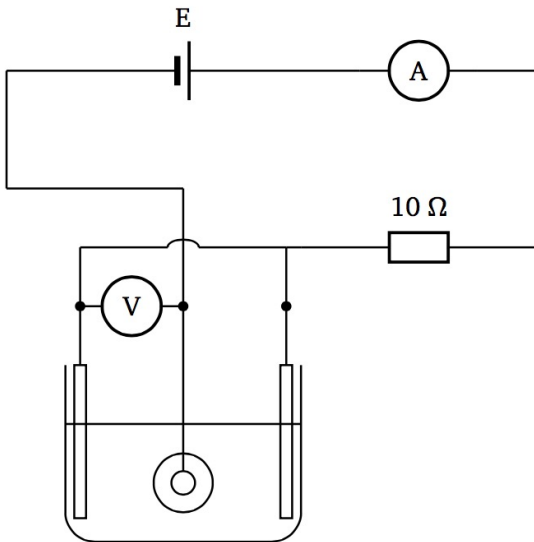


FIG. 2 – Montage expérimental

- 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.

3 TP : Effet de la protection de l'acier (30 min)

Mettre en évidence la corrosion d'une pièce d'acier brute et montrer que la couche de zinc a protégé l'autre pièce.

3.1 Tests préliminaires

- Dans un tube à essai contenant 1 mL de solution d'hydroxyde de potassium $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ à $0,05 \text{ mol}/\text{L}$, ajouter une ou deux gouttes de phénolphthaléine. Noter la coloration obtenue. Schéma légendé.
- Dans un tube à essai contenant 1 mL de solution de sulfate de fer (II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter une ou deux gouttes d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $3\text{K}^+_{(\text{aq})} + [\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}_{(\text{aq})}$ à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et observer. Schéma légendé.

3.2 Corrosion

- La solution électrolytique utilisée, notée S par la suite, a été préparée en dissolvant à chaud 3 g d'agar-agar (un gélifiant) dans 100 mL de chlorure de sodium à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, solution à laquelle on a ajouté 5 mL d'hexacyanoferrate (III) de potassium $3\text{K}^+_{(\text{aq})} + [\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}_{(\text{aq})}$ à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 1 mL de phénolphthaléine.
- Décaper au papier abrasif un gros clou, afin d'ôter la rouille ou un éventuel étamage.

- Disposer le clou et la pièce d'acier zinguée dans une boîte de Pétri, identifiée avec vos noms et prénoms. Recouvrir alors prudemment ces deux pièces avec la solution S tiède et observer.

3.3 Exploitation

f. Écrire l'équation de la formation du précipité caractéristique de la présence d'ions fer (II) Fe^{2+} (deuxième tube des tests préliminaires).

g. Comment expliquer que certaines parties du clou se colorent en bleu ? Que traduit cette coloration pour le clou ? Écrire l'équation électrochimique correspondante.

h. D'autres parties du clou se colorent en rose. Interpréter cette coloration après avoir cherché la zone de virage de la phénolphthaléine et écrire l'équation électrochimique mise en jeu, sachant que le dioxygène est réduit en eau.

i. La pièce de métal zinguée présente-t-elle des zones de coloration bleutées ? Quelle conclusion en tirer pour l'oxydation du fer en présence de zinc ? Quel peut-être le rôle du zinc ?

4 Correction des exercices de la séance n° 20

20.1 N° 3 p. 61 – Rendement d'une pile à combustible PEMFC

La puissance électrique \mathcal{P} délivrée ou consommée s'exprime par le produit de la tension U par l'intensité I :

$$\mathcal{P} = U \cdot I$$

Unités SI : \mathcal{P} en watt (W), U en volt (V), I en ampère (A).

Ici on ne connaît pas la surface de la pile donc on ne connaît pas l'intensité I délivrée par la pile. Qu'importe, on va exprimer la puissance électrique *surfactive*, par unité de surface de la membrane échangeuse de protons, que l'on note \mathcal{Q} , et qui s'exprime par le produit de la tension U par le courant surfacique j , ou courant par unité de surface :

$$\mathcal{Q} = U \cdot j$$

Unités SI : \mathcal{Q} en watt par mètre carré ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$), U en volt (V), j en ampère par mètre carré ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$).

On calcule la valeur de la puissance électrique surfactive pour chacun des points de fonctionnement de la pile, sans

convertir en unités SI. Le tableau est reproduit en fin de corrigé.

On trace la courbe représentative de la puissance surfactive en fonction de la densité de courant $\mathcal{Q} = f(j)$.

On constate que la courbe admet un maximum pour la puissance délivrée $\mathcal{Q}_{\max} = 0,40 \text{ W} \cdot \text{s}^{-2}$. Sur la courbe interpolée, on effectue une lecture graphique pour le point de fonctionnement nominal indiqué par l'énoncé :

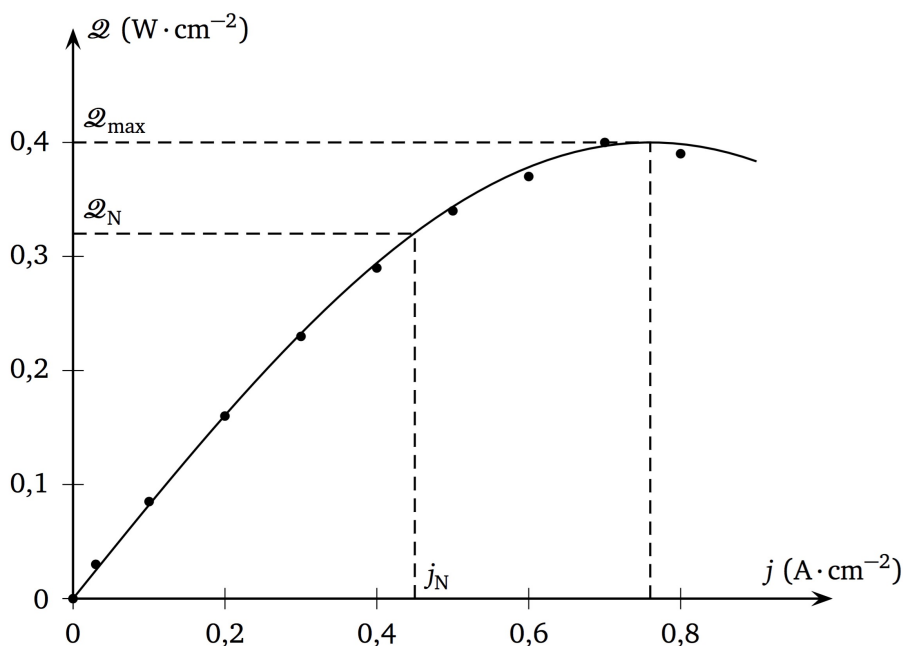
$$j_N = 0,45 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \Rightarrow \mathcal{Q}_N = 0,32 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Ainsi le point de fonctionnement choisi correspond à une puissance importante, mais non maximale :

$$\eta = \frac{\mathcal{Q}_N}{\mathcal{Q}_{\max}} = \frac{0,32}{0,40} = 0,80 = 80\%$$

Le véhicule peut donc bénéficier de plus de puissance s'il en a besoin, pour une accélération par exemple.

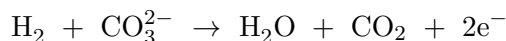
U (V)	1,2	1,0	0,85	0,80	0,77	0,72	0,68	0,62	0,57	0,49
j ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0	0,03	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
\mathcal{Q} ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0	0,03	0,085	0,16	0,23	0,29	0,34	0,37	0,40	0,39



20.2 N° 4 p. 62 – Fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC

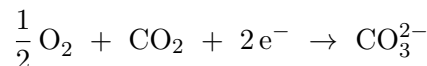
Lorsque la pile débite un courant, des réactions se produisent aux électrodes.

Une oxydation se produit à l'anode. Des électrons partent de l'électrode à laquelle arrive du dihydrogène : c'est donc l'anode. Des ions carbonate arrivent à cette électrode et du dioxyde de carbone en part. L'équation de la réaction qui s'y produit s'en déduit :

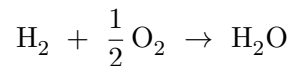


Une réduction se produit à la cathode. Des électrons arrivent à l'électrode à laquelle arrive du dioxygène ; il s'agit donc de la cathode. Du dioxyde de carbone arrive à cette électrode et des ions carbonate en partent. L'équation de

la réaction qui se produit à cette électrode s'en déduit :



Le bilan de fonctionnement de cette pile s'écrit :



Les ions carbonate sont les porteurs de charge qui assurent le passage du courant dans la pile. Cette pile est une pile à carbonate fondu. L'électrolyte est un carbonate métallique fondu : cette pile doit donc fonctionner à haute température.

20.3 N° 3 p. 187 – Rendement du puits à la roue

Exercice que je ramasse afin de pouvoir vous le noter par compétences, en vue du DS n° 5.

20.4 N° 1 p. 48 – Productions actuelles de dihydrogène

1. Le dihydrogène est une matière première importante de l'industrie chimique (production d'ammoniac, de méthanol, de médicaments, etc.), de l'industrie métallurgique et de la pétrochimie. Il est aussi utilisé dans les domaines de l'électronique ou du traitement des produits alimentaires.

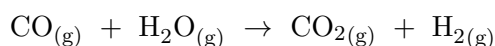
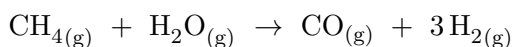
S'il devait être également utilisé pour produire de l'énergie, sa production devrait être augmentée et optimisée de manière à pouvoir le produire en quantités beaucoup plus importantes que les quantités actuelles.

2. Les 50 millions de tonnes de dihydrogène actuellement produites représenteraient 1,5 % de la demande mondiale d'énergie primaire. Si le dihydrogène devait être utilisé pour produire la totalité de l'énergie primaire actuellement nécessaire, il faudrait en synthétiser une masse m telle que :

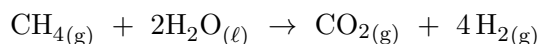
$$50 \times 10^6 = 0,015 \cdot m$$

$$\Leftrightarrow m = \frac{50 \times 10^6}{0,015} = 3,3 \times 10^9 \text{ tonnes}$$

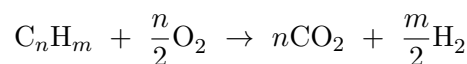
3. Équations des réactions mises en jeu lors de la conversion du méthane :



Bilan :

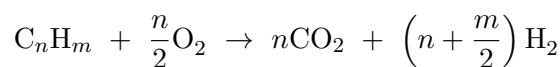


4.a.



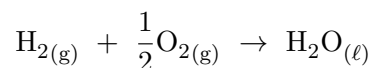
La seconde étape est identique.

4.b. Bilan :



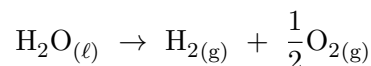
4.c. Les résidus lourds issus de la distillation du pétrole constituent une matière première peu coûteuse et abondante.

5. Réaction du dihydrogène avec le dioxygène :



Elle libère de l'énergie et ne produit que de l'eau. En revanche, la production de dihydrogène se fait à partir de molécules hydrogénées telles que l'eau ou le méthane et nécessite de l'énergie. En effet, la conversion du méthane en dihydrogène dont l'équation globale est donnée ci-avant se fait à haute température et nécessite un apport important de chaleur et donc de l'énergie.

L'électrolyse de l'eau dont l'équation est donnée ci-près se fait lorsqu'un générateur électrique impose le passage d'un courant électrique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou dans une membrane polymère échangeuse de protons. Cette opération est très coûteuse en énergie :

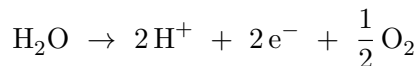


6.a. Les électrons assurent le passage du courant dans le circuit extérieur à l'électrolyseur et les électrodes.

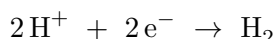
6.b. Les ions H^+ assurent le passage du courant dans l'électrolyseur.

6.c. Le générateur impose le passage du courant dans l'électrolyseur et fournit l'énergie nécessaire à la réaction. La transformation d'énergie réalisée est la transformation d'énergie électrique en énergie chimique.

6.d. Réaction électrochimique à l'anode :



Réaction électrochimique à la cathode :



6.e. Actuellement, on utilise également des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium comme électrolyte.

6.f. Un normomètre cube, noté Nm^3 , est un volume de $1 m^3$ mesuré dans les conditions normales de température et de pression : $P = 1,013 \text{ bar}$ et $T = 0^\circ C$. L'alimentation en eau de l'électrolyseur est de 1 litre d'eau par normomètre cube de dihydrogène produit, soit, d'après la loi du gaz parfait :

$$n(H_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5 \times 1}{8,314 \times 273} = 44,6 \text{ mol}$$

1 L d'eau liquide contient 55,5 mol d'eau H_2O .

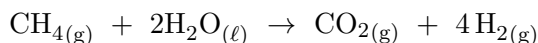
20.5 N° 2 p. 50 – Les productions de dihydrogène du futur

1.a. Cette injection de méthane est source de production de dioxyde de carbone.

1.b. Sans injection de méthane :



Avec injection de méthane :



1.c. Le réacteur nucléaire permet de produire l'électricité nécessaire au fonctionnement de l'électrolyseur et de produire la chaleur permettant de travailler à haute température sans qu'il ne soit besoin de consommer de l'énergie électrique pour cela.

1.d. Définition de la densité de courant :

$$J = \frac{I}{S}$$

L'électrolyse à haute température permet de travailler avec de fortes densités de courant, c'est-à-dire des intensités importantes traversant des surfaces relativement petites, ce qui permet d'avoir une

7.a. Stocker le dihydrogène sous pression permet de réduire le volume occupé par le dihydrogène.

7.b. Les transformations d'énergie réalisées à Vignola sont :

- des transformations d'énergie rayonnante en énergie électrique (panneaux solaires) ;
- des transformations d'énergie électrique en énergie chimique (électrolyseurs).

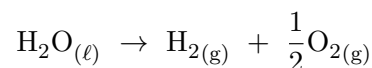
8.a. Les principaux modes de production du dihydrogène dans le monde sont la conversion du méthane (gaz naturel), l'oxydation partielle des hydrocarbures ou du charbon et, pour une très faible part, l'électrolyse de l'eau (voir document 5).

8.b. Du point de vue des produits formés, le procédé le plus écologique est l'électrolyse de l'eau puisque les autres procédés produisent du dioxyde de carbone avec le dihydrogène.

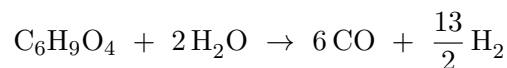
La nature du procédé ne suffit pas pour répondre à la question. En effet, se pose la question du mode de production de l'énergie électrique consommée lors de l'électrolyse. Si les procédés de conversion du méthane et d'oxydation partielle des hydrocarbures et du charbon s'accompagnent de la séquestration du dioxyde de carbone produit, alors ces procédés deviennent intéressants, car ils sont moins coûteux. Pour être écologique, l'électrolyse doit utiliser une électricité peu coûteuse et n'ayant pas nécessité d'émissions de dioxyde de carbone. Se pose également le problème des déchets engendrés par la production nucléaire d'énergie.

production importante de dihydrogène pour une installation peu volumineuse.

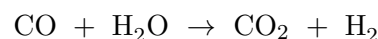
2. En additionnant les réactifs des quatre réactions proposées d'un côté et les produits de ces quatre réactions de l'autre, on obtient le bilan suivant :



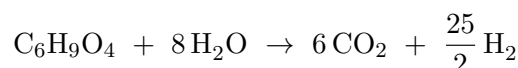
3. Gazéification de la biomasse :



Gaz shift :



Bilan :



4.a. La photosynthèse est le processus biologique qui permet aux plantes de synthétiser des matières organiques à partir d'eau et de dioxyde de carbone en présence de lumière (la lumière solaire).

Les algues vertes et les cyanobactéries peuvent produire du dihydrogène à partir d'eau en présence de lumière (la lumière solaire).

4.b. Cette feuille artificielle est une cellule solaire en silice qui, plongée dans de l'eau et exposée à la lumière, produit du dihydrogène sur une face et du dioxygène sur l'autre face, c'est-à-dire réalise l'électrolyse de l'eau.

4.c. Dans les deux cas, c'est l'énergie lumineuse qui est à l'origine de la production de dihydrogène à partir

d'eau.

Les cyanobactéries effectuent cette transformation dans un cas et le semi-conducteur à base de silice dans l'autre cas.

5. S'inscrivent dans le cadre du développement durable la bioproduction de dihydrogène, la photoélectrolyse et la transformation biochimique de la biomasse dans laquelle il y a production de dioxyde de carbone, mais ce dioxyde de carbone a été adsorbé au préalable par les végétaux traités ; il n'y a donc pas, au bilan, de production de dioxyde de carbone.

Les autres méthodes s'inscriront dans ce cadre si l'énergie électrique consommée est sans émission de dioxyde de carbone et sans production de polluants.

5 Exercices pour la séance n° 22

21.1 N° 3 p. 52 et 53 – Les piles à combustible

21.2 N° 1 p. 140 – Nickelage chimique.

21.3 N° 3 p. 143 – Protection de l'aluminium par anodisation.

21.4 N° 4 p. 143 – Protection du fer par étamage.

21.5 N° 1 p. 182 – L'oxygène : un traceur des courants marins.

Cet exercice n° 1 p. 182 sera ramassé afin d'être noté par compétences. Merci de le rédiger sur une feuille à part avec votre nom & prénom !