

## 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 Les compétences

- Faire preuve de curiosité.
- Mettre au point un protocole.

### 1.2 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.

### 1.3 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.

### 1.4 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 :  $(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)})$  ;  $(\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)})$  ;  $(\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)})$ .
3. Quels sont alors les phénomènes observés ?

### 1.5 Questions scientifiques à résoudre

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

### 1.6 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.

### 1.7 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 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

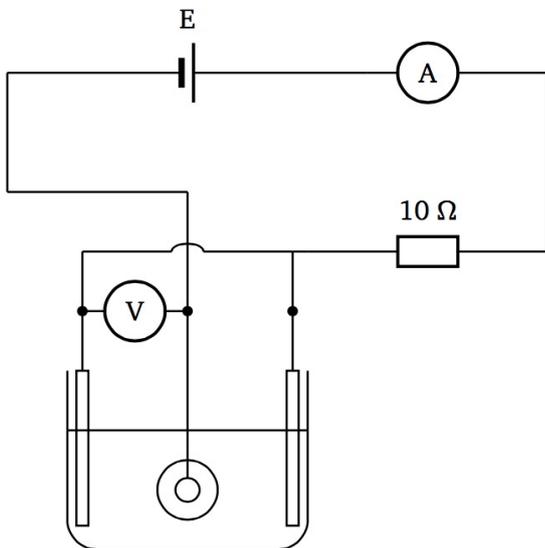
- Mesurer et noter les dimensions de la pièce au pied à coulisse ou au vernier.

**h.** Calculer la surface totale de la pièce à traiter ; exprimer le résultat en  $\text{dm}^2$ .

- 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 :



- Fixer les deux plaques de zinc sur les bords du bécher 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 bécher 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 et de la tension :

$$I = \quad \text{A} \quad \text{et} \quad U = \quad \text{V}$$

- Laisser l'électrolyse se dérouler pendant une durée minimale  $\Delta t = 30$  min.

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

**j.** 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  $m_{\text{exp}}$  de zinc déposé :

$$m_{\text{exp}} = \quad \text{g}$$

- k.** Montrer que la masse de zinc  $m(\text{Zn})$  déposée est liée à l'intensité  $I$  du courant et à la durée  $\Delta t$  de l'électrolyse par la formule :

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

Données :  $1\ \mathcal{F} \simeq 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $M(\text{Zn}) = 65,4\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- l.** En déduire la masse théorique  $m_{\text{th}}$  de zinc qui doit s'être déposée sur la pièce.

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

**Objectif** 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  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ajouter une ou deux gouttes de phénolphtaléine. 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 phénolphtaléine.
- 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

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

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

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

**p.** 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° 17

#### 17.1 N° 3 p. 43 – Dureté d'une eau.

- L'énoncé demande de déterminer la somme des concentrations molaires à partir des indications fournies par le document 4.
- Pour cela, il convient :
  - d'exploiter les équations de réaction pour en déduire la relation à l'équivalence entre  $n_i(\text{Ca}^{2+}) + n_i(\text{Mg}^{2+})$  et  $n_{\text{versé}}(\text{Y}^{4-})$  ;
  - d'en déduire la somme des concentrations  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$  ;
  - de comparer cette valeur à celle trouvée sur l'étiquette après avoir converti les concentrations massiques données sur l'étiquette, en concentrations molaires.

Au changement de couleur (équivalence du dosage), la quantité d'EDTA versée et les quantités d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont liées par :

$$n_i(\text{Ca}^{2+}) + n_i(\text{Mg}^{2+}) = n_{\text{versé}}(\text{Y}^{4-})$$

En notant  $V_1$  le volume de l'échantillon d'eau minérale, il vient :

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot V_1 + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V_1 = [\text{Y}^{4-}] \cdot V_{2E} = C_2 \cdot V_{2E}$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1} \\ &= 5,0 \times 10^{-2} \times \frac{7,4}{20,0} \\ &= 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

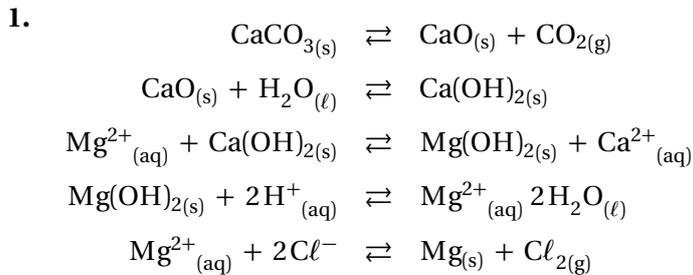
Avec les indications de l'étiquette :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{t(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca})} + \frac{t(\text{Mg}^{2+})}{M(\text{Mg})} \\ &= \frac{549 \times 10^{-3}}{40,1} + \frac{119 \times 10^{-3}}{24,3} \\ &= 1,86 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On observe un écart relatif de 2,2 % donc un bon accord.

**17.2** N° 4 p. 44 – Recovery magnesium from sea water.

- L'énoncé demande de calculer la masse d'eau, puis de coquillages, c'est-à-dire de carbonate de calcium qu'il faut utiliser pour fabriquer une masse donnée de magnésium.
- Pour cela, il faut :
  - écrire les équations de toutes les réactions ;
  - relier les quantités de matière de carbonate de calcium et d'ions magnésium à la quantité de magnésium produite.



2. Une mole de carbonate de calcium et une mole d'ions magnésium sont donc nécessaires pour fabriquer une mole de magnésium.

La quantité de magnésium produite par an est égale à :

$$n(\text{Mg}) = \frac{7,5 \times 10^6 \times 10^6}{24,3} = 3,1 \times 10^{11} \text{ mol}$$

Pour les coquillages :  $n(\text{CaCO}_3) = 3,1 \times 10^{11} \text{ mol}$ , donc une masse de :

$$m(\text{CaCO}_3) = 3,1 \times 10^{11} \times (40,1 + 12,0 + 3 \times 16,0) = 3,1 \times 10^{13} \text{ g} = 3,1 \times 10^7 \text{ tonnes}$$

c'est-à-dire 31 millions de tonnes.

Pour l'eau de mer :  $m(\text{Mg}) = 7,5 \times 10^6 \text{ tonnes}$ .

Le document 1 nous informe qu'il y a 6 million de tonnes de magnésium pour un volume d'eau de mer égal à  $4,168181 \times 10^9 \text{ m}^3$ . Ainsi :

$$4,168181 \times 10^9 \times \frac{7,5 \times 10^6}{6 \times 10^6} = 5 \times 10^9 \text{ m}^3$$

La totalité des océans et des mers, dont le volume est estimé à 1 milliard de  $\text{km}^3$ , ne pourrait pas suffire.

**17.3** N° 5 p. 45 – Adoucissement et dessalement.

- L'énoncé demande de déterminer la pression minimum à exercer pour adoucir l'eau de Las Cruces et dessaler l'eau de mer.
- Pour cela, il faut :
  - calculer la concentration en carbonate de calcium et celle en chlorure de sodium ;
  - calculer les pressions osmotiques après avoir déterminé le coefficient de van't Hoff ;
  - comparer la pression exercée à la somme de la pression osmotique et de la pression atmosphérique.

Pour l'eau de Las Cruces :

Concentration en carbonate de calcium :

$$T = TH \times 10 = 56 \times 10 = 5,6 \times 10^2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C = \frac{0,56}{40,1 + 12,0 + 3 \times 16,0} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pression osmotique :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$$\pi = 2 \times 5,6 \times 10^{-3} \times 8,314 \times (27 + 273,15)$$

$$\pi = 28 \text{ kPa} = 0,28 \text{ atm}$$

On exerce une pression  $P = 8 \text{ atm} > \pi + P_{\text{atm}}$ , donc l'adoucissement est possible.

Pour l'eau de mer :

Concentration en chlorure de sodium :

$$C = \frac{35}{35,5 + 23,0} = 0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pression osmotique :

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$$\pi = 2 \times 0,60 \times 8,314 \times (27 + 273,15)$$

$$\pi = 3,0 \times 10^3 \text{ kPa} = 30 \text{ atm}$$

On exerce une pression  $P = 8 \text{ atm} < \pi + P_{\text{atm}}$ , donc l'adoucissement n'est pas possible.

## 5 Exercices de la séance n° 19

**18.1** N° 1 p. 140 – Nickelage chimique.

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

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