

## CHAP 09-EXOS Cycle de vie des matériaux

## Exercices p 147 à 152 N° 1 (exo résolu)-2-3-7-10-11-12

**2 Vrai-faux** (justifier)

1. Le dioxygène est l'une des espèces responsables de la corrosion des métaux.
2. Une anode est une électrode à laquelle se déroule une réaction d'oxydation.
3. La combustion complète d'un hydrocarbure forme uniquement du dioxyde de carbone et de l'eau.

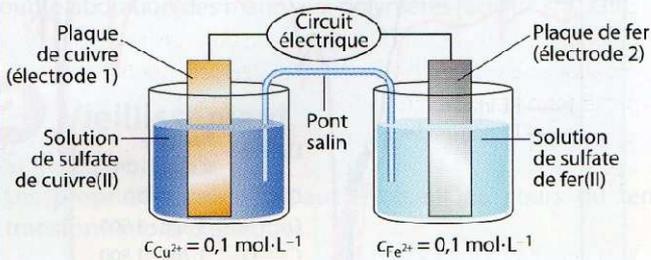
V

V

V

**3 QCM** (justifier)

On considère la pile représentée ci-dessous.



1. La cathode est l'électrode où :
  - a. un élément gagne un ou plusieurs électrons ;
  - b. un élément perd un ou plusieurs électrons ;
  - c. se déroule une oxydation ;
  - d. se déroule une réduction.
2. L'électrode de fer est le pôle négatif et celle de cuivre, le pôle positif. Les électrons se déplacent dans les fils électriques :
  - a. du fer vers le cuivre ;
  - b. du cuivre vers le fer.
3. La réaction de fonctionnement est :
  - a.  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$
  - b.  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s})$

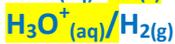
## 7 Corrosion du fer blanc

L'étain est utilisé dans les boîtes de conserve pour empêcher l'oxydation du fer par les acides des aliments. À la suite d'un impact au moment de sa fabrication, un morceau d'étain a disparu à l'intérieur d'une boîte. Le fer est donc à nu sur une surface assimilable à un disque de rayon  $r = 1$  mm. Après quelques jours, un gonflement de la boîte de conserve est observé, dû à la production de dihydrogène.

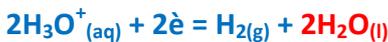
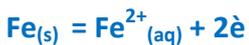
1. Écrire l'équation de la réaction responsable du gonflement.
2. Calculer la masse de fer qui a été oxydée jusqu'à perforation de la boîte dont l'épaisseur est  $e = 2$  mm. On fera l'hypothèse que le fer est attaqué uniformément sur toute la surface accessible.
3. Calculer le volume de dihydrogène dégagé à  $20^\circ\text{C}$  et sous 1 bar.

1. Le gonflement de la boîte est dû à la formation de dihydrogène, gaz produit par réduction du fer par l'eau selon l'équation :

Couples :



½ equations :



2. Calcul du volume de fer oxydé:

C'est un cylindre de volume  $V = \pi \cdot r^2 \cdot e$

A.N.

$$V = \pi \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

Calcul de la masse de fer oxydé:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$m = \rho \cdot V = 7874 \cdot 6,3 \cdot 10^{-9} = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ kg} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

3. Volume de  $\text{H}_{2(\text{g})}$

- Calcul du nombre de moles de fer :

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{4,9 \cdot 10^{-2}}{56} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

- Calcul du nombre de moles de H<sub>2</sub> :

T.A.

	Fe(s)	+ 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	→ ←	Fe <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	+ H <sub>2(g)</sub>	+ 2H <sub>2</sub> O(l)
E.I. x = 0	n <sub>o</sub> = 8,8.10 <sup>-4</sup>				n <sub>o</sub> (H <sub>2(g)</sub> ) = 0	
E.C. x						
E.F. x <sub>f</sub>	n <sub>f</sub> = 8,8.10 <sup>-4</sup> - x <sub>f</sub>				n <sub>f</sub> (H <sub>2(g)</sub> ) = x <sub>f</sub>	

**A l'état final, le fer étant en défaut on a :**

$$8,8.10^{-4} - x_f = 0$$

$$x_f = 8,8.10^{-4} \text{ mol.}$$

- Calcul du nombre de moles de H<sub>2</sub> :

$$n_f(\text{H}_{2(g)}) = x_f = 8,8.10^{-4} \text{ mol.}$$

**Volume de H<sub>2(g)</sub>**

$$n_f(\text{H}_{2(g)}) = \frac{V}{V_m}$$

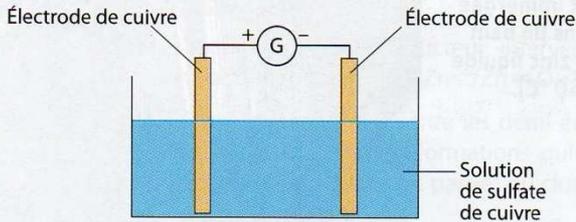
$$V = n_f(\text{H}_{2(g)}) \cdot V_m$$

**A.N.**

$$V = 8,8.10^{-4} \cdot 24 = 21.10^{-3} \text{ L} = \mathbf{21 \text{ mL}}$$

## 10 Purification du cuivre par électrolyse

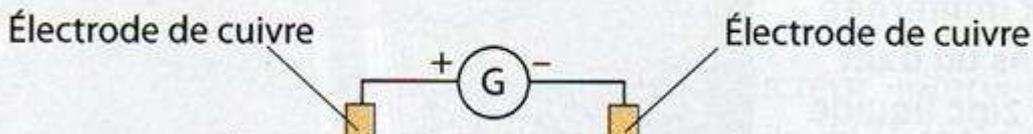
La première étape de l'élaboration du cuivre métallique aboutit à la production de cuivre « noir », contenant de 98 à 99,5 % de cuivre. Pour être utilisé dans l'industrie électrique, le cuivre doit être pur à 99,9 %. On procède donc à un raffinage électrolytique du cuivre noir à l'aide d'un électrolyseur (ci-dessous) : deux électrodes de cuivre (couple  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ ) sont reliées à un générateur et baignent dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les ions sulfate n'interviennent pas dans le processus.



1. Indiquer le sens de déplacement des électrons dans les fils électriques reliés aux électrodes.
2. En déduire les demi-équations électroniques traduisant les réactions aux électrodes. Attribuer les qualificatifs « cathode » et « anode » à chaque électrode.
3. Quelle électrode doit être constituée par le cuivre impur ? À quelle électrode le cuivre de qualité électronique est-il formé ?
4. On a mesuré au cours du temps la masse  $m$  de la cathode. Voici les résultats obtenus.

$t$ (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
$m$ (g)	10,000	10,049	10,098	10,148	10,197	10,246	10,296	10,345

- a. Tracer la courbe donnant les variations de  $m$  en fonction de  $t$ .
- b. Modéliser le résultat obtenu par une loi mathématique.
- c. En déduire le temps nécessaire pour obtenir 5,00 g de cuivre pur à 99,9 %. Conclure.



1.

### 2. A l'électrode de Cuivre de droite :

Les électrons arrivent donc il y a réduction : Cathode



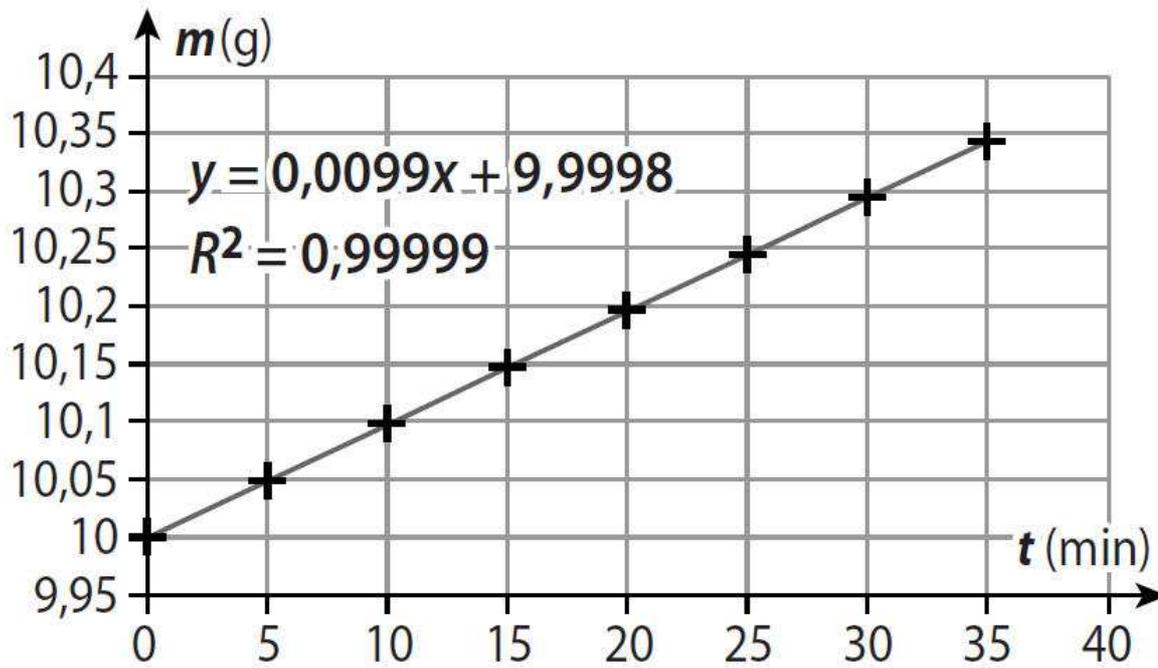
### A l'électrode de Cuivre de gauche :

Les électrons partent donc il y a oxydation : Anode



3. L'électrode de gauche se dissout : elle qui doit être constituée par le cuivre impur. Le cuivre pur est formé à l'électrode de droite.

**4. a. La courbe  $m = f(t)$  a l'allure d'une droite.**



**b. Equation de la droite :**

On a :  $y = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot x + 10$

D'où ici :

$$m = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot t + 10$$

**c. Calcul de t pour  $m = 5$  g**

$$m = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot t + 10$$

$$15 = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot t + 10$$

$$5 = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

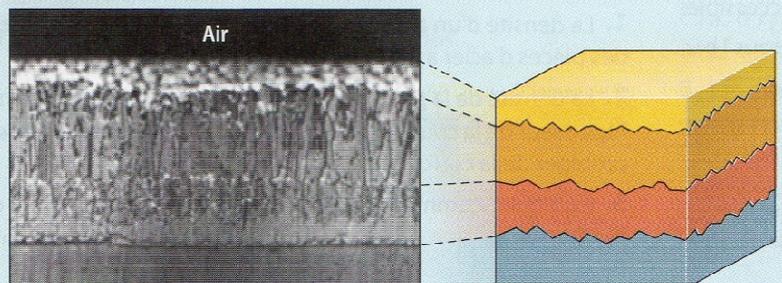
$$t = \frac{5}{9,9 \cdot 10^{-3}} = 505 \text{ min} = 8,41 \text{ h} = 8 \text{ h } 25 \text{ min.}$$

## 11 Zingage d'un acier (4 points)

### Problématique

L'acier est un alliage (mélange de plusieurs métaux) contenant du fer. Au fil du temps, cet alliage subit une corrosion. Comment le zinc est-il déposé à la surface de l'acier pour le protéger ?

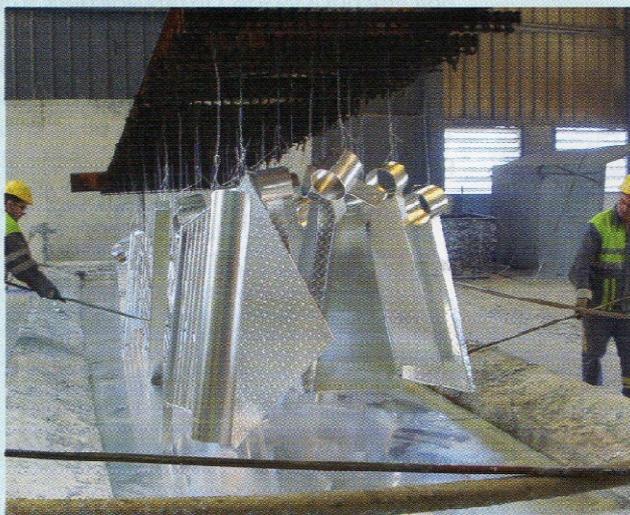
#### Document 1 Coupe d'un acier galvanisé.



100 % zinc  
 94 % zinc, 6 % fer  
 90 % zinc, 10 % fer  
 Base acier

#### Document 2

Dans le procédé de galvanisation à chaud, la pièce en acier est immergée dans un bain de zinc liquide (450 °C).



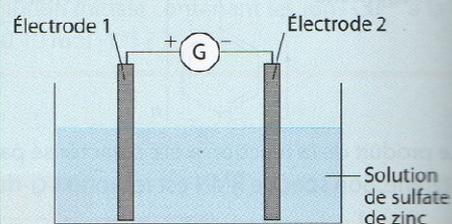
#### Document 3 Description du procédé d'électrozingage utilisé dans l'usine Mital de Florange (Moselle).

La pièce à protéger constitue la cathode. L'anode est dite soluble : elle est constituée de zinc pur à 99,99 %.

L'électrolyte est une solution aqueuse à base de chlorure de zinc (teneur en  $\text{Zn}^{2+}$  de 30 à 40  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), à pH 5,2, à 25-45 °C, en présence de divers additifs qui améliorent la qualité du dépôt. La densité de courant est d'environ  $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  et la vitesse de dépôt d'environ  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le zinc consommé à la cathode lors du dépôt (par réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ) est régénéré à l'anode par dissolution (oxydation du zinc en ions  $\text{Zn}^{2+}$ ).

D'après [www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm)

#### Document 4 Montage électrique de l'électrozingage.



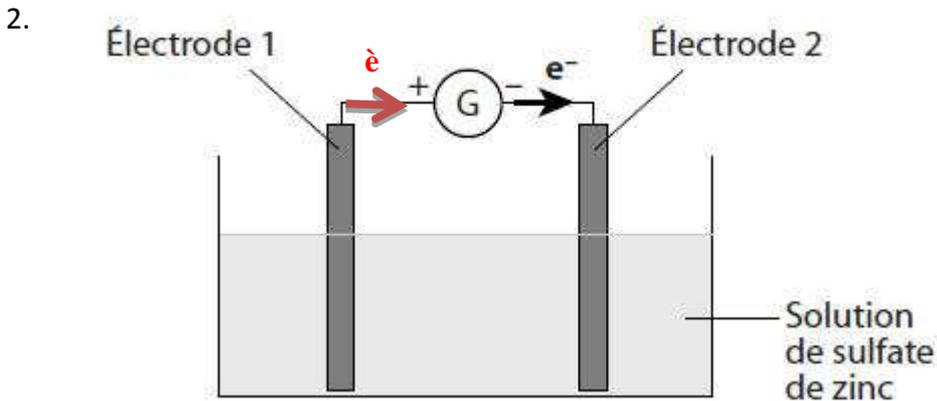
### Questions

1. Comment se nomment les deux techniques de dépôt de zinc présentées dans ces documents ? En quoi diffèrent-elles ?
2. Représenter le déplacement des électrons dans le schéma électrique du document 4.
3. Pour effectuer un dépôt de zinc, la pièce métallique à protéger doit être le siège de la transformation  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ . En déduire à quelle borne du générateur doit être branchée cette pièce.
4. Doit-on réintroduire des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans le bain électrolytique au cours de l'électrozingage ? Faut-il changer une des électrodes en cours de fonctionnement ?
5. Estimer l'ordre de grandeur de la durée nécessaire pour réaliser un dépôt de zinc de 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

1. Dans les deux cas, une couche de zinc est déposée à la surface du métal.

**Électrozingage** : dépôt par électrolyse.

**Galvanisation** : dépôt par immersion dans un bain de zinc fondu. Par refroidissement, le zinc liquide devient solide et forme une couche protectrice en surface de la pièce métallique.



### 3. Bornes du générateur :

D'après l'équation :

Les électrons arrivent, c'est donc l'électrode N°02, elle est branché sur le – du générateur, c'est une réduction donc une cathode

### 4. A l'électrode 1 de gauche les électrons partent on a l'équation :



donc pas la peine de réintroduire des  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

La consommation des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  à la cathode est compensée par leur formation à l'anode.

La concentration molaire des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  reste constante dans le bain. Un remplacement de l'électrode de gauche doit être prévu quand elle est totalement consommée.

### 5. Calcul du temps

on a un dépôt de 1 mm/min donc  $1 \cdot 10^{-3}$  m pour 1 min  
donc pour un dépôt de  $70 \cdot 10^{-6}$  m il faut

$$t = 70 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,07 \text{ min} = 4,2 \text{ s}$$

## Protection d'une hélice de bateau contre la corrosion (5 points)

### Problématique

- Les pièces métalliques des bateaux (coque, hélice, etc.) sont particulièrement fragilisées par la corrosion causée par l'eau de mer. Comment prévenir ce phénomène ?

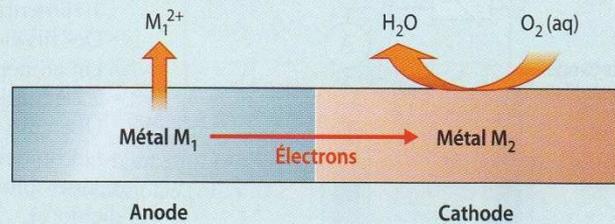
#### Document 1

Des blocs de zinc appliqués sur le support de l'hélice.



#### Document 2 La corrosion galvanique.

La corrosion galvanique est due à la différence de potentiel entre deux métaux en contact, ou reliés entre eux et plongés dans un électrolyte, comme l'eau de mer : une pile électrique est ainsi formée. Les électrons quittent le métal au potentiel le plus faible (l'anode) pour se diriger au travers des métaux en contact vers celui au potentiel le plus élevé (la cathode). L'anode se consomme au profit de la cathode. Ce phénomène ne se déclenche que si les deux métaux sont en contact ; le circuit électrique est alors fermé.



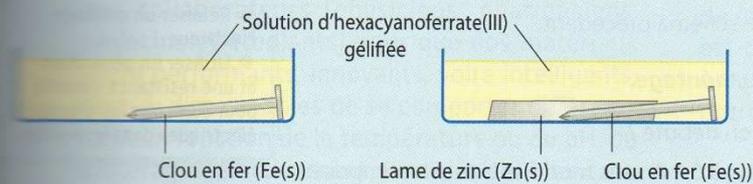
#### Document 3 Tests caractéristiques de différents ions.

Ion à tester	Réactif	Résultat en cas de test positif
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	Ion hexacyanoferrate(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Coloration bleue
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	Ion hexacyanoferrate(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Précipité blanc
$\text{HO}^{-}(\text{aq})$	Phénolphtaléine	Coloration rose

#### Document 4 Deux expériences de modélisation.

##### Protocole

Préparer à chaud un mélange d'eau salée, de solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de potassium, de phénolphtaléine et de gélifiant. Dans deux boîtes de Pétri, mettre la solution précédente et un clou en fer, relié ou non à du zinc, comme indiqué dans les schémas suivants.



Expérience 1 : clou en fer seul

Expérience 2 : clou en fer en contact avec une lame de zinc

##### Observations

Expérience 1 : la pointe et la tête du clou sont entourées d'une zone bleue. La partie centrale est entourée d'une zone rose.

Expérience 2 : le clou est entouré uniformément d'une zone rose. La lame de zinc est entourée d'une zone blanche. Il n'y a aucune zone colorée en bleu.

### Questions

Les couples oxydant/réducteur intervenant dans la suite sont :  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{O}_2/\text{HO}^{-}$ .

- Pour l'expérience 1, écrire les demi-équations traduisant les transformations qui ont eu lieu dans les différentes parties du clou. Le fer a-t-il été corrodé ?
- Mêmes questions concernant la seconde expérience.
- Proposer un schéma électrique pour la pile constituée par l'association fer-zinc de la seconde expérience. Indiquer le sens de déplacement des électrons dans le circuit électrique. Quel métal joue le rôle d'anode ? De cathode ?
- Proposer une explication à l'utilisation de blocs de zinc pour protéger l'hélice en acier d'un bateau. Faut-il que les deux métaux soient en contact ?
- Les blocs de zinc doivent-ils être changés régulièrement ? Pourquoi parle-t-on pour cette technique de « protection cathodique à anode sacrificielle » ?

**1. Pointe et tête du clou présentent un dépôt bleu, signe de la formation d'ions  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  (le fer y est donc corrodé/oxydé) selon la réaction d'équation :**



**Le corps du clou présente une coloration rose, signe de la formation d'ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$  (le milieu est devenu basique).**

**Le dioxygène a été réduit dans cette zone, selon la réaction d'équation :**



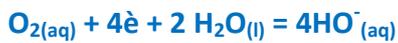
## **2. Plaque de zinc :**

**le dépôt blanc témoigne de la formation d'ions  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  (le zinc a été corrodé, mais pas le fer qui est ainsi protégé) :**

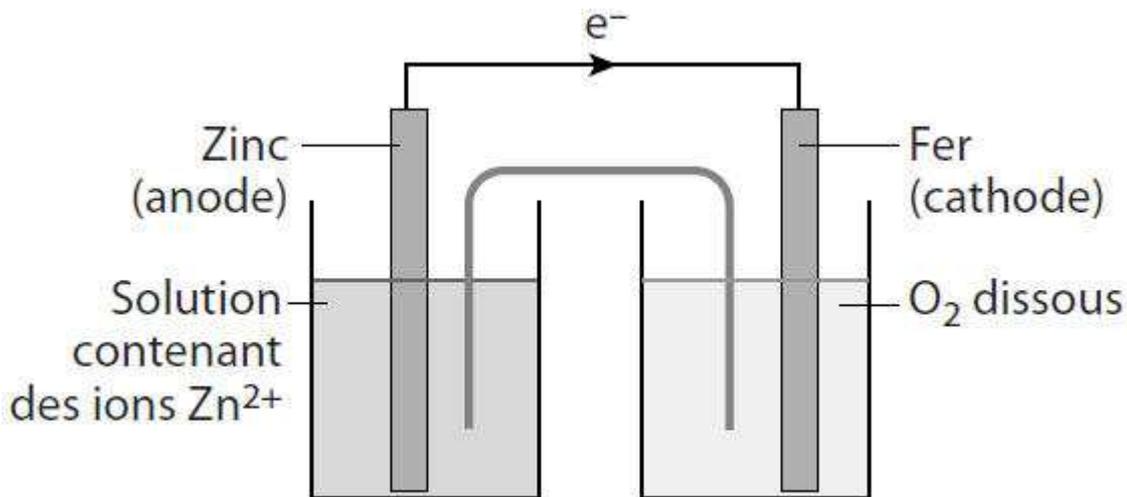


### **Clou :**

**La coloration rose prouve la formation d'ions  $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$**



3.



### **Oxydation sur l'électrode de zinc (anode) :**



### **Réduction sur l'électrode de fer (cathode) :**



**4. Le contact fer-zinc crée une pile : une réduction a lieu sur l'électrode de fer qui est donc protégée de la corrosion. Il ne s'oxyde pas, car c'est l'autre électrode qui est oxydée (ici le zinc). Le contact entre les deux métaux est nécessaire pour assurer la circulation des électrons d'une électrode vers l'autre. L'hélice n'est pas corrodée.**

**5. L'oxydation du zinc consomme ce métal. Il est donc nécessaire de changer périodiquement les blocs de zinc. Le métal à protéger constitue ainsi la cathode d'une pile. L'anode, bloc de zinc, se retrouve consommée au cours du processus et doit être remplacée. L'anode est donc « sacrifiée » pour protéger le métal qui sert de cathode. On parle donc de protection cathodique à anode sacrificielle.**