

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 9 : Chimie industrielle\* (suite)

### Électrochimie et corrosion

#### 1 - Oxydo-réduction en solution

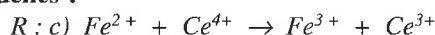
1.1 - On mélange des solutions de :

- sulfate de fer (II) et de nitrate de cérium (III).
- chlorure de fer (III) et nitrate de cérium (IV).
- sulfate de fer (II) et nitrate de cérium (IV).
- chlorure de fer (III) et nitrate de cérium (IV).

On donne  $E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ V}$

$E^\circ \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = +1,61 \text{ V}$

Dans quel(s) cas observe-t-on une réaction ? La ou lesquelles ?



Créteil, 1989

1.2 - On donne les potentiels normaux d'oxydo-réduction suivants :

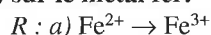
$E^\circ \text{NO}_3^-/\text{NO} = 0,96 \text{ V}$

$E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$

$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ V}$ .

1.2.1 - Indiquer, sans écrire de réaction, quelle peut être l'action de l'acide nitrique :

- sur les ions  $\text{Fe}^{2+}$
- sur le métal fer.



b) le fer est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  directement.

1.2.2 - En déduire quels sont les ions formés lors de l'attaque du fer par l'acide nitrique.

- si l'acide est en excès.
- si le fer est en excès.

R : Dans les 2 cas il se forme  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans le cas b)  $\text{Fe}^{3+}$  formé attaque ensuite lentement le fer en excès en redonnant  $\text{Fe}^{2+}$ .

Grenoble, 1989

1.3 - On donne les potentiels d'oxydo-réduction suivants :

$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$

$E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$

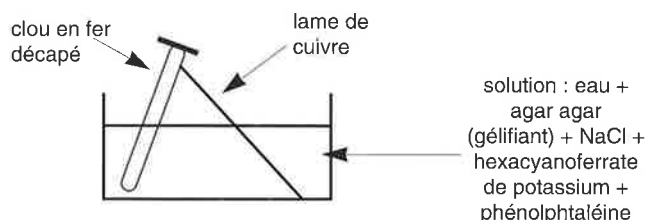
$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,75 \text{ V}$

$E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 0,6 \text{ V}$  à pH 7

1.3.1 - On réalise l'expérience décrite dans le schéma ci-après.

Après quelque temps, au niveau du fer on note une coloration bleue, alors qu'au niveau du cuivre on a une coloration rose (on rappelle que l'hexacyanoferrate (III) de fer (II) est appelé bleu de Turnbull). Expliquer.

\* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.



R : Dans le couple  $\text{Fe}/\text{Cu}$ , c'est le fer qui s'oxyde ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ ), d'où apparition de bleu de Turnbull à son contact.

Au niveau du cuivre  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ , la solution devient alcaline et fait virer la phénolphthaléine.

1.3.2 - Que se passe-t-il si on remplace la plaque de cuivre par une plaque de zinc ?

R : La polarité est inversée, la coloration rose apparaît au contact du fer.

Reims, 1989

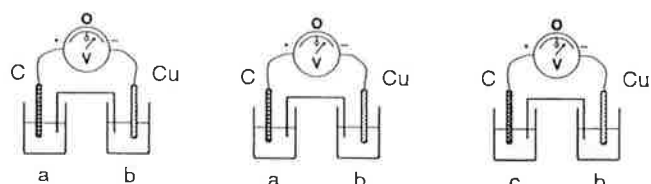
1.4 - Pour étudier comparativement les 3 couples redox suivants,



on réalise 3 types de demi-piles, chacune dans un bécher :

- mélange de solutions de chlorures ferreux  $\text{Fe}(\text{II})$  et ferrique  $\text{Fe}(\text{III})$  avec une électrode de carbone
- solution de sulfate cuivrique  $\text{Cu}(\text{II})$  avec électrode de cuivre,
- iode dans une solution d'iodure de potassium avec électrode de carbone.

On les associe 2 à 2 pour constituer les 3 piles suivantes :



Le voltmètre indique, entre l'électrode de gauche et celle de droite, une ddp positive dans les 3 cas.

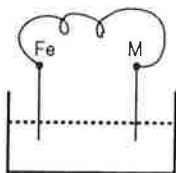
Classer les 3 couples redox par ordre de pouvoir réducteur décroissant du réducteur.

R :  $\text{Cu}$  plus réducteur que  $\text{I}^-$  lui-même plus réducteur que  $\text{Fe}^{2+}$

Toulouse, 1989

## 2 - Couples de métaux

2.1 - Une tige de fer et une tige d'un autre métal M sont reliées par un conducteur et plongées dans de l'eau salée à 5 % à l'abri de l'air.



On rappelle les potentiels standard d'oxydo-réduction en volts :

Al : -1,66 Au : +1,5 Cr : -0,74 Cu : +0,34 Fe : -0,44  
Ni : -0,23 Zn : -0,76

Quels métaux associés au fer protègent celui-ci contre la corrosion ?

R : Al, Cr, Zn.

2.2 - Écrire les réactions qui se produisent au contact des tiges dans le cas où le métal est du cuivre.

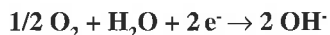
- sur le fer :  $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{e}^-$

- sur le cuivre :  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

Aix-Marseille, 1989

## 3 - Protection cathodique

Au niveau de la coque d'un bateau en fer et au contact de l'eau de mer, il se produit une réaction complexe qui, à brève échéance, peut conduire à la destruction de la coque métallique et donc au naufrage de l'unité. L'un des processus peut être représenté par la demi-équation suivante :



3.1 - Quel est le nom d'une telle réaction ?

R : Demi-équation redox.

3.2 - Quel processus complémentaire conduit à la destruction de l'unité ?

R :  $\text{Fe} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{e}^-$

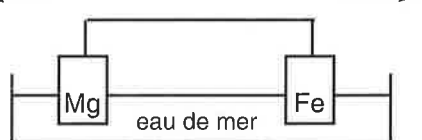
(et non  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  car celui-ci s'oxyde plus vite que le fer).

Pour protéger la coque du bateau, on soude sur celle-ci des pains de magnésium. On peut schématiser la pile alors constituée en considérant que l'eau de mer est l'électrolyte et la coque le circuit extérieur. Préciser :

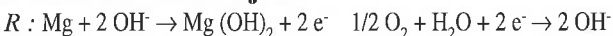
3.3 - Sens du courant

Sens des électrons.

R :



3.4 - Réactions mises en jeu.



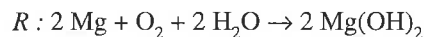
3.5 - Types de réactions.

R : Oxydation (de Mg). Réduction (de  $\text{O}_2$  sur Fe).

3.6 - Nom de l'électrode et polarité de la pile.

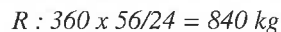
R : Anode - (Mg) Cathode + (Fe)

3.7 - Réaction bilan.

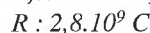


3.8 - Lors d'une campagne de navigation, une masse de 360 kg de magnésium a disparu.

3.8.1 - Quelle masse de fer serait passée à l'état de fer (II) en l'absence de pains de magnésium (en supposant les vitesses de corrosion identiques dans les 2 cas) ?



3.8.2 - Quelle quantité d'électricité aurait circulé dans la coque ?

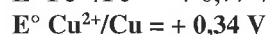
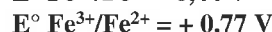
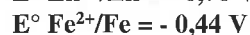
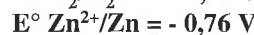
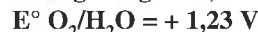


3.9 - Pourrait-on protéger la coque par des pains de cuivre ou de zinc ?

R : Théoriquement le zinc conviendrait, mais en pratique il est inefficace (ddp trop faible, couche d'oxyde protectrice).

Le cuivre favoriserait au contraire l'attaque du fer.

(On donne  $E^\circ \text{Mg}^{2+}/\text{Mg} = -2,37 \text{ V}$



Masses atomiques molaires :



Bordeaux, 1989 - Lille, 1989 -

Orléans-Tours, 1989 - Versailles, 1989

## 4 - Protection du fer par revêtement

4.1 - Quels sont les facteurs responsables de la formation de la rouille ?

R : Oxygène, humidité, dioxyde de carbone, acidité atmosphérique.

4.2 - Nickelage.

Pour nickeler une pièce, on réalise une électrolyse dite « à anode soluble » :

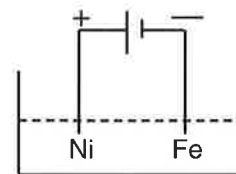
- l'anode est une plaque de nickel pur,

- l'électrolyte est une solution de chlorure de nickel,

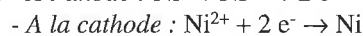
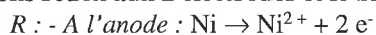
- la cathode est la pièce à nickeler.

4.2.1 - Faire un schéma de montage.

R :



4.2.2 - Si globalement tout est parfait, écrire les équations redox aux 2 électrodes et le bilan global.



- Bilan : il s'agit d'un simple transport.

4.3 - On donne les potentiels redox normaux :



Considérons 3 pièces en acier, une galvanisée, une nickellée, une étamée. Au cours d'un usinage, une partie des revêtements a été détruite. En utilisant la théorie des

pires, les pièces étant à l'air humide, expliquer quelle sera la pièce la mieux protégée.

R : - Le potentiel rédox du fer étant inférieur à ceux du nickel et de l'étain, les pièces nickelées et étamées seront attaquées par formation de piles.

- La pièce galvanisée sera au contraire protégée.

Caen, 1989 - Créteil, 1989 - Toulouse, 1989

#### 4.4 - Zingage et galvanisation.

4.4.1 - Comment procède-t-on pour galvaniser une pièce en acier ?

R : On la plonge dans un bain de zinc fondu. (Contrairement à ce que laisse penser son nom, il ne s'agit pas d'un procédé électrolytique).

4.4.2 - Quels sont les nombres d'oxydation de l'élément zinc dans :

$\text{Zn(OH)}_2$  chlorure de zinc zincate  $\text{ZnO}_2^{2-}$   $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$

R : 2 dans tous les cas.

4.4.3 - Le zinc métal résiste bien à la corrosion car il se recouvre d'une couche protectrice de carbonate. Quelle est la formule de ce dernier ?

R :  $\text{ZnCO}_3$

4.4.4 - L'usine Zindel réalise le zingage de pièces d'acier.

La couche protectrice de zinc doit avoir pour épaisseur 10  $\mu\text{m}$ . Si, par une vue simplifiée, on suppose que les atomes déposés sont jointifs, quel est le nombre de couches atomiques déposées ? (rayon atomique de Zn : 0,138 nm).

R :  $10^{-6}/(0,138 \times 2 \times 10^{-9}) = 3\ 625$ .

4.4.5 - Une des premières opérations du zingage est la dépassivation de la pièce d'acier en milieu acide chlorhydrique (0,6 mol.L<sup>-1</sup>). Écrire l'équation de la réaction ayant lieu. Quel danger présenterait-elle si on n'assurait pas une aspiration au-dessus de la pièce ?

R :  $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$  (après destruction de la couche superficielle d'oxydes).

Explosion du mélange air/hydrogène.

4.4.6 - Le dépôt de zinc se fait par électrolyse. Par quoi sont constitués :

a) l'anode                      b) la cathode                      c) l'électrolyte

R : a) Zn                      b) pièce d'acier                      c) solution de  $\text{ZnCl}_2$

Besançon, 1991

### Chercheurs et enseignants, si vous vous posez ce genre de questions :

Quel logiciel de modélisation moléculaire correspond le mieux à mes besoins?

J'achèterais bien un logiciel et une base de données de spectroscopie, sans avoir à me soucier des problèmes d'importations et de paiements à l'étranger!

Existe-t-il des logiciels de calculs physico-chimiques et thermodynamiques adaptés à mon enseignement en prépa et en premier cycle universitaire?

J'aimerais bien pouvoir tester et comparer différents logiciels de prédiction de LogP, pKa,...

La seule réponse c'est :



ChemCAD, spécialiste des logiciels et bases de données  
pour la chimie, la physico-chimie et la biochimie

**Vous cherchez un logiciel ou une base de données, appelez-nous!**

Pour recevoir, notre catalogue, des disquettes de démonstration, de la documentation, une offre de prix; un conseil :

ChemCAD - 116, rue du Général Gouraud - 67210 Obernai - France

© : 03.88.95.68.52 - Fax : 03.88.95.07.92 - email : info@chemcad.com

Vous voulez en savoir plus, visitez notre site WEB : <http://www.chemcad.com>