

Protection contre la corrosion

Mots-clefs : Corrosion, protection

Contexte du sujet :

La corrosion est à l'origine de graves dommages sur les métaux, comme le fer. Le zinc est un métal pouvant protéger le fer contre la corrosion. Dès lors, l'acier est très souvent recouvert de zinc pour l'empêcher de rouiller. Deux techniques sont utilisées : la galvanisation, réalisée par immersion de la pièce en acier dans un bain de zinc fondu, et l'électrozingage, opération au cours de laquelle du zinc est déposé par électrolyse. C'est cette dernière technique que nous allons illustrer.

Protection du fer par électrozingage

A l'aide des documents suivants et de la liste de matériel disponible vous devrez :

1. Réaliser le protocole expérimental proposé permettant de montrer la protection du fer par électrozingage. Répondre à toutes les questions posées.
2. Proposer une autre méthode de protection du fer contre la corrosion en vous aidant des documents.

Document 1 : Protocole expérimental proposé.

- On souhaite réaliser une électrolyse dans laquelle la cathode est une plaque de fer fraîchement décapée et l'anode est une plaque de zinc elle aussi décapée.
- Peser avec précision chaque électrode.
- En s'aidant des documents, déterminer à quelle borne du générateur doit être relié chaque électrode.
- La solution d'électrolyte est la suivante : 100 mL ont été préparés en dissolvant, dans de l'eau distillée, 16,5 g de sulfate de zinc (II) ($ZnSO_4$), 10 g de chlorure de potassium (KCl), 3 g d'acide borique (H_3BO_4). Le pH doit être compris entre 4,5 et 6. Un générateur permet de fixer une intensité voisine de 0,40 A.

- 1) Réaliser le montage de l'électrolyse. Plonger les deux électrodes dans l'électrolyte, sans qu'elles se touchent.
- 2) Allumer le générateur et déclencher le chronomètre. Effectuer l'électrolyse, sans agitation, pendant au moins vingt minutes. Observer les phénomènes qui se produisent aux électrodes, en particulier à la cathode.

→ Pendant ce temps, répondre aux questions 5,6,7,8,9.

- 3) Relever la durée réelle Δt de l'électrolyse et la valeur réelle de l'intensité I délivrée par le générateur.
- 4) Après séchage (sans essayer), peser de nouveau les électrodes.
- 5) A l'aide des documents, faire le schéma légendé de l'électrolyse. Préciser les bornes, le sens de « I » et « e^- », des ions Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , dans l'électrolyte. Utiliser des couleurs.
- 6) Ecrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode.
- 7) Déterminer la masse théorique de zinc qui aurait dû se déposer à la cathode. La comparer à la masse réelle obtenue. Proposer une explication.
- 8) Aurait-on pu utiliser une autre électrode que celle en zinc pour réaliser l'électrozingage ? Quel est alors l'intérêt d'utiliser une anode en zinc pour cette électrolyse ?
- 9) A partir de la masse de zinc déposée sur l'électrode en fer, déterminer l'épaisseur « e » du dépôt.

Données. Surface totale de la plaque immergée : $S_{tot} = \dots\dots\dots \text{cm}^2$

Document 2 : Principe de l'électrolyse

Une électrolyse s'effectue dans un **électrolyseur** comportant deux électrodes au contact d'un électrolyte.

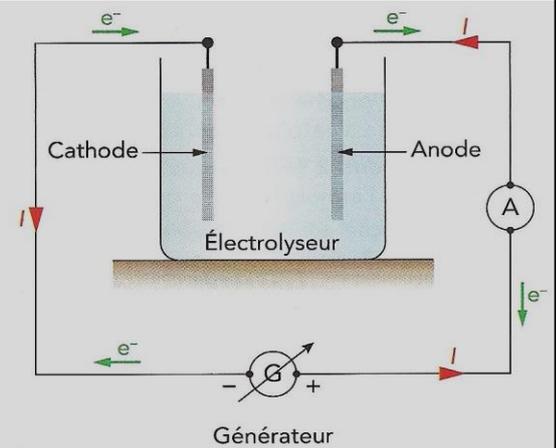
Une **électrolyse** est une **réaction d'oxydoréduction forcée** par un **générateur de tension continue**.

Le sens du courant électrique, et donc celui des électrons, est imposé par le générateur.

Lorsque la tension aux bornes de l'électrolyseur est suffisante, il se produit des **réactions électrochimiques** aux électrodes.

L'électrode à laquelle se produit l'**oxydation** est l'**anode**; elle est reliée au **pôle +** du générateur. L'électrode à laquelle se produit la **réduction** est la **cathode**; elle est reliée au **pôle -** du générateur.

Selon la valeur de la tension aux bornes de l'électrolyseur, il est possible d'observer plusieurs réactions électrochimiques aux électrodes.



Le sens du courant dans le circuit est imposé par le générateur.

Document 3 : Charge électrique mise en jeu durant une électrolyse

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur débite un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt , une charge électrique (ou quantité d'électricité) Q traverse l'électrolyseur :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Q en coulomb (C) I en ampère (A) Δt en seconde (s)

Cette charge électrique Q est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés aux électrodes. Si, pendant la durée Δt , il est échangé une quantité $n(e^-)$ d'électrons, alors :

$$Q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e = n(e^-) \cdot F$$

où N_A est la constante d'Avogadro, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

e est la charge élémentaire, $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;

F est le faraday, $F = N_A \times e = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le faraday est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons.

Document 4 : Quantité de matière mise en jeu lors d'une électrolyse

La quantité de matière mise en jeu lors d'une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électrons échangés par les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes.

Ainsi, lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure d'aluminium, $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$, on peut observer :

- à la cathode, un dépôt d'aluminium, $\text{Al}(\text{s})$, selon la réaction électrochimique :

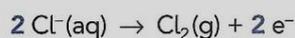


alors $n(\text{Al})_{\text{formé}} = \frac{1}{3} n(e^-)$

et

$$n(\text{Al}^{3+})_{\text{consommé}} = \frac{1}{3} n(e^-)$$

- à l'anode, un dégagement de dichlore, $\text{Cl}_2(\text{g})$, selon la réaction électrochimique :



alors $n(\text{Cl}_2)_{\text{formé}} = \frac{1}{2} n(e^-)$

et

$$n(\text{Cl}^{-})_{\text{consommé}} = n(e^-)$$

Document 5 : Liste du matériel**• Sur table élève**

- Bécher 250 mL
- Support lames pour électrolyse
- Lame de zinc
- Lame de fer
- 2 pinces croco
- Papier abrasif
- Alimentation Métrix 30 V
- 2 fils
- Balance → précision 0,01 g près
- Chronomètre

• Sur table prof :

- 1 litre de la solution électrolytique détaillée dans l'énoncé, soit un mélange de :
 - 165 g de sulfate de zinc (II)
 - 100 g de chlorure de potassium « KCl »
 - 30 g d'acide borique
- → La solution doit être fraîchement préparée. Vérifier que le pH de la solution est compris entre 4,5 et 6

Document 6 : Données du problème

- Espèces chimiques présente lors de l'électrolyse : Zn^{2+} , SO_4^{2-} et H_2O
- Couples Ox/Red : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$, $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$
- Charge élémentaire: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Faraday : $F = 9,6 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{ZnSO}_4) = 161,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique du zinc : $\rho = 7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Surface totale de la plaque immergée : $S_{\text{tot}} = \dots\dots\dots \text{ cm}^2$

Document 7 : Types de protection de clous en fer

Chauffer quelques minutes 100 ml d'eau salée et 1 g d'agar-agar (gélifiant) dans un bécher.

Ajouter 1 ml de phénolphtaléine et 1 ml d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 1 % dans la solution précédente.

Dans une boîte de Pétri, placer quatre clous en fer : l'un est peint, les trois autres sont entourés respectivement d'un tortillon de cuivre, de zinc et de magnésium.

Recouvrir avec la solution et laisser gélifier (Doc 4).

Observer.



Données : La phénolphtaléine vire au rose dès que la solution devient basique par apparition d'ions hydroxyde HO^- .
L'hexacyanoferrate (III) de potassium vire au bleu en présence d'ion fer (II)

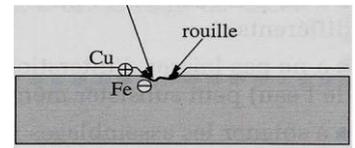
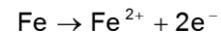
Document 8 : La protection des métaux par dépôt :

Tous les métaux peuvent être appliqués en couche fine sur l'acier. On utilise depuis longtemps l'étamage (revêtement d'étain Sn), c'est le fer blanc des boîtes de conserves, et le zingage (revêtement de zinc Zn), utilisé par exemple dans les constructions métalliques.

Les dépôts sont obtenus par divers procédés : immersion dans un bain de métal liquide, dépôt électrolytique.

L'électrozingage est la protection d'un objet par dépôt d'une couche de zinc grâce à une électrolyse.

La nature métallique du revêtement implique qu'il doit jouer un rôle électrochimique. Nous devons distinguer deux cas suivant que ce métal est plus ou moins réducteur que le fer :



1er cas : Le métal du revêtement est moins réducteur que le fer, par exemple ce métal est du cuivre (Cu) ou du nickel (Ni).

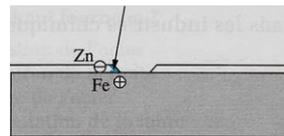
Exemple : Oxydation du fer au voisinage d'un défaut du revêtement de cuivre

La protection est simplement isolante comme celle obtenue avec une peinture. Elle reste efficace aussi longtemps que cette couche n'est pas altérée. La figure montre, dans le cas d'un cuivrage, qu'un défaut dans la couche de cuivre fait apparaître localement une pile dont le fer est le pôle négatif: il subit donc une oxydation.

2ème cas : Le métal du revêtement est plus réducteur que le fer, par exemple ce métal est du zinc (Zn)

Exemple : Protection cathodique du fer par le zinc au voisinage d'un défaut du revêtement, le zinc est oxydé

Dans ce cas, si la couche présente un défaut, c'est le zinc qui sera le pôle négatif de la pile formée par les couples Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn et il s'oxydera ; le fer pôle positif de l'électrolyte) restera intact tant qu'il subsiste du zinc.



la pile (ou cathode pour C'est une protection cathodique

constitue une « protection cathodique »

L'association du fer avec un métal plus réducteur constitue une « protection cathodique »

<http://cpge.pissarro.free.fr/Labeau/Cours/CORROSION.pdf>

Document 9 : Méthodes de protection du fer

Protection physique :

On peut isoler le fer du milieu corrosif en le recouvrant d'une pellicule de peinture.

Exemples : peintures anti-rouille à base de minium $Pb_3O_4(s)$.

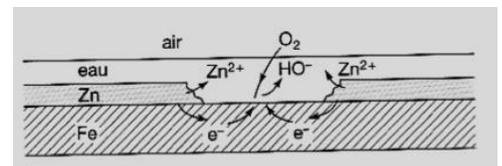
De même, on peut déposer sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié).

Protection chimique

La couche protectrice peut être créée par une réaction chimique : la pièce de fer est plongée dans un bain chaud de phosphate de zinc provoquant la formation d'une couche de phosphate de fer imperméable (parkérisation dans l'industrie automobile).

Protection métallique en surface

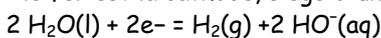
On peut protéger le fer par une couche protectrice de zinc (lui-même passivé). En cas d'éraflure du métal protecteur, le fer est mis en contact avec le milieu corrosif : on réalise alors une pile de corrosion dans laquelle c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, c'est-à-dire le zinc. Cet accident n'entraîne donc pas la corrosion du fer. Exemples : galvanisation ou électrozingage.



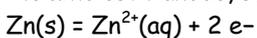
Protection électrochimique

Le fer est relié électriquement à du zinc par exemple (ou un autre métal plus électropositif que lui comme Mg ou Al). On a ainsi réalisé une pile de corrosion dans laquelle :

- le fer est la cathode, siège d'une réaction de réduction :

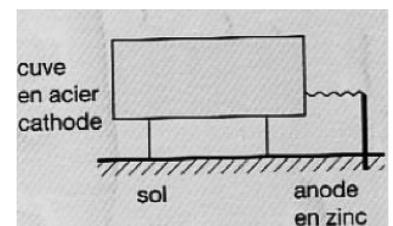


- le zinc est l'anode, siège d'une réaction d'oxydation :



On constate qu'il y a consommation de l'anode en zinc : on parle d'anode sacrificielle.

La protection du fer cesse lorsque l'anode en zinc est entièrement consommée.



Applications : coques des navires, pipelines, cuves en acier enterrées ou immergées.