

## Corrosion et protection du fer

### Contexte.

La corrosion est un phénomène bien connu des marins. Les bateaux dont la coque est en acier en sont victimes et doivent en être protégés.



### Partie 1. Comment protéger la coque d'un bateau de la corrosion ?

#### Document 1 : Le phénomène de corrosion

La **corrosion** désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. Elle est dite **sèche** lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution; elle est dite **humide**, dans le cas contraire.

Ce phénomène pose de graves problèmes tant sur le plan économique qu'industriel; le cas du fer est assez significatif, il s'agit en effet du métal le plus utilisé dans l'industrie sous forme de fontes ou d'aciers. A part des aciers spéciaux, dit inoxydables, tous les composés du fer sont corrodés. Les pertes occasionnées en France par la corrosion des aciers sont estimées à plus de un milliard d'euros par an. On estime à l'heure actuelle que 20% de la production annuelle d'acier sert à remplacer les installations corrodées.

On s'intéressera au principe de la corrosion humide. Sous l'action conjuguée du **dioxygène** de l'air, de l'humidité, des impuretés du métal et des substances polluantes de l'atmosphère, l'acier et les métaux ferreux en général se recouvrent d'une couche poreuse de couleur rouge-brun. Celle-ci a une composition complexe mal définie mais on dit que l'oxyde de fer (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en est le constituant principal. La couche de rouille qui se forme étant poreuse, l'attaque de fer se poursuit en profondeur jusqu'à détérioration totale du métal. La corrosion de l'acier est favorisée lorsque l'atmosphère est humide et contient des espèces ioniques dissoutes

La corrosion d'un métal **M** est sa transformation à l'état de cation métallique  $\text{M}^{k+}$  par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau

Le métal perd un ou plusieurs électrons : il est oxydé selon la demi-équation



#### Document 2 : Méthodes de protection du fer

##### Protection physique :

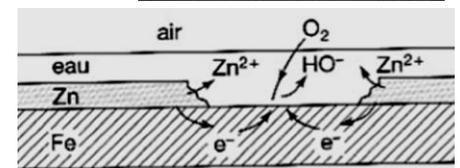
On peut isoler le fer du milieu corrosif en le recouvrant d'une pellicule de peinture. Exemples : peintures anti-rouille à base de minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ .



##### Protection métallique en surface:

On peut protéger le fer par une couche protectrice de zinc. 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 zinc qui s'oxyde.

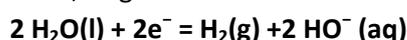
Exemple : acier galvanisé pour les glissières de sécurité



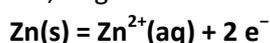
##### Protection électrochimique

Le fer est relié électriquement à du zinc par exemple. 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 :

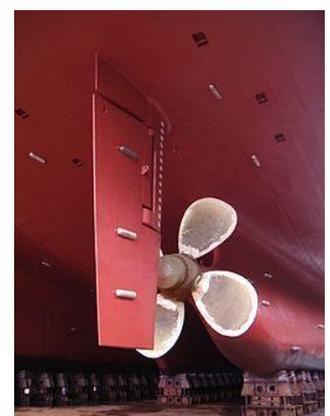


On constate qu'il y a consommation de l'anode en zinc : on parle d'anode sacrificielle.

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

Exemples : des plaques de zinc sont réparties sur la coque des bateaux (traits gris sur l'image)

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



**Document 3 : Les métaux pour protéger le fer**

Pour prévoir les réactions d'oxydoréduction, on peut s'appuyer en première approche sur l'échelle suivante, appelée échelle des potentiels standard. Tous les couples oxydant/réducteur peuvent être classés par leur potentiel standard.

Échelle des potentiels standards de quelques couples à 20°C :

Élément	Couple	Potentiel standard (V)
Cuivre	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+ 0,34
Nickel	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,257
Fer	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,447
Zinc	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,760
Aluminium	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,67
Magnésium	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,37

Lorsque deux métaux sont en contact et peuvent être oxydés par le dioxygène, c'est celui dont le couple a le potentiel standard le plus faible qui s'oxyde : il constitue l'anode et protège l'autre métal qui ne réagira pas.

**Document 4 : Matériel mis à disposition**

- Clous en fer bien décapés
- boîte de Pétri
- 1 bécher
- 0,5 g d'Agar-agar par binôme
- Hexacyanoferrate de potassium
- phénophtaléine
- solution de chlorure de sodium à 0,50 mol.L<sup>-1</sup> favorisant la corrosion
- fil de cuivre, fil de zinc, fil de magnésium
- plaque chauffante
- agitateur en verre

**Remarque**

L'agar-agar est un produit gélifiant obtenu à partir d'algues. Les utilisations de l'agar-agar découlent de ses propriétés de gélification des solutions aqueuses. C'est le gélifiant naturel le plus puissant. Il sert de gélifiant des milieux de culture en microbiologie (pour les cultures in vitro de tissus végétaux ou animaux) Il est également utilisé en chimie car il permet de limiter la diffusion de différents colorants. Pour préparer une solution gélifiée, il faut prendre 50mL de cette solution, y ajouter 0,5g d'agar-agar et porter le mélange à ébullition en agitant, la gélose durcit lors du refroidissement.

Extraits de Wikipédia

**Document 5 : Quelques réactifs tests**

	Réactif test	Observations	Résultat du test
Ion fer II: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	Ion hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Coloration bleue	Mise en évidence des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
Ion zinc II : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	Ion hexacyanoferrate (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Précipité blanc	Mise en évidence des ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
Ion hydroxyde : $\text{HO}^-$ (aq)	Phénophtaléine	Coloration rose	Mise en évidence des ions $\text{HO}^-(\text{aq})$

**TRAVAIL A REALISER :**

⇒ A partir des différents documents, proposer un protocole expérimental permettant : **(analyser)**

- De montrer la corrosion du fer en présence d'eau salée
- De montrer que tous les métaux ne protègent pas le fer de l'oxydation

⇒ Après vérification par le professeur, mettre en œuvre le protocole. **(réaliser)**

⇒ Rédiger une explication des phénomènes observés qui s'appuiera sur des schémas et équations. On veillera à répondre au problème posé (partie 1) en expliquant la notion « d'anode sacrificielle » (Valider/communiquer)

**Partie 2. Comment réaliser l'électrozingage d'une plaque de 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
- l'électrozingage, opération au cours de laquelle du zinc est déposé par **électrolyse**.

C'est cette dernière technique que nous allons illustrer.

**Document 1. Principe d'une électrolyse**

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

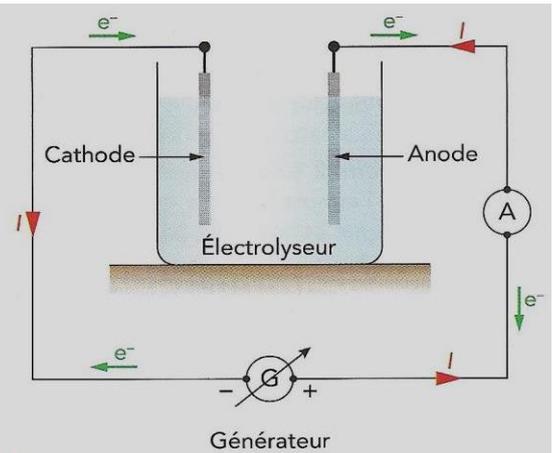
Une **électrolyse** est une **réaction d'oxydoréduction forcée** par un **générateur de tension continue**.

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 2. Protocole proposé**

On souhaite réaliser une électrolyse dans laquelle la cathode est une plaque de fer fraîchement décapée et l'anode, une plaque de zinc elle aussi décapée. L'électrolyte est une solution de sulfate de zinc.

- ⇒ Peser avec précision chaque électrode.
- ⇒ Réaliser le montage de l'électrolyse.
- ⇒ Allumer le générateur et déclencher le chronomètre. Effectuer l'électrolyse, pour une intensité 0,40 A imposée par le générateur, pendant au moins 20 minutes.
- ⇒ Relever la durée réelle  $\Delta t$  de l'électrolyse et la valeur réelle  $I$  délivrée par le générateur
- ⇒ après séchage (SANS ESSUYER), peser de nouveau les électrodes.

**Document 3. Charge électrique mise en jeu pendant une électrolyse**

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur débite un courant d'intensité constante  $I$  pendant la durée  $\Delta t$ , une charge électrique (ou quantité d'électricité)  $Q$  traverse l'électrolyseur :

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

$Q$  en coulomb (C)       $I$  en ampère (A)       $\Delta t$  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  $\Delta t$ , 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. Données du problème**

- Espèces chimiques présente lors de l'électrolyse :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}$
- 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 :  $\rho = 7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

**TRAVAIL A REALISER :**

- ⇒ A partir des différents documents, faire une schéma légendé de l'électrolyse. Préciser les bornes du générateur, le sens de  $I$ , le sens de déplacement des électrons et le sens de déplacement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans l'électrolyte. **(s'approprier)**
- ⇒ Ecrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à chaque électrode. **(raisonner)**
- ⇒ Déterminer la masse théorique de zinc qui aurait dû être déposé à la cathode. La comparer à la masse réelle obtenue. **(s'approprier/Valider)**
- ⇒ 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 celle électrolyse.