

CHAP 09-ACT EXP Corrosion et protection du fer

Mots clés :

- Vieillessement, corrosion, protection

Corrigé

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 (fig.1) car la rouille, qui remplace alors le fer, est très friable, ce qui fragilise grandement les matériaux.



Fig.1 coque d'un bateau corrodé

Ce phénomène pose de graves problèmes tant sur le plan industriel qu'économique; le fer est en effet le 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 et on estime qu'un quart de la production d'acier disparaît en effet chaque année sous forme de rouille.

Pour lutter contre le phénomène de corrosion, l'industrie navale fixe sur les coques en acier des bateaux des pièces métalliques, souvent en zinc (fig.2), un métal plus réducteur que le fer.

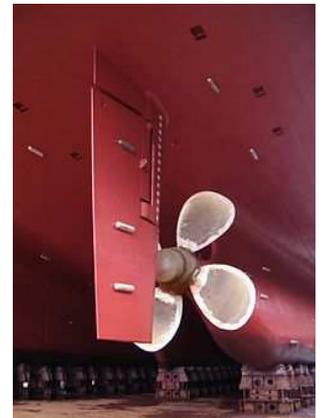


Fig. 2 anodes sacrificielles en zinc sur la coque d'un bateau

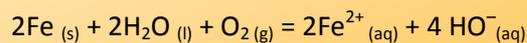
Quels sont les origines du phénomène de corrosion du fer ?

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

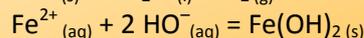
Préambule à propos de la formation de la rouille

La formation de la rouille est un phénomène dont la description n'est pas aisée. C'est encore à ce jour un sujet de controverse. On peut cependant citer le mécanisme suivant comme probable : (d'après « Encyclopaedia Universalis ») :

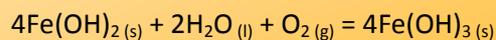
❶ oxydation du fer en ions fer II



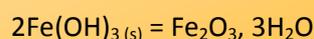
❷ précipitation de l'hydroxyde de fer II



❸ oxydation de l'hydroxyde de fer II en hydroxyde de fer III



❹ formation d'oxyde de fer III hydraté



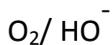
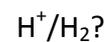
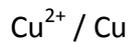
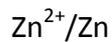
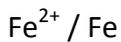
« La rouille » serait un mélange des différents oxydes et hydroxydes de fer cités dans ce mécanisme.

Document 1 : Test de mise en évidence

- **Diagramme de prédominance de la phénolphtaléine :**



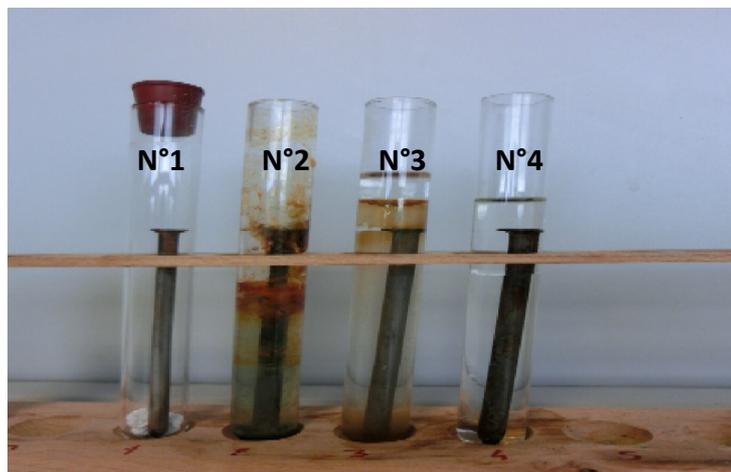
- **Les ions fer II forment un précipité de couleur bleue en présence d'une solution d'Hexacyanoferrate III de potassium**

Document 2 : Couples Oxydant/réducteur à considérer**A-CORROSION DU FER****1. Quels sont les facteurs influençant la corrosion du fer ?**

- **Manipulations** (réalisées quelques jours avant la séance)

Manipulations	Commentaires
<ul style="list-style-type: none"> ▶ Dans le tube n°1, introduire un clou et du chlorure de calcium (desséchant); ▶ Dans le tube n°2, introduire un clou et de l'eau salée ; ▶ Dans le tube n°3, introduire un clou et de l'eau salée recouverte d'une couche d'huile ▶ Dans le tube n°4, introduire un clou et de l'eau bouillie recouverte d'une couche d'huile. 	<ul style="list-style-type: none"> – <i>Le tube n°1 doit être très bien bouché car on veut de l'air sec seulement au contact du clou.</i> – <i>Dans le tube n°2, la tête du clou doit dépasser de l'eau salée car on veut que le clou soit au contact avec l'eau salée mais aussi avec l'air.</i> – <i>Dans le tube n°3, il faut que l'eau recouvre bien le clou car on veut un contact du clou avec l'eau salée seulement.</i> – <i>Le tube n°4 est bouché par de l'huile car on veut de l'eau désaérée privée de dioxygène.</i>

- **Exploitation (ANALYSER)**



1.1 Observer et noter l'état du clou pour chaque tube.

Seul le premier clou et la partie immergée dans l'huile du quatrième clou ne se recouvrent pas de rouille

1.2 Quels sont les facteurs favorisant la corrosion du fer ?

⇒ L'eau, le sel et le dioxygène sont des agents favorisant la corrosion du fer.

En particulier, l'action simultanée du dioxygène de l'air et de l'eau favorise la corrosion du fer.

Quant au milieu salin, il accélère le phénomène de corrosion.

2. Quelles sont les transformations chimiques liées à la corrosion du fer en milieu humide aéré ?

• Manipulation (REALISER)

MATERIEL • boîte de Pétri • gel agar-agar contenant de l'eau salée, de la phénolphtaléine et de l'hexacyanoferrate de potassium • plaque chauffante • bécher de 50 mL • clou en fer • morceau de papier de verre

► Déposer dans la boîte de Pétri un clou bien décapé

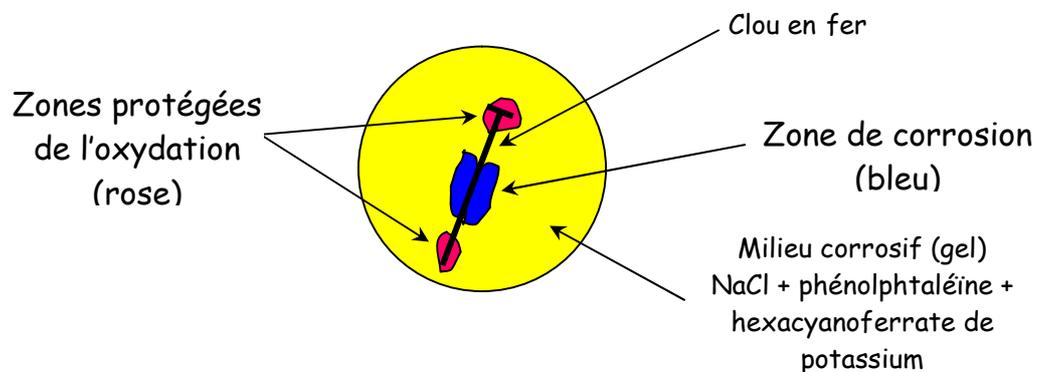
► Verser dans la boîte de Pétri un mélange encore tiède à base d'un gel agar-agar contenant de l'eau salée, de la phénolphtaléine et de l'hexacyanoferrate de potassium, de façon à ce que le clou soit entièrement recouvert.

► Attendre une quinzaine de minutes et noter vos observations :

Remarque : le gélifiant sert à limiter la migration des ions en solution et permet d'éviter une homogénéisation accidentelle du milieu réactionnel par agitation

• Exploitation (ANALYSER)

2.1 Localiser les différentes zones colorées et les ions mis en évidence.



Les ions Fe^{2+} réagissent avec l'hexacyanoferrate de potassium pour former un complexe bleu.
Les ions OH^- réagissent avec la phénolphtaléine pour donner une coloration rose.

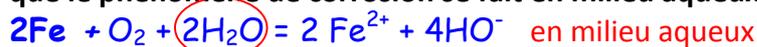
2.2 Quelle réaction se déroule à la surface attaquée du fer ? Le fer est-il oxydé ?



2.3 Quelle réaction se déroule au niveau de la pointe et de la tête du clou ? S'agit-il d'une réaction d'oxydation ou de réduction ?



2.4 Ecrire l'équation bilan de réaction entre le fer et le dioxygène. A partir de cette équation, justifier que le phénomène de corrosion se fait en milieu aqueux.



B-PROTECTION CONTRE LA CORROSION DU FER

3. Comment la corrosion du fer peut être évitée en mettant celui-ci en contact avec un autre métal bien choisi ?

• Manipulation

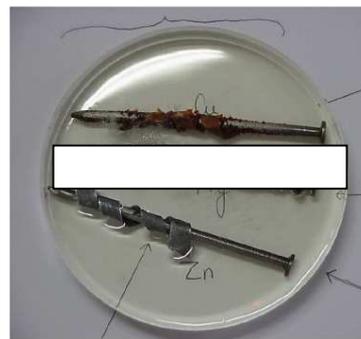
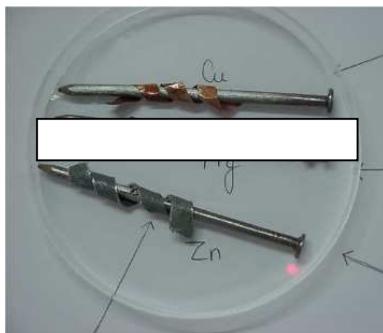
MATERIEL • 3 tubes à essais • 3 clous en fer • morceau de papier de verre • fil de zinc • tournure de cuivre • solution d'eau de javel

Remarque : La corrosion humide étant un phénomène extrêmement lent, nous utiliserons comme agent oxydant, afin d'augmenter la vitesse de réaction, l'ion hypochlorite (ClO^-) provenant d'une solution d'eau de javel.

- ▶ Décaper préalablement 3 clous en fer
- ▶ Enrouler un fil de zinc autour d'un premier clou et un fil de cuivre autour du second
- ▶ Placer ces deux clous ainsi qu'un clou témoin dans 3 tubes à essais
- ▶ Verser de la solution d'eau de javel sur les 3 clous et observer

• Exploitation

3.1 Préciser dans chaque cas si le fer est oxydé.



3.2 Au contact de quel métal le fer est-il protégé ?

Au contact du zinc, le fer est protégé, il ne « rouille » pas.

3.3 Le zinc (à environ 1 euro par kilogramme fin juin 2012, cf. <http://www.prix-metaux.com>),

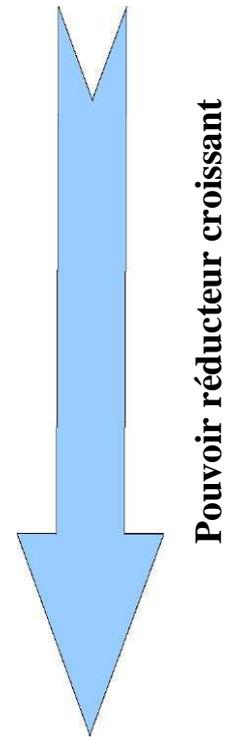
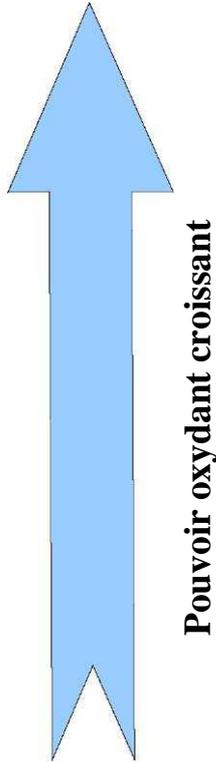
coûte environ quatre fois plus cher que l'acier. Quel peut être l'intérêt de protéger du fer par du zinc ? **Il peut paraître surprenant de protéger un métal par un autre encore plus cher... Le fer (l'acier) possède des propriétés mécaniques (notamment, sa dureté) bien plus intéressantes que le zinc. Une fois le matériau façonné, ce qui nécessite un surcoût non négligeable par rapport au prix du métal brut, il est tout de même plus intéressant de le protéger (par du zinc brut, lui) pour prolonger sa durée de vie, que de le re-fabriquer.**

3.4 Le zinc est un métal plus réducteur que le fer. En revanche le cuivre est un métal moins réducteur que le fer. En déduire la caractéristique fondamentale que doit posséder le dépôt métallique pour protéger efficacement les aciers

Pour protéger le fer et les aciers, il faut utiliser un métal + réducteur que le fer.

3.5 Il est possible de classer les espèces chimiques (document ci-dessous) en fonction de leur pouvoir oxydant ou et réducteur. Choisir, dans la liste ci-dessous, 2 autres métaux permettant de protéger les aciers. **aluminium, magnésium**

Oxydant	Réducteur
MnO_4^- (aq)	Mn^{2+} (aq)
Au^{3+} (aq)	Au (s)
O_2 (g)	H_2O
Ag^+ (aq)	Ag (s)
Fe^{3+} (aq)	Fe^{2+} (aq)
Cu^{2+} (aq)	Cu (s)
H_3O^+ (aq)	H_2 (g)
Pb^{2+} (aq)	Pb (s)
Sn^{2+} (aq)	Sn (s)
Ni^{2+} (aq)	Ni (s)
Cd^{2+} (aq)	Cd (s)
Fe^{2+} (aq)	Fe (s)
Cr^{3+} (aq)	Cr (s)
Zn^{2+} (aq)	Zn (s)
Al^{3+} (aq)	Al (s)
Mg^{2+} (aq)	Mg (s)



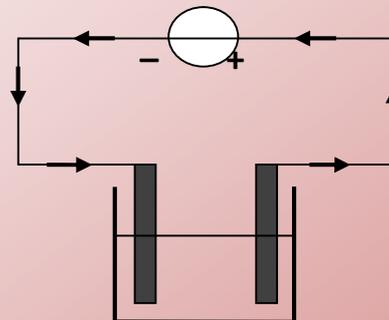
4. Protection par dépôt métallique (galvanisation)

- Manipulation 1 : électro zingage d'une pièce d'acier
- Manipulation 1 : électro zingage d'une pièce d'acier

En vous aidant du document ci-dessous, réfléchissez à la mise en œuvre d'une électrolyse, afin de recueillir un dépôt de zinc sur le clou.

Document 3 - Principe de l'électrolyse

Une électrolyse est une réaction d'oxydo-réduction forcée par un générateur de tension continue : celui-ci impose une circulation extérieure des électrons (\rightarrow) de son pôle négatif vers son pôle positif.



Les électrons ne pouvant pas s'accumuler aux électrodes, celle qui est reliée au pôle négatif doit être le siège d'une réaction qui consomme des électrons, c'est à dire d'une réduction : on appelle cette électrode cathode. En revanche, l'électrode reliée au pôle positif du générateur doit être le siège d'une réaction qui produit des électrons, donc d'une oxydation : on appelle cette électrode anode. Les électrodes peuvent être des métaux ou du graphite.

4.1 Doit-on placer le clou en fer à l'anode ou à la cathode ? Justifiez votre réponse et annotez sur le schéma la nature de ces électrodes.

Sur le clou, on veut observer un dépôt de zinc selon : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

Le clou doit donc être le siège d'une réduction \Rightarrow cathode.

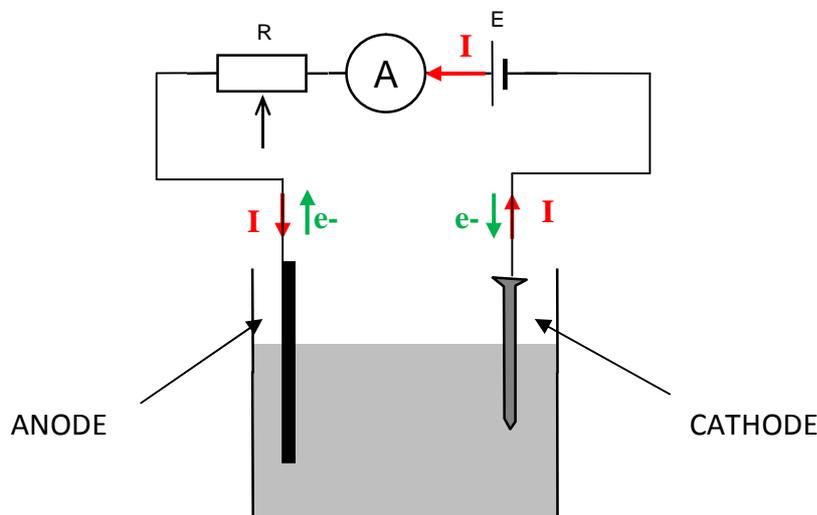
• **Protocole expérimental :**

- Peser la lame de zinc en début d'expérience $m_1 =$
- Remplir la cuve de l'électrolyseur avec 100 mL d'une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration 0,25 mol/L.
- Ajuster la tension du générateur de tension continue à 12 V et choisir le calibre de l'ampèremètre sachant que l'intensité débitée sera voisine de 0,5 A. Prévoir un dispositif d'agitation de la solution.
- **⚠ Attention :** Il doit rester 2 cm entre la base des électrodes et le fond du bécher pour que l'agitation lente ne vienne pas détruire le dépôt de métal sur le clou !
- Déclencher le chronomètre à la fermeture de l'interrupteur et ajuster rapidement le curseur du rhéostat pour que l'intensité débitée soit voisine de 0,5 A. Maintenir l'intensité du courant voisin de 0,5 A pendant $\Delta t = 15$ min.
- Sécher, au sèche-cheveux, le clou et la lame de zinc.
Peser la lame de zinc en fin d'expérience $m_2 =$

Exploitation:

4.2 Indiquer en rouge le sens de parcours des électrons dans le circuit électrique ci-dessus.

Rq : on peut faire rajouter le déplacement des porteurs de charge ds la solution électrolytique.



4.3 A partir de vos observations en déduire l'équation de la réaction à l'anode.

Oxydation à l'Anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

4.4 A partir de vos observations en déduire l'équation de la réaction à la cathode.

Réduction à la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ (dépôt de métal zinc sur le clou)

4.5 En déduire l'équation de la réaction qui s'est déroulée dans l'électrolyseur. **BILAN NUL**

4.6 Interpréter la variation de masse de l'électrode de zinc

La perte de masse de l'électrode de zinc correspond à la masse de zinc déposée sur le clou.

$\Delta m = 0,15$ g

4.7 La quantité de matière de zinc qui se dépose, en supposant que l'intensité du courant est constante est donnée par la formule :

$$n(\text{Zn}) = \frac{I \times \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

Calculer la valeur théorique et la comparer à la valeur expérimentale.

$$n(\text{Zn})_{\text{th}} = 0,5 \times 15 \times 60 / 2 \times 96500 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn})_{\text{exp}} = \Delta m / M = 0,15 / 65,4 = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

rq: faire prendre en compte l'incertitude absolue sur Δm pour déterminer l'incertitude sur $n(\text{Zn})$

- **Manipulation 2 : dépôt direct de cuivre**

Introduire un clou dans un tube à essais, puis verser quelques millilitres de sulfate de cuivre de concentration $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de telle manière à recouvrir partiellement le clou. Attendre quelques minutes.

4.8 Noter vos observations et écrire l'équation de réaction



- **Manipulation 3 : pouvoir de protection**

► Introduire les deux clous précédents, recouverts partiellement d'un dépôt métallique, dans deux tubes à essais contenant une solution d'hypochlorite de sodium. Attendre quelques minutes et noter vos observations.

Le clou en fer recouvert d'un dépôt (même partiel) de zinc est protégé contrairement au clou recouvert de cuivre.

- **Interprétation :**

5.8 Si on utilise un métal plus réducteur que le fer (Zn), la protection est-elle assurée même si le revêtement n'est pas uniforme. (galvanisation) ? **OUI**

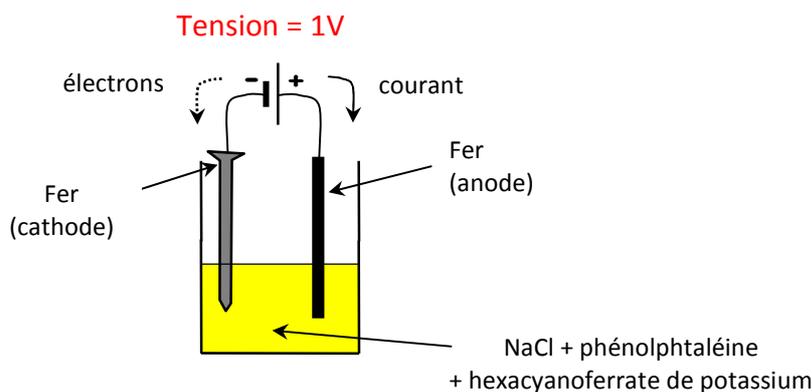
5.9 Si on utilise un métal moins réducteur que le fer (Ni), la protection est-elle assurée si le revêtement n'est pas uniforme. (nickelage) ? **NON**

Application:

Barrières, glissières de sécurités, ossatures métalliques, pièces automobiles, intérieures des boîtes de conserve...sont en aciers galvanisés c'est-à-dire en aciers recouverts de zinc. La couche de zinc ou d'oxyde de zinc forme une pellicule protégeant ainsi l'acier de la corrosion.

5. Protection cathodique grâce à un générateur

- **Manipulation**



- **Observations et interprétation**

5.1 Noter vos observations sur chacune des électrodes

A la cathode la solution devient rose \Rightarrow ions HO^-

A l'anode la solution devient bleue \Rightarrow ions Fe^{2+}

5.2 Ecrire la demi-équation qui se produit sur chacune des électrodes

Cathode: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{HO}^-$

Anode: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

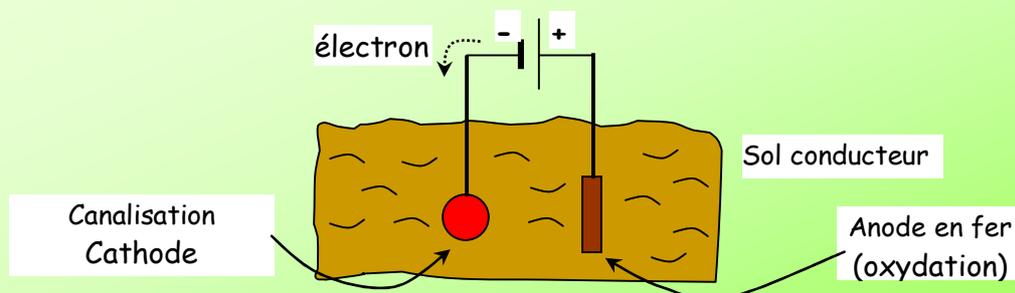
5.3 Le fer relié au pôle négatif de la pile est-il oxydé ou protégé de la corrosion?

Le fer relié au pôle - de la pile (la cathode) n'est pas oxydé. La cathode est protégée de la corrosion.

5.4 Le fer relié au pôle positif de la pile est-il oxydé ou protégé de la corrosion?

Le fer relié au pôle + de la pile (l'anode) est oxydé. L'anode est sacrifiée.

Application : protection des canalisations souterraines.



Les canalisations d'eau enterrées sont ainsi protégées de la corrosion, on change périodiquement l'anode. C'est l'anode qui s'oxyde (anode sacrificielle).