

Mots-clés : élaboration, corrosion, protection

I – La vie de l'acier

Vidéo : <http://www.reseau-canope.fr/tdc/tous-les-numeros/histoire-de-la-chimie/videos/article/lacier.html>

Document 1 **Élaboration du fer, de la fonte et de l'acier**

En Europe, la fabrication du fer date de 1700 ans avant J.C. À l'époque, des échafaudages de bois et de minerais de fer étaient chauffés et le métal fondu ainsi obtenu était récupéré pour être travaillé sur place. Actuellement, deux filières d'élaboration de l'acier coexistent, l'un s'occupant de la fonte, l'autre de l'acier.

Pour fabriquer de la fonte, le minerai est broyé puis introduit dans un haut-fourneau avec du coke (carbone essentiellement). En brûlant, le coke fournit du monoxyde de carbone $CO_{(g)}$ qui réduit en fer les oxydes de fer présents dans le minerai tandis que la chaleur de la combustion fait fondre le fer. La fonte en fusion ainsi obtenue est ensuite acheminée vers un convertisseur où elle est versée sur de la ferraille. L'introduction de dioxygène permet de brûler le carbone et les résidus et d'obtenir de l'acier.

Dans la filière ferraille, cette dernière, soit triée et broyée, soit à l'état brut, est introduite dans un four électrique pour obtenir de l'acier en fusion.

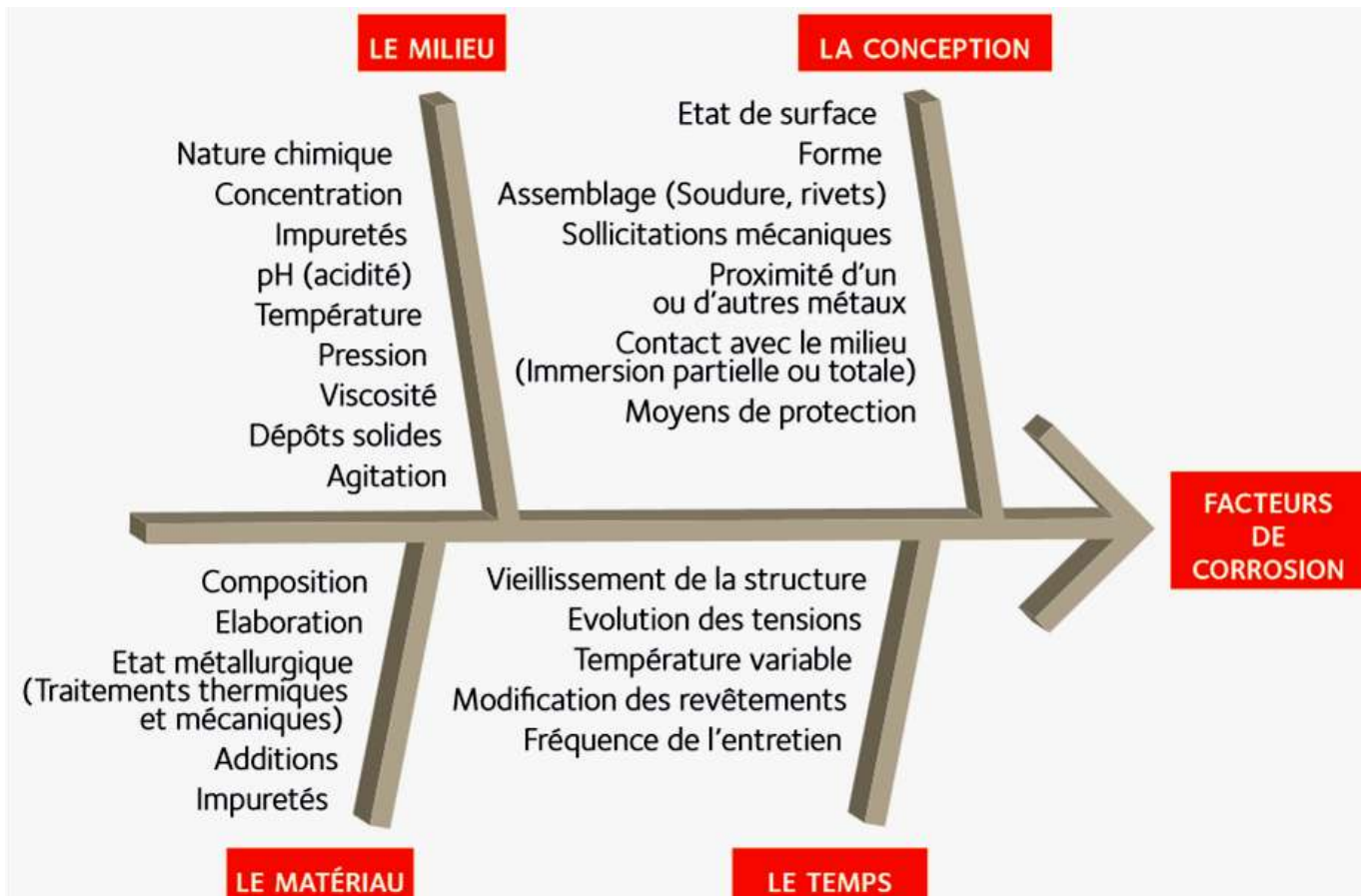
D'après la Fédération française de l'acier

Document 2 **Fer, fonte et acier**

Ces trois produits diffèrent par leur teneur en carbone.

- Le **fer** est un matériau mou et malléable, dont la teneur en carbone est infime.
- L'**acier** dont une teneur en carbone varie de 0,003% à 2% maximum est à la fois malléable et résistant.
- La **fonte**, avec une teneur élevée en carbone (de 2% à 6%), existe en plusieurs qualités : de malléable et ductile à très dure et résistante.

Document 3 **Les facteurs de corrosion**



Document 4 La corrosion

La corrosion est une réaction électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement (présence d'un oxydant comme le dioxygène et du cation H^+) qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux par l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Cependant, la corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).



Dans le cas de l'acier, la **corrosion galvanique** se produit quand trois conditions sont réunies : deux métaux de natures différentes sont mis en contact et immergé dans un milieu aqueux agissant comme un électrolyte.

Document 5 Les conséquences de la corrosion

Dans l'industrie, la corrosion représente un coût important qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial. Chaque seconde, environ 5 tonnes d'acier sont ainsi transformées en oxydes de fer avec tous les risques d'accident par rupture de pièce de structure, d'un réservoir sous pression, associés au risque environnemental et sur la santé (produit toxique qui risque de se répandre hors d'une cuve percée, toxicité de l'oxyde de métal formé, toxicité des moyens de lutte contre la corrosion)

Document 6 La protection contre la corrosion

Elle peut jouer sur cinq facteurs :

- matériau : choix du matériau résistant à l'environnement ;
- environnement : maîtrise de l'environnement ;
- interface matériau/environnement : forme et état de surface, traitement de surface ;
- réaction chimique : modification des conditions de réaction ;
- maintenance : suivi et remplacement de la pièce avant rupture.



Pour protéger le fer ou l'acier de la corrosion et de la formation de rouille, la plupart des méthodes utilise l'idée de recouvrir le fer par une substance qui l'isole de l'action de l'air. Exemples :

- incorporer du chrome et du nickel à l'acier pour le rendre inoxydable. L'inox ou acier inoxydable est composé de 75% de fer, 8% de nickel, de 17% de chrome et d'un peu de carbone ;
- recouvrir l'acier d'une couche protectrice imperméable (peinture, vernis, plastique) ;
- recouvrir l'acier d'un autre métal en plongeant la pièce d'acier dans un bain de zinc fondu (galvanisation) ou par électro zingage (électrolyse) ;
- placer un autre métal (du zinc) sur lui ;
- le graisser.

II – Analyse des documents

1. Donner le rôle du bois dans les premières fabrications de fer.
2. Citer la principale différence entre le fer, l'acier et la fonte et ses conséquences.
3. Citer les trois conditions qui, associées, sont responsables de la corrosion galvanique de l'acier.
4. Déterminer la raison pour laquelle il faut limiter la corrosion du fer et de ses dérivés.
5. De quel corps faut-il protéger l'acier pour éviter la corrosion. Donner quelques exemples.

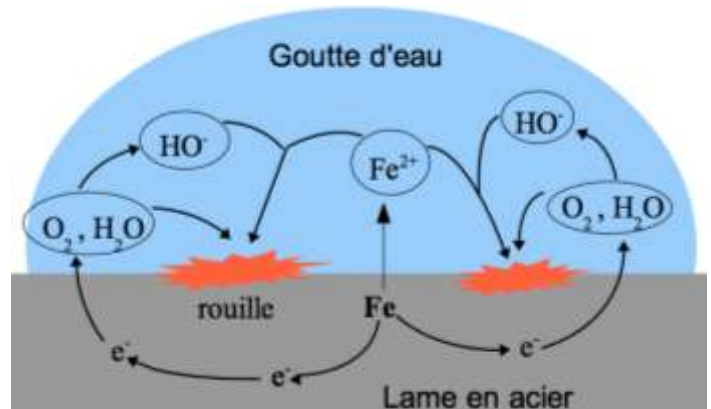
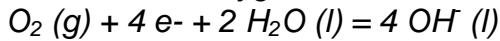
III – Étude expérimentale : corrosion

Matériel

- lames de zinc, cuivre et fer à décaper avant utilisation ;
- solution d'acide chlorhydrique ;
- béchers.
- phénolphtaléine ;
- eau salée ;

Document 1 La corrosion humide

Le dioxygène de l'air se dissolvant facilement dans l'eau de mer ou de pluie, une corrosion humide, accélérée par la présence de sels, se produit entre lui et les métaux suivant le mécanisme présenté ci-après. Dans ces conditions, la demi-équation électronique de réduction de l'oxygène est :



Document 2 La corrosion acide

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs.

Les ions H_3O^+ contenus dans ces pluies sont modélisés par les protons H^+ .

Données

Métaux	Couples	Masses molaires ($g \cdot mol^{-1}$)	Masses volumiques ($g \cdot cm^{-3}$)
Fer	$Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$	55,8	7,9
Cuivre	$Cu^{2+}(aq) / Cu(s)$	63,5	9,0
Zinc	$Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$	65,4	7,1

- En milieu acide : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$
- Les ions hydroxydes OH^- sont mis en évidence par la phénolphtaléine. En leur présence, elle passe de l'incolore au rose.
- La formation d'ions fer II est mise en évidence par du ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$ qui devient bleu en leur présence.

Série n°1 (par table)

Dans trois béchers remplis à moitié d'eau salée, introduire chacune des différentes lames métalliques ainsi que quelques gouttes de phénolphtaléine. **Attention !** Le processus de corrosion peut être lent.

Série n°2 (par table)

Proposer une série d'expérience mettant en évidence la **corrosion acide** des différents métaux présents dans la liste ci-dessus. Rédiger un protocole expérimental dans lequel vous préciserez les observations attendues en cas de corrosion (manifestations d'apparition d'espèces chimiques, nature...)

Tests de caractérisation des ions métalliques

En présence d'ions hydroxyde, certains cations métalliques donnent des précipités colorés.

ions	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
précipité	vert*	turquoise	blanc*

* Le précipité vert s'oxyde et devient rouille.

* Le précipité blanc se redissout dans un excès d'ions hydroxyde.

Travail demandé

Série 1

1. Expliquer pourquoi l'apparition de la coloration rose met en évidence le phénomène de corrosion des métaux par le dioxygène.
2. Donner l'équation de la réaction de corrosion humide du fer métallique.

Série 2

1. En milieu acide, donner le couple faisant intervenir le dioxygène. Est-il le même que lors la corrosion humide ?
2. Montrer que le cuivre n'est pas soumis à la corrosion acide.
3. Donner l'équation de la réaction de corrosion acide du zinc métallique.
4. Proposer un classement des quatre couples ion métallique/métal et $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ en comparant le sens des différentes réactions en prenant H^+ comme oxydant de référence. Où situer le couple $Au^{3+}_{(aq)} / Au_{(s)}$ pour expliquer que l'or ne se corrode pas ?

IV – Étude expérimentale : protection du fer

Document 1 L'anode sacrificielle

Lors de l'oxydation, une espèce chimique de l'environnement prélève des électrons sur un matériau. Si ces électrons sont fournis par un autre moyen (générateur électrique ou autre réaction chimique), le matériau ne perd plus ses électrons : il n'est donc plus oxydé. C'est le principe de la « protection cathodique ».

Il est ainsi possible d'introduire une autre pièce pour ralentir ou empêcher la réaction. Un premier moyen de la réaliser est d'utiliser une « anode sacrificielle ». Cette nouvelle pièce va se corroder à la place de la pièce à protéger. En milieu aqueux, il suffit de visser ou de mettre en contact l'anode sacrificielle sur la pièce afin de la protéger.

Le fer, principal constituant de l'acier, est un métal qui se corrode en profondeur : on peut protéger le fer par une couche protectrice de zinc 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 le métal le plus réducteur s'oxyde, c'est-à-dire le zinc. Cet accident n'entraîne donc pas la corrosion du fer.

Document 2 Classement des couples d'oxydant/réducteur

← Pouvoir oxydant croissant

Au^{3+}	O_2	Ag^+	Cu^{2+}	H^+	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
Au	H_2O/HO^-	Ag	Cu	H_2	Pb	Ni	Fe	Zn	Al

Pouvoir réducteur croissant ⇒

La référence de ce classement est le couple $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$.

Les différents couples sont classés selon la force de leur oxydant. Plus l'oxydant d'un couple sera fort, plus le réducteur conjugué sera faible et inversement. Ainsi, les ions H^+ peuvent réagir avec le fer ou le zinc métallique car ils possèdent un pouvoir oxydant supérieur à ceux des cations métalliques conjugués. Ainsi l'oxydant le plus fort d'un couple réagit avec le réducteur le plus fort d'un autre (H^+ avec Zn par exemple).

Remarque : les couples peuvent être également caractérisé par une grandeur appelée potentiel standard en V, noté E^0 dont la valeur détermine la force d'un oxydant (ou d'un réducteur). $E^0(H^+/H_2) = 0,0$ V à pression et température ambiante. Tous les couples dont le potentiel est > 0 possède un oxydant plus fort que H^+ , ceux dont le potentiel est < 0 possède un oxydant moins fort que H^+ .

Document 3 Protéger le fer

La corrosion est à l'origine de graves dommages sur les métaux, comme le fer. 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.

Matériel pour les parties I et II

- lames de zinc, cuivre et fer à décaper avant utilisation ;
- eau salée ;
- pinces crocodile, fils, support pour lames métalliques ;
- ampèremètre, interrupteur ;
- solution d'acide chlorhydrique ;
- phénolphtaléine ;
- béchers ;
- chronomètre.

Partie I : expérience de la pile de corrosion

Dans un grand b cher, réaliser le montage représenté ci-contre.

1 : lame de fer

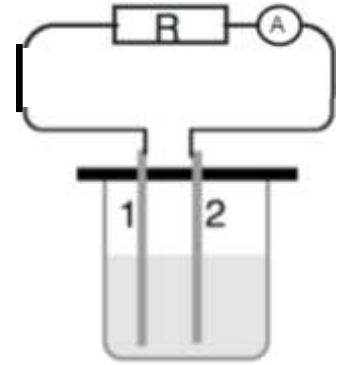
2 : lame de zinc

Solution : eau salée

1) Justifier le sens de circulation des électrons dans les fils.

2) Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine autour de chaque lame.

Noter les observations.



Travail demandé

1. Monter que le zinc métallique réagit, mais pas le fer.

2. Expliquer l'apparition de la couleur rose au niveau de la lame de fer.

3. Donner l'équation de la réaction associée au fonctionnement de cette pile

4. Expliquer en quoi cette expérience démontre que le fer peut être protégé de la corrosion par le zinc et de quelle façon.

Partie II : exploitation d'expériences (feuille annexe)

Vous souhaitez illustrer les affirmations suivantes par des expériences :

• Le zinc protège le fer de la corrosion acide

• En plomberie, il est conseillé de ne pas mélanger des conduites en cuivre et en acier dans une installation

Partie III :  lectrozincage

L' lectrozincage est une technique qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc pour le protéger.

Matériel

- une plaque de zinc décapée ;

- une plaque de fer décapée ;

- solution de sulfate de zinc ($Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$) ;

- générateur continu réglable 3 V ;

- interrupteur, ampèremètre.

Montage : ci-contre.

Données

• La quantité de matière de zinc métallique obtenue par électrozincage est donnée par la relation : $n(Zn) = \frac{I \times \Delta t}{2 F}$ avec I en A, Δt en s et $F = 96\,500$ C

• Masse molaire du zinc : $M(Zn) = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Questions préalables

1.  crire la demi-équation électronique correspondant à la formation du zinc métallique à partir de l'ion zinc. Est-ce une oxydation ou une réduction ?

2. Justifier le numéro de l'électrode sur laquelle il faut placer la plaque de fer pour y déposer du zinc métallique.

3. Quelle est le rôle de la lame de zinc ?  crire la demi-équation électronique correspondant à la réaction qui se produit sur cette électrode.

4. Le fer réagit-il ? Justifier.

Travail demandé

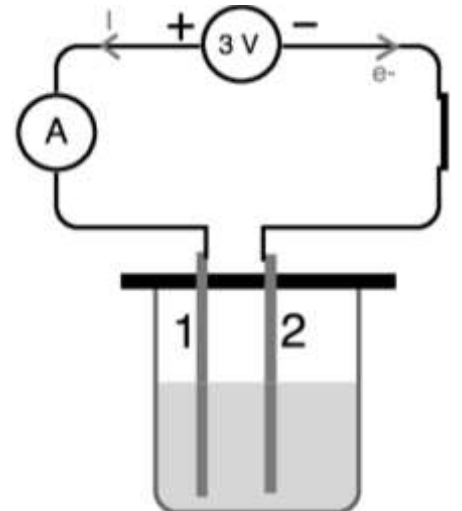
1. Réaliser l'expérience et noter la valeur de l'intensité électrique.

2. Au bout de quelques minutes, arrêter l'expérience et noter les changements observables.

3. Déterminer la durée nécessaire à la formation de 1,0 g de zinc sur l'électrode de fer.

Question supplémentaire

Démontrer que $m(Zn) = 3,39 \cdot 10^{-4} \times I \times \Delta t$



V – Résolution de problème : comment protéger la coque d'un bateau de la corrosion ?

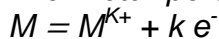
La corrosion est un phénomène bien connu des marins. Les bateaux dont la coque est en acier en sont victimes et doivent en être protégés. Une méthode de protection consiste à poser à la surface de la coque des blocs de métal que l'on appelle « anodes sacrificielles ».



L'objectif de l'exercice est d'évaluer, à l'aide des documents ci-après, la masse de l'anode sacrificielle nécessaire à la protection d'un bateau.

Document 1 Le phénomène de corrosion

La corrosion d'un métal M est sa transformation à l'état de cation métallique 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 redox :



Une mole de métal oxydé produit k moles d'électrons.

Document 2 Potentiels standard de différents métaux

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.

Élément	Couple	Potentiel standard (V)
Plomb	Pb^{2+} / Pb	-0,126
Étain	Sn^{2+} / Sn	-0,138
Nickel	Ni^{2+} / Ni	-0,257
Fer	Fe^{2+} / Fe	-0,447
Zinc	Zn^{2+} / Zn	-0,760
Aluminium	Al^{3+} / Al	-1,67
Magnésium	Mg^{2+} / Mg	-2,37

Échelle des potentiels standard de quelques couples à 20°C

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 3 Protection d'un bateau avec coque en acier

Lors de l'oxydation de l'anode sacrificielle, il s'établit un courant de protection au niveau de la surface S de la coque immergée. Sa densité de courant moyenne, intensité de courant par unité de surface, vaut : $j = 0,10 \text{ A.m}^{-2}$

Ce courant a son origine dans la charge électrique échangée lors de la réaction d'oxydoréduction. L'intensité I d'un courant électrique peut s'exprimer en fonction de la charge électrique Q échangée au cours de la réaction pendant une durée Δt : $I = \frac{Q}{\Delta t}$

où, dans le système international, I s'exprime en ampère (A), Q en coulomb (C) et Δt en seconde (s).

Résolution de problème

1. Questions préalables

1.1 Un bateau possède une coque en acier donc composée essentiellement de fer. Écrire la demi-équation de l'oxydation du fer métallique en considérant uniquement les couples du document 2.

1.2 Citer en justifiant votre réponse, les métaux du tableau du document 2 susceptibles de protéger la coque en acier d'un bateau. Pourquoi l'anode utilisée est-elle qualifiée de « sacrificielle » ?

2. Problème

On désire protéger pendant une année la coque en acier d'un bateau par une anode sacrificielle en zinc. La surface de coque immergée dans l'eau de mer vaut $S = 40 \text{ m}^2$. Une anode sacrificielle sur une coque de bateau doit être remplacée quand elle a perdu 50 % de sa masse.

Quelle est la masse totale d'anode sacrificielle en zinc qu'on doit répartir sur la coque pour la protéger pendant une année ? Exercer un regard critique sur la valeur trouvée.

Données

- Masse molaire du zinc : $M = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Une mole d'électrons possède une charge électrique : $q = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$

L'analyse des données, la démarche suivie et l'analyse critique du résultat sont évaluées et nécessitent d'être correctement présentées.

VI – Résolution de problème : redonner vie à un objet ancien

La photographie, ci-contre, est celle d'une « égoïste ». Il s'agit d'une théière de salon, pour une seule personne, datant du début du XIX^{ème} siècle. Elle est en laiton (alliage de cuivre et de zinc) et, à l'origine, elle était recouverte d'argent métallique qui a disparu au fil des années.

Pour redonner à ce type de pièce leur éclat d'antan, les orfèvres savent déposer une mince couche adhérente d'argent extérieurement et intérieurement par électrolyse. Outre l'embellissement de l'objet traité,

cette opération permet de le protéger de l'attaque de l'air et des aliments acides et lui confère des propriétés germicide et bactéricide.



Document 1

Traitement chimique de la théière par électrolyse

Avant de recevoir l'argenture, la théière subit plusieurs traitements de la part de l'orfèvre : le métal est aplani, décapé, poli et dégraissé de manière à ce que le dépôt d'argent adhère bien par la suite. La théière, qui possède une surface totale $S = 850 \text{ cm}^2$, une fois prête à recevoir l'argenture est plongée dans un bain nommé bain « d'argent brillant », solution contenant entre autres des ions dicyanoargentate en équilibre avec des ions argent pendant une durée $\Delta t = 35 \text{ min}$.

Des plaques d'argent pur sont placées de chaque côté du bain. Un générateur de tension continue délivre dans l'électrolyseur ainsi constitué un courant d'intensité constante de valeur $I = 6,0 \text{ A}$.

Données

- Couple oxydant/réducteur : $\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$
- Masse molaire atomique de l'argent : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'argent : $\rho(\text{Ag}) = 10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge électrique élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

On rappelle que la charge électrique qui traverse le circuit vaut $Q = I \times \Delta t = n(e^-_{\text{éch}}) \cdot N_A \cdot e$

Document 2

Qualité du dépôt d'argent sur la théière

Une fois l'électrolyse terminée, l'orfèvre doit appliquer un poinçon. Ce poinçon comporte les chiffres I ou II selon la qualité de fabrication correspondant à une certaine couche d'argent déposée sur la pièce.

Poinçon,
fabrication française qualité I



Poinçon,
fabrication française qualité II



Exemples de poinçons avec le symbole de l'orfèvre et ses initiales

Les qualités I ou II dépendent de l'épaisseur moyenne du dépôt d'argent sur l'objet et du type d'objet argenté comme le montre le tableau ci-dessous :

	Épaisseur moyenne minimale du dépôt d'argent en μm			
	Articles de couvert d'usage fréquent (couteaux, fourchettes)	Articles de couvert d'usage occasionnel (couteaux, fourchettes)	Articles d'orfèvrerie au contact des aliments (plats, théières, timbales)	Articles d'orfèvrerie décoratifs (bougeoirs, vases)
Qualité I	33	19	15	10
Qualité II	20	12	9	6

Problème : Quel poinçon doit appliquer l'orfèvre à l'issue du traitement de la théière ?

Après avoir présenté le traitement chimique subi par la théière en s'appuyant sur un schéma clair et légendé, vous calculerez la masse d'argent déposée sur la pièce en détaillant les étapes de votre résolution.

Puis vous conclurez votre raisonnement en déterminant le bon poinçon à appliquer sur la théière restaurée, attestant de la qualité du dépôt d'argent.