

Mots-clefs « *Élaboration* », « *Vieillessement* », « *Recyclage* » et « *Corrosion* ».

1 La production de l'acier

Vu ses très intéressantes propriétés mécaniques, le fer, pur ou sous forme d'alliages, est le métal le plus utilisé dans l'industrie et le bâtiment. Élaboré à partir de minerais principalement constitués d'oxyde de fer, il s'oxyde naturellement à l'air s'il n'est pas protégé.

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

En Europe, la fabrication du fer date de 1700 ans av. J.C. : on superposait plusieurs couches successives de minerai de fer et de bois et on chauffait ces empilements, c'est l'invention du haut-fourneau ; le métal fondu était travaillé sur place.

Actuellement coexistent deux filières d'élaboration de l'acier : la filière fonte et la filière ferraille.

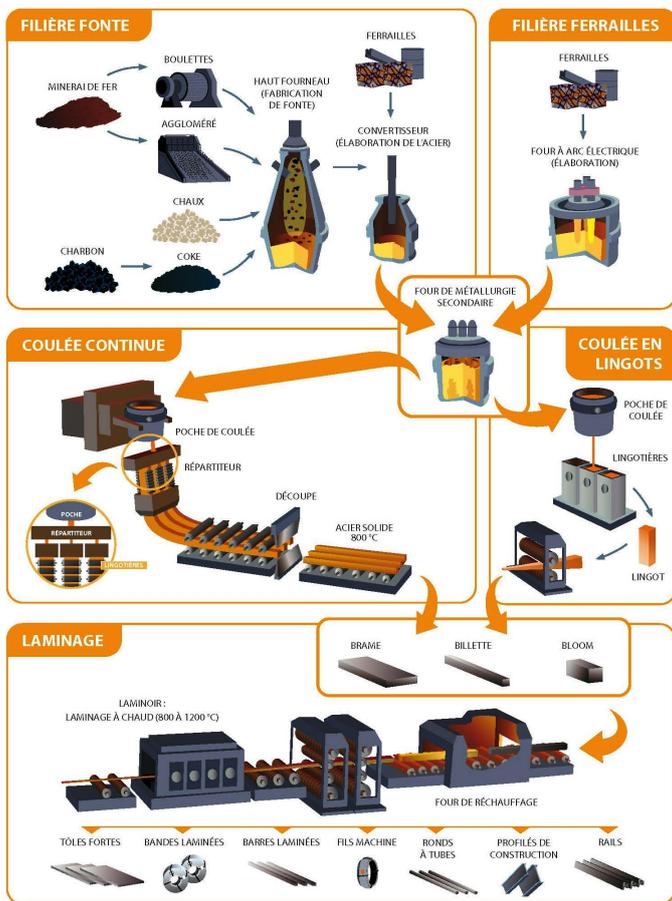


FIG. 1 – La fabrication de l'acier.

Dans la filière fonte, après broyage, le minerai est introduit dans le haut fourneau avec du coke (constitué essentiellement de carbone). Le coke brûle : la chaleur dégagée fait fondre le minerai ; le monoxyde de carbone $\text{CO}_{(g)}$, formé par la combustion, **réduit** en fer les oxydes de fer constituant

le minerai. On obtient alors de la fonte en fusion. Elle est ensuite acheminée vers un convertisseur où elle est versée sur de la ferraille. Du dioxygène est introduit : il brûle une partie du carbone et les résidus ; on obtient de l'acier.

Dans la filière ferraille, la ferraille, triée et broyée ou à l'état brut, est introduite dans un four électrique : de l'acier en fusion est obtenu. Du dioxygène est éventuellement introduit.

La production d'une tonne d'acier par la filière fonte s'accompagne du dégagement de deux tonnes de dioxyde de carbone, gaz à effet de serre (GES).

Document 2 – Fer, fonte et acier : ne pas confondre !

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 a une teneur en carbone pouvant varier de 0,03 % à 2 % maximum ; il est à la fois malléable et résistant. L'inox est un acier composé de 75 % de fer, de 8 % de nickel, de 17 % de chrome et d'un peu de carbone.

La fonte a une teneur élevée de carbone (de 2 % jusqu'à 6 %), et existe en plusieurs qualités : de malléable et ductile(*), à très dure et résistante.

(*) ductile : qui peut être étiré, étendu, sans se rompre.

Document 3 – Protection de l'acier

La corrosion a des conséquences importantes au niveau économique. La lutte contre la corrosion permet de rallonger la durée de vie des objets en acier. On peut :

- incorporer du chrome et du nickel à l'acier pour obtenir un acier inoxydable ;
- 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 électrozingage (électrolyse) ;

- relier un bloc de zinc à l'objet en acier à protéger : le zinc est alors oxydé et le dioxygène est réduit à la surface du fer ou de l'acier, qui n'est alors pas corrodé (anode sacrificielle sur la coque des navires).

Document 4 – Recyclage des aciers

Même protégés, les aciers se corrodent lentement. Les objets en acier corrodé peuvent ensuite être recyclés.

Les exigences en matière de taux de recyclage des véhicules automobiles sont élevées : actuellement 54 % de l'acier présent dans une voiture est de l'acier recyclé.

Avec un taux de recyclage qui dépasse les 62 %, l'acier est le matériau le plus recyclé en Europe. Le recyclage de l'acier permet de préserver les ressources naturelles, de réduire l'utilisation d'énergie et de diminuer l'émission de gaz à effet de serre (GES).

D'après <http://www.acier.org/lacier/comment-fabrique-t-on-lacier.html>

- Justifier l'utilisation du bois par les premiers métallurgistes.
- Comment obtient-on de la fonte ? Comment est-elle transformée en acier ?
- Justifier la dernière phrase du document n° 4.

2 La corrosion

Document 1 – Corrosion de l'acier

Selon la définition d'un dictionnaire de corrosion, « action et effet de ce qui est corrosif, de ce qui ronge », et de corroder, « ronger progressivement », du latin *cum*, avec, pour, et *rodere*, ronger.

Le phénomène de corrosion correspond à la dégradation d'un métal, ou d'un alliage métallique, par des réactifs gazeux ou en solution. À l'échelle de la planète, chaque seconde, cinq tonnes d'acier sont oxydées en rouille, mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes de fer plus ou moins hydratés.

La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier sont perdus chaque année sous forme de rouille.

La corrosion de l'acier est favorisée lorsque l'atmosphère est *humide* et contient des espèces ioniques dissoutes. La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal en contact avec cette solution est attaquée de la même façon, **différentielle** si ce n'est que partiellement.



FIG. 2 – Le cargo « Galant Lady », échoué sur la côte des Bahamas.

- Quel environnement favorise la corrosion de l'acier ?

2.1 Document 2 – La corrosion est une réaction d'oxydoréduction

La corrosion correspond à l'**oxydation** d'un métal (ou d'un alliage), en particulier (mais ce n'est pas général) par le dioxygène. Cela constitue donc un retour à l'état naturel : les métaux sont généralement extraits de minerais formés principalement d'oxydes ou de sulfures (bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer, pyrolusite pour le manganèse, etc.).

La corrosion est dite « **sèche** » quand le milieu corrosif est un gaz, mais elle est plus souvent « **humide** », due soit à l'oxygène *dissous* dans une solution « agressive », soit aux ions H_3O^+ présents dans l'atmosphère à la suite d'une pollution ou d'une éruption volcanique.

Elle concerne des métaux ou des alliages tels que :

- L'argent** Couteaux et fourchettes qui noircissent par formation d'oxyde d'argent $Ag_2O_{(s)}$;
- Le cuivre** Couche de « vert-de-gris » ou hydroxycarbonate de cuivre, qui recouvre les ustensiles et les statues en cuivre ;
- L'aluminium** Couche d'oxyde d'aluminium ou alumine $Al_2O_{3(s)}$;
- Le bronze** Couche de vert-de-gris pour lui aussi, le bronze étant un alliage de cuivre et d'étain ;
- Le fer** La « rouille », dont la composition très variable sera précisée.

Si, dans le cas des premiers exemples listés, la couche d'oxyde formée est uniforme et constitue une barrière qui protège le cœur du métal, il n'en est pas de même dans le cas du fer ; la couche de « rouille » formée est poreuse et la corrosion peut gagner l'ensemble de la masse de fer.

Cela peut être considéré comme un avantage si l'on admet que cela constitue une sorte de biodégradation, mais c'est le plus souvent un inconvénient, car cela amène une

plus grande fragilité d'une pièce, par exemple les piles de ponts, les coques de navires, les canalisations d'adduction d'eau...

L'expérience montre que la corrosion est aussi liée à l'« histoire » du matériau. Par exemple, un clou écroui(★) a subi des contraintes au niveau de la tête et de la pointe qui les fragilisent.

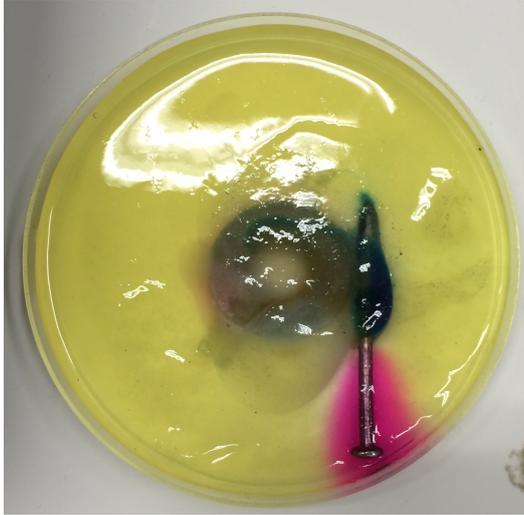


FIG. 3 – À droite, clou écroui, anode et cathode. Au centre, rondelle galvanisée. Solution saline et agar-agar, contenant deux indicateurs colorés (ferricyanure de potassium et rouge de phénol).

C'est à ces niveaux-là que se produit l'**oxydation** (visualisée dans l'expérience par la coloration bleu caractéristique des ions hexacyanoferrate (III)). Oxydation donc ces parties sont des **anodes**. Dans la partie intermédiaire se produit la **réduction** de l'eau (visualisée par la coloration rouge caractéristique du rouge de phénol en présence d'ions hydroxyde OH^-). Réduction donc **cathode**.

La corrosion correspond à la formation d'une pile au sein du matériau.

3 Modélisation de la corrosion en milieu maritime

On peut mettre en évidence la corrosion *humide* d'une pièce d'acier brute (un clou *écroui*), et montrer que la couche de zinc protège l'autre pièce (la rondelle recouverte de zinc par galvanostégie lors du TP n° 22).

3.1 Tests préliminaires

- Dans un tube à essai contenant 1 mL de solution d'hydroxyde de potassium $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$ à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ajouter une ou deux gouttes de rouge de phénol. Noter la coloration obtenue. Schéma légendé.
- Dans un tube à essai contenant 1 mL de solution de sulfate de fer (II) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ajouter une ou deux gouttes d'une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $3 \text{K}_{(\text{aq})}^+ + [\text{Fe}(\text{CN}_6)]_{(\text{aq})}^{3-}$ à $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et observer. Schéma légendé.

Conséquence pratique : il faut *recuire* une pièce après l'avoir travaillée afin d'éliminer les tensions nées du martelage, du sciage, etc.

Finalement, on constate que les points importants dans ces expériences de corrosion sont :

- la concentration en dioxygène dissous dans la solution ;
- la concentration en ions, assurant le transport des charges dans la solution ;
- la conduction électrique entre l'anode et la cathode au sein du matériau.

(★) Écrouir : Traiter (en frappant et en étirant) à une température inférieure à la température de recuit. *Écrouir un alliage pour augmenter sa résistance.*

Document 4 – La « rouille »

Le fer, métal ductile, se travaille aisément, à chaud et à froid, mais s'oxyde facilement à l'air humide (milieu humide et oxydant) ; il se couvre alors d'oxyhydroxyde poreux, $\text{FeO}(\text{OH})_{(\text{s})}$, la « rouille », à travers laquelle la corrosion peut se poursuivre. On doit donc le protéger du l'*dioxygène* atmosphérique.

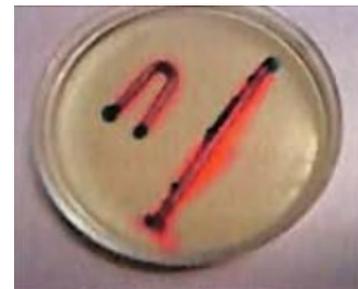


FIG. 4 – Clou écroui. Mise en évidence des contraintes. Solution saline et agar-agar.

D'après D. CACHAU-HERREILLAT, Des expériences de la famille Réd-Ox, De Boeck éditeur.

e. Expliquer la coloration observée dans le premier tube.

f. Écrire l'équation de la formation du précipité caractéristique de la présence d'ions fer (II) Fe^{2+} dans le deuxième tube.

3.2 Corrosion

- La solution électrolytique utilisée, notée S par la suite, a été préparée en dissolvant à chaud 3 g d'agar-agar (un gélifiant) dans 100 mL de solution de chlorure de sodium $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, solution à la-

quelle on a ajouté 5 mL d'hexacyanoferrate (III) de potassium $3\text{K}_{(\text{aq})}^+ + [\text{Fe}(\text{CN}_6)]_{(\text{aq})}^{3-}$ à $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1 mL de rouge de phénol.

- À toutes fins utiles, on a aussi préparé la même solution, mais uniquement avec de l'eau distillée à la place des 100 mL de solution de chlorure de sodium.
- Décaper au papier abrasif un gros clou, afin d'ôter la rouille ou un éventuel étamage.
- Disposer le clou et la pièce d'acier zinguée dans une boîte de Pétri, identifiée avec vos noms et prénoms. Recouvrir alors prudemment ces deux pièces avec la solution S tiède et observer.

3.3 Une seule petite goutte suffit

La corrosion des métaux fait ainsi intervenir des réactions rédox entre différents points d'une même pièce ou entre métaux différents en contact électrique l'un avec l'autre. Une partie de la pièce métallique agit comme agent réducteur, et l'autre apporte la surface conductrice sur laquelle intervient la réduction.

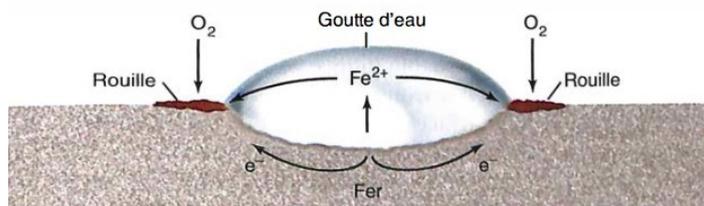


FIG. 5 – Corrosion du fer.

Ainsi, une goutte d'eau sur une surface de fer peut être un site de corrosion. Le fer est oxydé par le dioxygène de l'air. Des traces d'eau sont nécessaires à la corrosion *humide* puisque le mécanisme implique la formation d'ions fer (II) $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ dissous. La présence de sels favorise la corrosion, car permettant que s'établisse un plus fort courant de corrosion entre les régions actives.

3.4 Exploitation

g. Comment expliquer que certaines parties du clou se colorent en bleu? Que traduit cette coloration pour le clou? Écrire l'équation électrochimique correspondante.

h. D'autres parties du clou se colorent en rose. Interpréter cette coloration après avoir cherché la zone de virage de la rouge de phénol et écrire l'équation électrochimique mise en jeu, sachant que le dioxygène est réduit en eau.

i. La pièce de métal zinguée présente-t-elle des zones de coloration bleutées? Quelle conclusion en tirer pour l'oxydation du fer en présence de zinc? Quel peut-être le rôle du zinc?

Couples d'oxydoréduction : $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, (H^+/H_2) et $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$.

4 Des combustions

4.1 Combustion dans l'air

- Enrouler un fil de fer en spirale et le fixer l'une de ses extrémités à un bouchon. Porter à chaud, dans la flamme d'un bec Bunsen, l'autre extrémité du fil. Dans l'air, le fil de fer devient incandescent, mais ne brûle pas.
- Après refroidissement, attacher à l'extrémité libre, un peu de « laine de fer » (fils de fer très fins). Avec la laine de fer, produire un court-circuit entre les deux bornes d'une pile.

On peut observer que la laine fer rougit, puis se met à brûler (pour amorcer la combustion, on peut aussi pu utiliser une allumette enflammée).



FIG. 6 – Court-circuit avec une pile et de la laine de fer.

4.2 Combustion dans le dioxygène

- Après avoir amorcé la combustion de la laine de fer, introduire le dispositif dans un flacon de dioxygène au fond duquel on a disposé une couche de sable afin de la protéger.



FIG. 7 – Combustion du fer dans le dioxygène.

- Le fil de fer brûle très vivement dans le dioxygène, sans flamme, mais en produisant beaucoup de lumière et en projetant des étincelles dans toutes les directions. Des particules en fusion se détachent et tombent sur le sable, au fond du flacon.



FIG. 8 – Particules d'oxyde de fer au fond du flacon.

- Quand la combustion est terminée, on constate qu'une grande partie du fil de fer a disparu.

Des petites boules solides, de couleur grise, sont apparues, c'est de l'oxyde de fer.

D'après http://www.icours.eu/sp/sp4_03/index2.htm

j. Écrire les équation des réactions d'oxydation menant à l'oxyde de fer $\text{FeO}_{(s)}$ et à l'oxyde magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$.

k. S'agit-il de corrosions *sèches* ou de corrosions *humides* ?

4.3 Les différents oxydes de fer

L'oxyde ferreux $\text{FeO}_{(s)}$ est noir.

L'oxyde de fer (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)}$ ou oxyde ferrique ou rouille brune (qui peut aussi être rouge) est le pigment utilisé dans les teintures rouges. Purifié, il est employé pour recouvrir les bandes magnétiques des magnétoscopes (un très ancien appareil se branchant sur un téléviseur) et des disques durs.

L'oxyde magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4_{(s)}$ ou oxyde magnétique est de couleur noire.

L'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ est vert.

Bon nombre de ces oxydes peuvent former des hydrures, donnant naissance à toute une gamme de couleurs.

Ainsi, une existe une large variété d'oxydes de fer.

D'après McQUARRIE-ROCK, *Chimie générale*, DeBœck éditeur.

4.4 Combustion d'autres métaux

Voici les résultats observés lors de l'oxydation d'autres métaux dans l'air :

Aluminium Combustion très vive de la poudre d'aluminium dans l'air. Il se forme une poudre blanche d'oxyde d'aluminium ou alumine $\text{Al}_2\text{O}_3_{(s)}$.

Zinc Combustion vive de la poudre de zinc dans l'air. Formation d'une fumée blanche d'oxyde de zinc $\text{ZnO}_{(s)}$.

Cuivre On observe une flamme verte et il se forme une poudre noire : c'est de l'oxyde cuivrique $\text{CuO}_{(s)}$.

D'après http://www.college-podensac.fr/IMG/pdf/Chapitre_8-combustion.pdf

l. Écrire les équations des oxydations dans chaque cas.

Exercices pour la séance n° 22

21.1 N° 2 p. 60 – Vrai-faux

21.2 N° 3 p. 60 – QCM

21.3 N° 4 p. 60 – QROC

21.4 N° 2 p. 134 – Vrai-faux

21.5 N° 3 p. 134 – QCM

21.6 N° 4 p. 134 – QCM

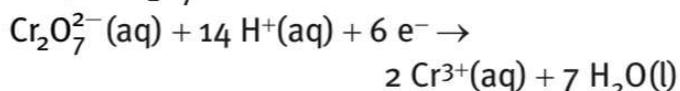
21.7 N° 5 p. 134 – QROC

Correction des exercices

17.1 N° 6 p. 32 – Ions dichromate

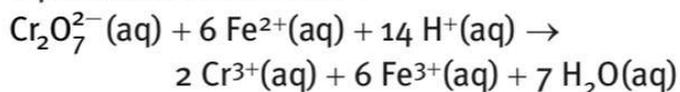
1. Écriture des demi-équations :

Couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:



Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$

Équation de la réaction :



2. L'acide sulfurique apporte les ions H^+ nécessaires à la transformation (voir équation ci-dessus).

3. La réduction des ions dichromate conduit à la formation des ions Cr^{3+} qui précipitent ensuite en présence d'ions hydroxyde. Leur élimination est donc facilitée.

4. Le précipité peut être éliminé par décantation, puis filtration.

17.2 N° 9 p. 33 – DDT

1. La molécule de DDT comporte des cycles aromatiques et du chlore. Elle possède la structure chimique des POP.

2. Le DDT est une molécule faiblement polaire, constituée essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène, qui n'est pas soluble dans l'eau, solvant polaire. En revanche, il est soluble dans les graisses, constituées de molécules faiblement polaires, composées essentiellement de carbone et d'hydrogène.

3. Le DDT s'accumule dans les graisses des tissus vivants et est un polluant organique persistant qui résiste aux traitements physico-chimiques.

17.3 N° 9 p. 47 – TAC d'une eau

1. Préparer la burette avec la solution d'acide chlorhydrique.

Prélever 50,0 mL de l'eau à analyser à l'aide d'une pipette jaugée et les introduire dans un bécher de 150 mL. Plonger les électrodes pH-métriques reliées au pH-mètre dans la solution. Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphtaléine et de vert de bromocrésol.

Relever les valeurs de pH en fonction du volume de la solution d'acide chlorhydrique versé.

2. Les coordonnées du point à l'équivalence sont déterminées par la méthode des tangentes parallèles : $\text{pH} = 4,8$ et $V_{\text{éq}} = 14,5$ mL.

3. Le pH à l'équivalence est dans la zone de virage du vert de bromocrésol (voir à la fin du manuel). Cet indicateur coloré est donc adapté à la détermination du TAC.

4. Pour le dosage de 50,0 mL de cette eau, le volume à l'équivalence est 14,5 mL. Le TAC de cette eau est donc 29 mL.

17.4 N° 10 p. 47 – TA d'une eau

1. La mesure n° 4 est éliminée. La valeur moyenne est : $\text{TA} = 17,41$ mL.

2. Au niveau de confiance de 95 %, $\Delta\text{TA} = \frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$.

On calcule $\sigma = 0,13$ mL et $\Delta\text{TA} = 0,13$ mL. L'incertitude s'exprime avec un seul chiffre significatif. Ici $\Delta\text{TA} = 0,1$ mL.

3. L'incertitude impose le nombre de chiffres significatifs. $\text{TA} = 17,4 \pm 0,1$ mL.