Oxydation par voie sèche

1. Présentation

1.1 Exemple : combustion du sodium

Du sodium, chauffé, brûle dans le dioxygène sec avec une flamme jaune. Il se forme une poudre blanche, de l'oxyde de sodium Na_20, solide à structure ionique, constitué d'ions sodium Na^+ et d'ions oxygène O^{2-}. On peut donc écrire :

$$4\left\{Na \rightarrow Na^+ + e^-\right\}$$

$$\frac{O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}}{4Na + O_2 \rightarrow 2\left(2Na^+ + O^{2-}\right)}$$

La demi-équation indique l'oxydation du sodium, et la deuxième la réduction du dioxygène : il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, qui s'effectue en absence d'eau, donc par **voie sèche**.

1.2 Généralisation

- Le dioxygène oxyde de nombreux métaux, suivant des réactions analogues à celle que nous venons d'écrire. Pour cette raison, on appelle : **oxydation, la combustion d'un corps dans le dioxygène**.

- Le carbone brûle aussi dans le dioxygène, suivant l'équation bilan :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

  Cependant, le dioxyde de carbone ou gaz carbonique, composé moléculaire, ne permet pas d'interpréter cette réaction par un transfert d'électrons. Par comparaison avec la combustion du sodium, nous dirons qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, dans laquelle le carbone, qui prend l'oxygène, est le réducteur, et le dioxygène l'oxydant :

Réducteur : corps qui prend de l'oxygène
Oxydant : corps qui donne de l'oxygène

1.3 Application à la sidérurgie

Les minerais de fer sont surtout constitués d'oxydes. Dans le haut-fourneau, à température élevée, le monoxyde de carbone CO réagit sur l'oxyde ferreux FeO selon la réaction :

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Le monoxyde de carbone qui prend l'oxygène de l'oxyde ferreux est un réducteur : il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction par voie sèche, au cours de laquelle **l'oxyde ferreux est réduit par le monoxyde de carbone**.

 ©Claude Divoux, 1999

2. Corrosion des métaux

2.1 Définition

Les pierres et les métaux sont altérés par le milieu qui les entoure.
L'ensemble des actions physico-chimiques qui produit la détérioration de ces matériaux porte le nom de **corrosion**.
Il s'agit d'un problème économique très important : la corrosion impose la réfection des façades des monuments historiques, la réparation des coques de navires, le remplacement des conduites enterrées, etc...

2.2 Remarques

Les métaux ne résistent pas de la même façon à la corrosion :
• Les métaux "nobles" (or, platine) y sont pratiquement insensibles.
• Certains métaux (aluminium, zinc...) sont protégés par une mince couche d'oxyde imperméable à la plupart des agents extérieurs, car ces métaux ne s'oxydent qu'en surface.
• Sous l'action de l'air humide, le fer **rouille**. Cette réaction forme une couche poreuse, qui ne protège donc pas le métal : l'attaque continue en profondeur, jusqu'à la destruction totale de la pièce.

2.3 Causes de la corrosion

2.3.1 Corrosion chimique

Elle est due à l'action directe des liquides et des gaz sur les parois du récipient qui les contient. Le stockage et le transport des produits "agressifs" nécessitent l'utilisation de matériaux spéciaux (verre, matières plastiques, aciers inoxydables...) qui évitent ce type de corrosion.

2.3.2 Corrosion électrochimique

La vapeur d'eau, contenue dans l'atmosphère, se condense à la surface froide des métaux. Les gaz et les poussières, véhiculés par l'air, se dissolvent dans cette eau : le métal se recouvre d'une solution ionique.
S'il existe deux couples oxydoréducteurs différents, il y aura formation d'une **pile électrochimique**, avec dissolution, à la borne négative, du métal le plus réducteur (voir cours de Première: oxydoréduction en solution aqueuse).
Ce type de corrosion s'applique en particulier au fer et à ses alliages, qui sont des matériaux de construction très importants et très utilisés.
Il suffit d'une petite impureté (ou **inclusion**) à la surface pour que l'attaque commence.
Premier exemple :
L'inclusion est constituée d'un métal moins réducteur que le fer, comme le cuivre. Nous avons en présence les couples Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe ; le fer, plus réducteur, est oxydé :

$$\begin{array}{rcl} Fe & \rightarrow & Fe^{2+} + 2e^- \\ \hline Cu^{2+} + 2e^- & \rightarrow & Cu \\ \hline Fe + Cu^{2+} & \rightarrow & Fe^{2+} + Cu \end{array}$$

Il y a dissolution du fer à la surface de contact, donc corrosion.

Deuxième exemple :
L'inclusion est constituée d'un métal plus réducteur que le fer, comme le zinc.
Couples oxydoréducteurs : Fe^{2+}/Fe et Zn^{2+}/Zn ; le zinc, plus réducteur, est oxydé :

 ©Claude Divoux, 1999

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$$
$$Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+}$$

Le fer est protégé à la surface de contact, donc pas de corrosion.

3. Protection contre la corrosion

A chaque type de corrosion, il faut trouver la solution la plus simple et la plus économique. Citons quelques méthodes.

3.1 Aciers spéciaux et aciers inoxydables

Par addition de chrome, de nickel, de titane, de molybdène, etc..., on obtient des produits présentant une bonne résistance à la corrosion, mais hélas assez coûteux.

3.2 Modification chimique de la surface à protéger

On plonge la pièce dans un bain, de façon à former une pellicule imperméable, c'est :
- la passivation par l'acide nitrique ;
- la parkérisation par l'acide phosphorique (pour les carrosseries d'automobiles).

Définition de parkérisation : procédé de protection des pièces métalliques par phosphatation superficielle de l'acier, destinée à ralentir le processus de corrosion.

3.3 Recouvrement de la surface à protéger

On utilise des peintures, des vernis, des laques, des résines, des matières plastiques, de l'émail, pour isoler la surface métallique de l'atmosphère oxydante.

3.4 Immersion de la pièce dans un métal fondu

La pièce à protéger est plongée dans un métal liquide, plus réducteur que le fer, qui recouvre la surface. Il se forme une pile électrochimique, qui entraîne la dissolution de ce métal (voir le deuxième exemple du paragraphe 2.3.2). On utilise soit du zinc (fer galvanisé) ou de l'étain (fer blanc).

Remarque :
Avec du cuivre, métal moins réducteur que le fer, la protection n'est pas efficace (voir le premier exemple du paragraphe 2.3.2).

3.5 Recouvrement électrolytique

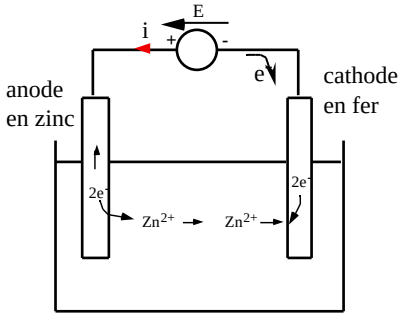
Le dépôt protecteur de métal peut aussi être obtenu par une électrolyse, dite à **anode soluble**.

Exemple : le zincage ;
à l'anode : oxydation du zinc
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

à la cathode : réduction de Zn2+

$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$

Ce zinc se dépose sur la pièce à protéger.

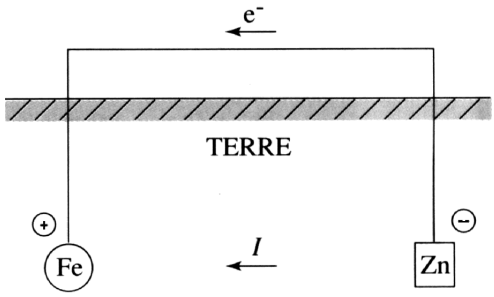


3.6 Protection cathodique

On réalise une pile électrochimique, dans laquelle la cathode est la pièce en fer à protéger, et dont l'anode (en zinc, en aluminium...) sera sacrifiée.

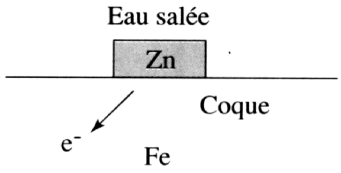
Premier exemple : protection d'une canalisation enterrée (ou d'un rail, d'un pylône...)

L'anode, qui se dissout, protège le fer.



Deuxième exemple : protection d'une coque de navire.

Le zinc est oxydé, comme dans le deuxième exemple du paragraphe 2.3.2.



3.7 Conclusion

Suivant le mode de corrosion à combattre et les contraintes économiques, on choisit le mode de protection le mieux adapté.

 ©Claude Divoux, 1999