

2. CORROSION (6)

2.1. VITESSE D'ATTAQUE DE METAUX PAR LES ACIDES ET LES BASES

■ EXPERIENCES 5.2/1

Cinétique de l'attaque des métaux par un acide (7)

Produits et matériel

- solution d'acide chlorhydrique de bonne pureté environ $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$; solution de sulfate de cuivre 1 mol.l^{-1} .
- lame de plomb ; aiguilles de zinc ; clous de fer ; fil ou électrode de platine.
- verres à pied ou boîtes de Pétri.
- pinces crocodiles et fil électrique ; rétroprojecteur.

Mode opératoire

Introduire une aiguille de zinc dans l'acide chlorhydrique placé dans un verre à pied. Quelques bulles d'oxygène apparaissent à la surface du métal. Tremper dans la même solution le clou de fer sans que les métaux entrent en contact ; on observe un faible dégagement gazeux à la surface du fer. Relier les deux métaux par un fil conducteur (cf. figure E5.11) ou établir un contact direct dans la solution. Un dégagement gazeux abondant apparaît sur le clou de fer, cependant que cesse la formation d'hydrogène à la surface du zinc.

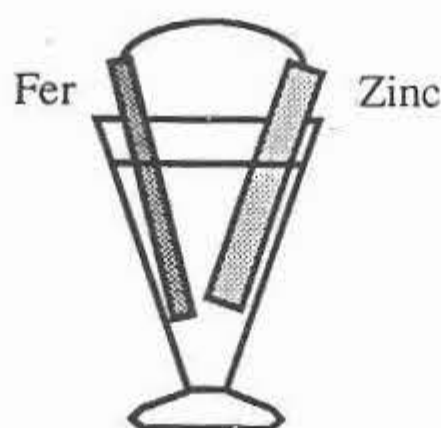


Figure E5.11

Une expérience analogue peut être conduite à l'aide de fer et de platine. Lorsque les métaux ne sont pas en contact, un peu d'hydrogène se dégage sur le fer et le platine n'est le siège d'aucune réaction. Lorsque le contact est établi, le dégagement gazeux est plus important et il se produit à la surface du platine. Le phénomène est analogue lorsqu'un fil de cuivre, convenablement dégainé, est placé au contact de zinc.

Dans le cas où l'on emploie du plomb et du platine, on n'observe pas de dégagement tant que les métaux ne sont pas en contact. Lorsque le contact est établi, on observe la formation d'hydrogène à la surface du platine.

Ces diverses expériences peuvent être adaptées pour projection devant une classe : placer les métaux et la solution chlorhydrique dans des boîtes de Pétri sur un rétroprojecteur. Tenir les fils ou pièces métalliques horizontalement et mettre au point sur le dégagement gazeux.

■ EXPERIENCE 5.2/2

Corrosion de l'aluminium (8)

Produits et matériel

- acide chlorhydrique 3 à 4 mol.l^{-1} ; soude concentrée (10 mol.l^{-1}) ; chlorure mercurique dilué.
- plaques d'aluminium ; papier de verre ou toile émeri.

Mode opératoire

Tremper une plaque d'aluminium non décapée dans la solution chlorhydrique. L'attaque est très lente. Décaper la lame à l'aide de papier de verre puis la plonger dans l'acide : on observe une attaque un peu moins faible.

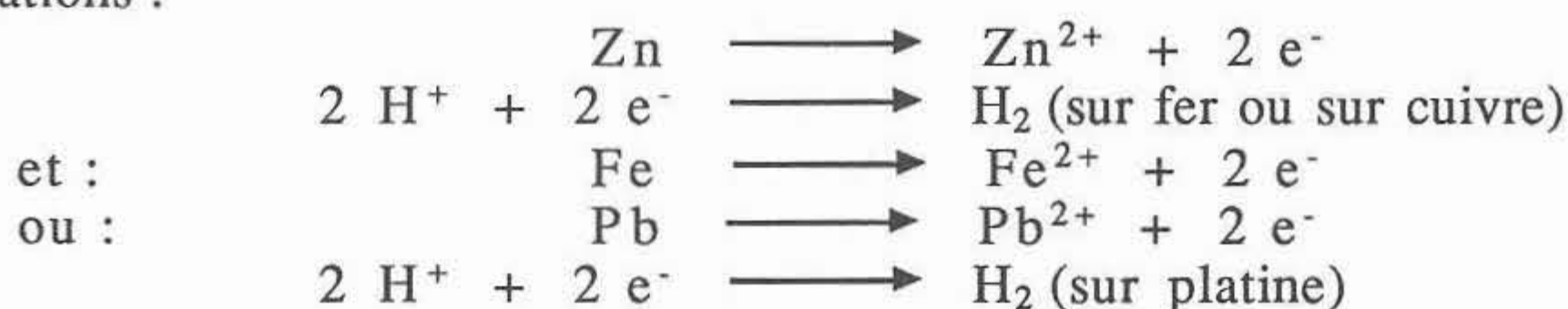
Tremper une plaque d'aluminium dans la soude. Observer l'abondant dégagement gazeux.

Tremper quelques secondes une lame d'aluminium dans la solution de chlorure mercurique. Rincer. Plonger la lame dans un bécher d'eau chaude : l'aluminium est attaqué par l'eau au dessous du niveau où l'aluminium a été trempé dans la solution mercurique. Dégagement de bulles de dihydrogène, qui se forment lentement à la surface de l'aluminium.

La lame abandonnée immobile à l'air humide — fichée sur un bouchon par exemple — au lieu d'être trempée dans l'eau, donne naissance à des arborescences d'alumine hydratée.

DISCUSSION

Les potentiels normaux des couples cation métallique / métal sont : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,14 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$, $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$. Thermodynamiquement, on prévoit que les métaux plomb, fer et zinc peuvent être attaqués en milieu acide ; cependant, la cinétique de réduction des protons en dihydrogène est lente sur les trois métaux. Les couples de métaux ont été choisis de telle sorte que la surtension de dégagement de dihydrogène soit plus élevée sur le métal le plus réducteur. Ainsi, ce dernier est oxydé et le dihydrogène se dégage sur le métal où la surtension de dégagement de dihydrogène est la plus faible, selon les équations :



Les expériences peuvent être interprétées au moyen des courbes intensité-potentiel représentées sur la figure E5.12, grâce à l'examen des positions relatives des courbes anodiques d'oxydation des métaux et des courbes cathodiques correspondant à la réduction de l'eau sur les différents métaux.

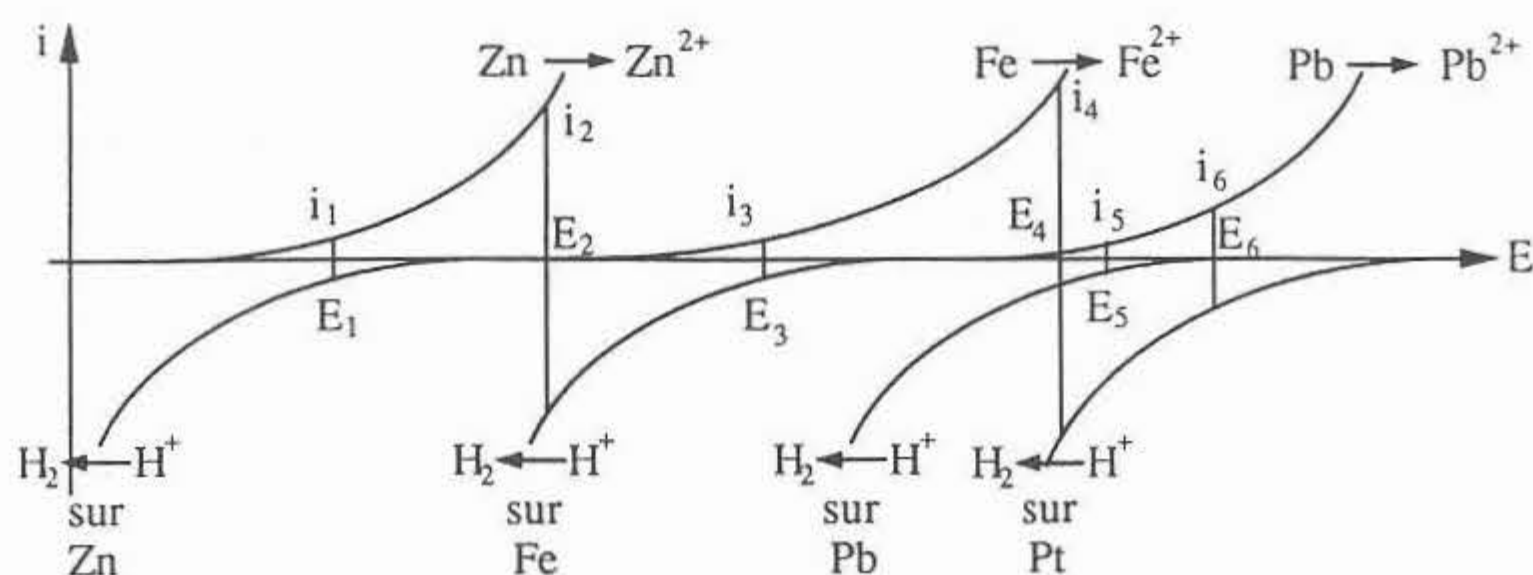


Figure E5.12

Ainsi, le zinc abandonné dans la solution prend le potentiel de corrosion E_1 et la vitesse d'attaque est proportionnelle à i_1 ; de même, le fer abandonné dans la solution est au potentiel mixte E_3 et le métal est corrodé avec une vitesse proportionnelle à i_3 ; lorsque les deux métaux sont court-circuités, ils prennent un même potentiel, E_2 : le zinc est attaqué avec une vitesse proportionnelle à i_2 et le dégagement de dihydrogène a bien lieu sur le fer.

De la même façon, on peut rendre compte des deux autres expériences proposées : le potentiel du fer passera de E_3 à E_4 et le potentiel du plomb de E_5 à E_6 par

court-circuit avec le platine, l'intensité de corrosion augmentant respectivement de i_3 à i_4 et de i_5 à i_6 .

■ Remarque : Les expériences E5.2/1 et E5.2/2 doivent être conduites avec des réactifs de bonne pureté, pour que les résultats soient concluants.

L'aluminium qui n'a pas été décapé est protégé par une couche d'alumine qui recouvre le métal et qui n'est pas très rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sur la figure E5.13 sont représentées les courbes intensité-potentiel relatives au comportement de l'aluminium. Lorsque le métal est décapé, il est attaqué par l'acide chlorhydrique : l'aluminium prend le potentiel E_1 et la vitesse de corrosion en milieu acide est proportionnelle à i_1 . L'équation de la réaction est :

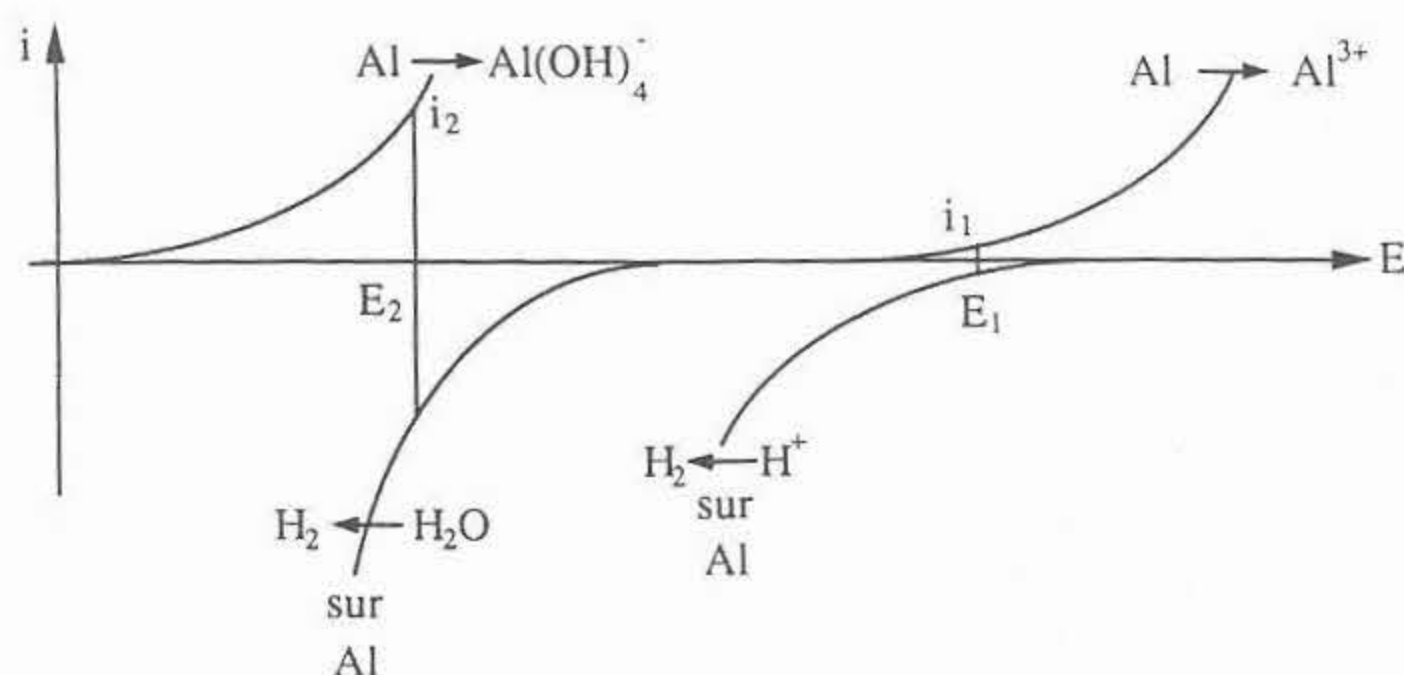


Figure E5.13

En milieu basique, les potentiels thermodynamiques des couples mis en jeu sont tous deux abaissés (cf chapitre 2, § 1) et le potentiel pris par le métal est E_2 ; d'autre part, les pentes des courbes intensité-potentiel sont plus importantes et l'intensité de corrosion i_2 est supérieure à i_1 . L'équation de la réaction est :



L'expérience de corrosion dans l'eau, après immersion de la couche d'alumine dans le chlorure mercurique, correspond à la destruction de la couche d'alumine par les ions mercuriques, réduits à l'état de mercure. L'aluminium, n'étant plus protégé, réagit au simple contact avec l'eau. L'eau chaude permet de rendre rapidement visible le phénomène. La variante à l'air met en évidence la formation lente d'ions aluminium(III) sous forme d'alumine hydratée, provenant de l'attaque de l'aluminium par la vapeur d'eau et par l'oxygène de l'air ambiant. Il faut laisser la lame immobile, de préférence sous cloche, pour avoir l'effet le plus spectaculaire.

2.2. MECANISME DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

■ EXPERIENCE 5.2/3

Rôle des impuretés

Produits et matériel

– solution de sulfate de cuivre(II) 1 mol.l^{-1} ; acide sulfurique environ 2 mol.l^{-1} ; acide chlorhydrique environ 2 mol.l^{-1} .

– zinc pur en grenaille ou en aiguille.

– boîte de Pétri ; éventuellement lampe de projection ou rétroprojecteur.

Mode opératoire

Placer une aiguille de zinc dans la boîte de Pétri, recouvrir d'acide sulfurique.

Pas d'attaque. Ajouter quelques gouttes de la solution cuivrique ; le dégagement d'hydrogène se déclenche.

Avec de l'acide chlorhydrique de même concentration, il y a d'abord un dégagement gazeux faible, puis une augmentation importante du dégagement lors de l'addition de cuivre(II).

■ EXPERIENCE 5.2/4

Zones d'écrouissage

Produits et matériel

- solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% ; solution éthanolique de phénolphthaléine à 1% ; solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1%.
- clous en fer ; agar-agar.
- boîtes de Pétri (6 à 8 cm de diamètre).

Mode opératoire

On nettoie deux clous, comme indiqué au chapitre 1, § E1.1. L'un des clous est placé au fond d'une boîte de Pétri. L'autre clou est tordu plusieurs fois au même endroit, puis déposé au fond d'une boîte de Pétri.

On prépare par ailleurs un gel d'agar-agar de la façon suivante : on porte à ébullition 100 cm³ de la solution de chlorure de sodium et on ajoute 3 g d'agar-agar en poursuivant l'ébullition pendant une dizaine de minutes, sous agitation vigoureuse. Puis on ajoute 1 cm³ de la solution de phénolphthaléine et 2 cm³ de la solution de ferricyanure.

Laisser refroidir. Quand le gel commence à prendre, verser le mélange dans les boîtes de Pétri de façon à ce que chaque clou soit entièrement recouvert (utiliser le gel restant pour les expériences E5.2/6, E5.2/10 et E5.2/11). Après refroidissement, chaque clou est ainsi enfermé dans un gel et l'ensemble est aisément manipulable. Après quelques heures (expériences à préparer la veille du jour de la démonstration), on observe :

a) une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou et, pour le clou qui a été tordu, aux endroits où il a été tordu et où les pinces ont été placées pour le tordre.

b) une coloration rose le long des autres parties du clou.

L'expérience est présentable pendant plusieurs jours car la diffusion dans le gel est relativement lente (cf. figure E5.14).

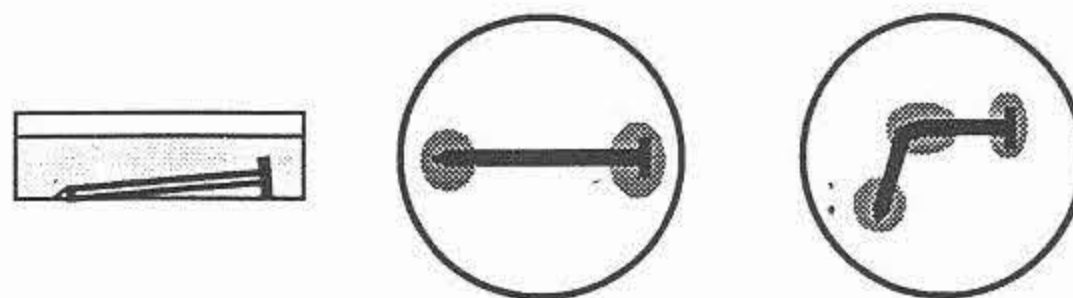


Figure E5.14

■ EXPERIENCE 5.2/5

Aération différentielle

Produits et matériel

- solution de ferricyanure de potassium environ 0,5 mol.l⁻¹ ; solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% ; solution éthanolique de phénolphthaléine à 1%.
- tube en U séparé en deux compartiments par un verre fritté ou par un tampon de laine de verre.

- bouteille d'azote ; bouteille d'oxygène et manomètres détendeurs.
- milliampèremètre et fils.

Mode opératoire

Le tube en U est séparé en deux compartiments pour éviter les mouvements de convection du liquide. Dans le compartiment 1 (cf. figure E5.15), on introduit quelques gouttes de ferricyanure de potassium et on fait barboter un courant d'azote afin de désoxygéner la solution. Dans le compartiment 2, on ajoute de la phénolphtaléïne et on fait barboter de l'oxygène. Après une dizaine de minutes, on arrête les barbotages de gaz et l'on introduit dans chaque compartiment un gros clou de fer, les deux clous étant reliés aux bornes d'un milliampèremètre. On constate que le circuit est parcouru par un courant i de l'ordre de quelques centaines de microampère dont le sens montre que le pôle + de la pile est l'électrode 2 et le pôle - l'électrode 1. Après quelques minutes, on peut observer l'apparition d'une coloration bleue dans le compartiment 1 et celle d'une coloration rose dans le compartiment 2.

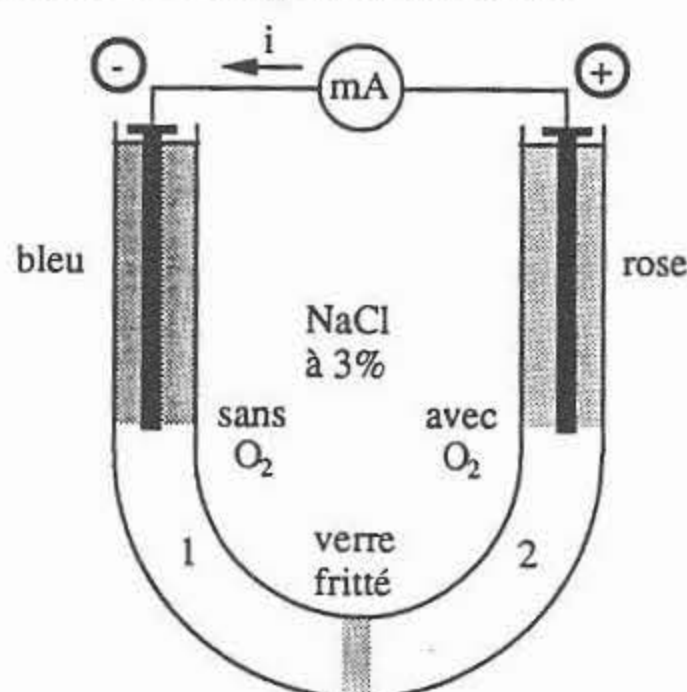


Figure E5.15

■ EXPERIENCE 5.2/6

Aération différentielle

Produits et matériel

- tube à essai.
- pour le reste, identique à ceux de l'expérience 5.2/4.

Mode opératoire

Verser dans le tube le mélange à base d'agar-agar dont la préparation est indiquée ci-dessus (expérience 5.2/4). Introduire ensuite un clou de fer assez long pour que son extrémité supérieure reste à l'air. Maintenir le clou immobile jusqu'à la prise du gel. Après quelques heures, on observe une coloration bleue autour de la partie profonde du clou et une coloration rose autour de celle située près de la surface du gel (cf. figure E5.16).

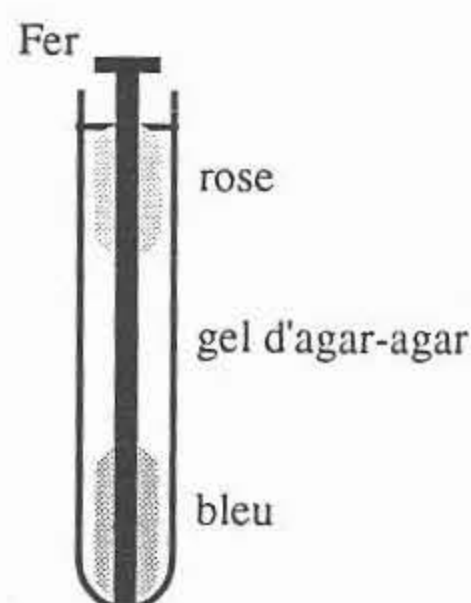


Figure E5.16

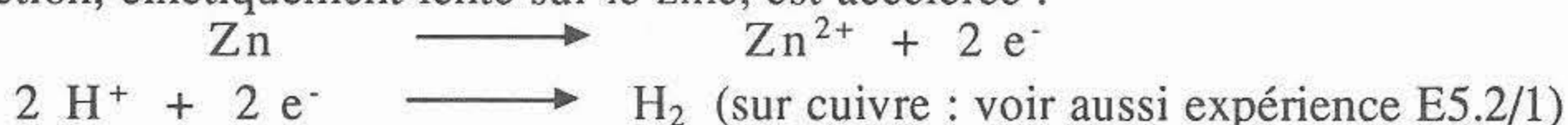
Variante : la cocarde tricolore :

Il n'est pas exclu, peu après le bicentenaire de la révolution française de succomber à la tentation cocardière. Cette variante en est un moyen. Sur une plaque de fer de 5 x 5 cm environ, correctement décapée, verser le gel d'agar-agar, préparé dans l'expérience E5.2/4, de manière à obtenir un disque de quelques centimètres de diamètre. Laisser refroidir sans bouger. Après quelques heures, observer la coloration bleue au centre du disque et la coloration rouge à la périphérie. Jouer la Marseillaise.

□ DISCUSSION

Rôle des impuretés

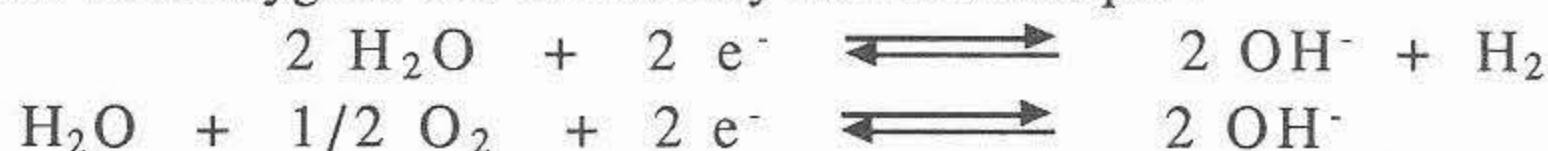
Lors de l'addition de cation cuivrique, il y a dépôt de cuivre à la surface du zinc. Or la surtension de dégagement de dihydrogène est plus faible sur le cuivre et la réaction, cinétiquement lente sur le zinc, est accélérée :



Cette réaction illustre le rôle des impuretés à la surface d'un métal vis-à-vis de sa résistance à la corrosion ; l'expérience nécessite évidemment l'emploi de zinc de bonne pureté.

Zones d'écrouissage

La phénolphtaléine permet de visualiser les zones où se produit la réduction de l'eau ou celle de dioxygène car le milieu y devient basique :

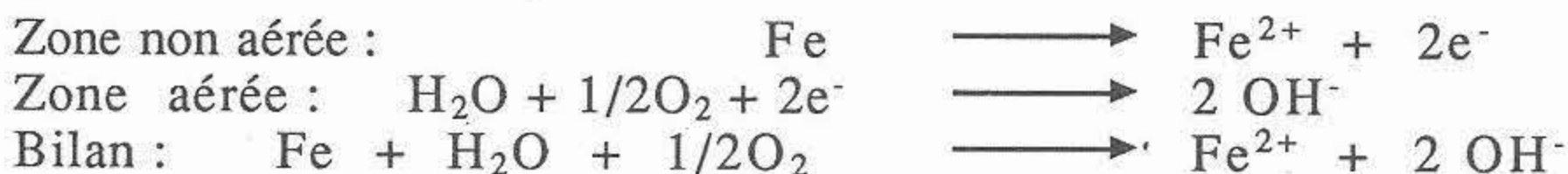


Le ferricyanure de potassium est un indicateur de présence d'ion fer(II) résultant de l'oxydation du fer. L'ion fer(II) donne en effet une coloration dite « bleu de Prusse » en présence d'ion hexacyanoferrate(III) (cf. expérience 3.5/1).

Ces indicateurs permettent de montrer que sur une pièce de fer les zones d'écrouissage important se comportent en anodes avec oxydation du fer à l'état de fer(II) et que les autres zones agissent en cathode avec réduction de l'eau et du dioxygène dissous et apparition d'un milieu basique.

Aération différentielle

Les mêmes indicateurs permettent également la mise en évidence du phénomène d'aération différentielle : lorsque du fer est dans un milieu où existe un gradient de concentration en dioxygène, la corrosion se produit dans les zones les moins oxygénées (cf. chapitre 5, § 2.1.2). Dans l'expérience 5.2/5, l'attaque a lieu dans le compartiment 1, dans l'expérience 5.2/6, l'attaque a lieu au fond du tube à essai et au centre du disque. Les réactions sont les suivantes :



En prolongeant pendant suffisamment longtemps une expérience de corrosion en milieu aqueux, on peut mettre en évidence la formation de rouille, mélange complexe de composés du fer(III), essentiellement de l'oxyde de fer(III) hydraté. La rouille se forme aux endroits où coexistent ion fer(II), ions hydroxyde et dioxygène, ce qui entraîne l'apparition d'hydroxyde de fer(III) qui se transforme spontanément en oxyde hydraté. En général donc, et paradoxalement en apparence, la rouille se forme loin des zones d'attaque effectives du fer (cf. figure 5.10)

